

TRANSITION VITREUSE ET TRANSITION DE BLOCAGE: LES SOLIDES DÉSORDONNÉS ENTRE CHAMP MOYEN ET DIMENSION FINIE

Romain Mari

▶ **To cite this version:**

Romain Mari. TRANSITION VITREUSE ET TRANSITION DE BLOCAGE: LES SOLIDES DÉSORDONNÉS ENTRE CHAMP MOYEN ET DIMENSION FINIE. Mécanique des solides [physics.class-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. Français. NNT : . pastel-00601408

HAL Id: pastel-00601408
https://pastel.hal.science/pastel-00601408

Submitted on 17 Jun 2011

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.

UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE (Paris 6)

ÉCOLE DOCTORALE 107
PHYSIQUE DE LA REGION PARISIENNE

THÈSE DE DOCTORAT
PHYSIQUE STATISTIQUE

ROMAIN MARI

TRANSITION VITREUSE ET TRANSITION DE BLOCAGE: LES SOLIDES DÉSORDONNÉS ENTRE CHAMP MOYEN ET DIMENSION FINIE.

Thèse dirigée par Jorge KURCHAN

Soutenue le 14 juin 2011

JURY

M. Jean-Louis Barrat	Rapporteur
M. Ludovic Berthier	Rapporteur
M. Viktor Dotsenko	Examinateur
M. Sylvio Franz	Examinateur
M. Gilles Tarjus	Examinateur
M. Jorge Kurchan	Directeur de Thèse

Résumé

Cette thèse est consacrée à l'étude de la transition liquide/solide amorphe. Cette transition se retrouve dans des systèmes thermiques (par exemple dans les verres moléculaires) ou athermiques (avec entre autres les milieux granulaires), à l'équilibre thermodynamique ou hors équilibre. Nous montrons que la transition de blocage et la transition vitreuse sont deux phénomènes distincts. Nous avons pour cela construit un modèle de sphères dures sur réseau de Bethe où ces deux transitions cohabitent. Nous introduisons également un modèle de verre structural avec désordre gelé qui possède un aspect champ moyen contrôlable. Cela nous permet de suivre l'évolution de la transition vitreuse dynamique entre le champ moyen et la dimension finie. Nous montrons également que ce modèle réalise en champ moyen une approximation de la dynamique comparable, mais pas équivalente, à la théorie de couplage de modes. Enfin, nous présentons quelques remarques théoriques portant sur l'analyse des modes normaux de suspensions colloïdales près de leur transition de blocage.

Glass transition and jamming transition: disordered solids between mean-field and finite dimension.

Abstract

This thesis is devoted to the study of the transition between liquid and amorphous solid. This transition is found in both thermal systems (like molecular glasses) and athermal systems (for instance in granular matter), both in equilibrium and out of equilibrium. We show that the jamming transition and the glass transition are two different phenomena. To show this we built a model of hard spheres standing on a Bethe lattice, in which both transitions coexist. We also introduce a structural glass model with quenched disorder which exhibits a tunable mean-field behavior. This allows us to follow the dynamic glass transition between mean-field and finite dimension. We also show that this model follows in its mean-field limit an approximation of the dynamics similar, but not equivalent, to the mode-coupling approximation. Finally, we give some theoretical remarks about the analysis of normal modes of colloidal suspensions which are close to their jamming transition.

Mots-clés
Physique Statistique, Systèmes Désordonnés, Transition Vitreuse, Transition de Blocage

Keywords
Statistical Physics, Disordered Systèms, Glass Transition, Jamming Transition

THÈSE EFFECTUÉE AU

LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET MÉCANIQUE DES MILIEUX HÉTÉROGÈNES (PMMH)
UMR CNRS 7636

École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris (ESPCI)

10, rue Vauquelin
75231 Paris Cedex 05



TABLE DES MATIÈRES

Table des matières **9**

Introduction **13**

1 La transition vitreuse **15**
1.1 Le problème de la transition vitreuse 16
1.1.1 Verres forts, verres fragiles 16
1.1.2 Deux échelles de relaxation 17
1.2 Transition dynamique : la théorie du couplage de modes... 18
1.3 ... ou transition thermodynamique : la transition de premier ordre aléatoire . . . 20
1.3.1 Entropie configurationnelle 20
1.3.2 La relation d'Adam-Gibbs 22
1.4 Des cousins intrigants : les verres de spin 23

2 Une autre approche des solides désordonnés, la transition de blocage **27**
2.1 Le diagramme de phase du blocage 27
2.2 Interactions répulsives à température et cisaillement nuls : le point J 29
2.2.1 Algorithme de Stillinger-DiMarzio-Kornegay (SDMK) 31
2.2.2 Algorithme de Lubachevsky et Stillinger (LS) 31
2.3 Isostaticité 32
2.3.1 Isostaticité et empilements amorphes 32
2.4 Physique autour du point J 33
2.4.1 Lois d'échelle proches du point J 34
2.4.2 Les modes normaux 35
2.5 Quelques remarques simples sur les sphères dures à température finie 37
2.5.1 Définition de la pression 37
2.5.2 Sur la solidité du cristal de sphères dures 37
2.5.3 Cristal et transition de blocage 38

3 Un modèle sur réseau de Bethe **41**
3.1 Modèle 41
3.1.1 Du bon usage du champ moyen 42
3.1.2 Le modèle 44
3.1.3 Paramètres thermodynamiques 45
3.1.4 Contraintes sur la connectivité et la dimension 46
3.1.5 Phase modulée, équivalence avec le problème du coloriage 48
3.2 Paysage pseudo-énergétique 50

3.2.1 Un problème de satisfaction de contraintes . . . 50
3.2.2 Paysage pseudo-énergétique et thermodynamique . . . 52
3.3 Diagramme de phase . . . 52
3.3.1 Cas simple : la solution “RS” pour $\phi < \phi_d$ . . . 54
3.3.2 Solution “1-BSR” : transitions vitreuses . . . 55
3.3.3 Equilibre et hors-équilibre, le rapport entre la transition vitreuse et la transition de blocage . . . 56
3.4 Transition de blocage . . . 59
3.4.1 Isostaticité . . . 59
3.4.2 Modes de vibration . . . 60
3.4.3 Plusieurs points J . . . 64
3.5 Conclusion . . . 66

4 Modes collectifs dans les suspensions colloïdales 67
4.1 Dispositif expérimental . . . 69
4.2 Quelques conséquences des contraintes expérimentales sur la matrice de covariance . . . 70
4.2.1 Bruit de mesure et statistique . . . 70
4.2.2 Dimension réduite . . . 73
4.3 Résultats expérimentaux . . . 75
4.3.1 Influence du bruit de mesure et de la statistique . . . 76
4.3.2 Influence de la dimensionnalité . . . 76
4.4 Conclusion . . . 76

5 Du champ moyen à la dimension finie : un modèle avec désordre gelé 79
5.1 Vers un verre structural modèle . . . 79
5.1.1 Verre structural de Kac . . . 80
5.1.2 Le modèle . . . 84
5.2 Phase liquide en champ moyen . . . 87
5.2.1 Formalisme grand-canonique et développement de Mayer . . . 87
5.2.2 Équation d’état pour le modèle champ moyen . . . 88
5.2.3 Champ moyen : formalisme canonique . . . 89
5.2.4 Structure de la phase liquide . . . 90
5.2.5 Au-delà de l’approximation annealed : transitions vitreuses . . . 91
5.3 Phase liquide proche du champ moyen . . . 96
5.3.1 Équivalence avec un modèle de Kac . . . 96
5.3.2 Le retour de l’instabilité de Kirkwood . . . 97
5.3.3 Correction à l’équation d’état du champ moyen . . . 98
5.3.4 Liquide répliqué au-delà du champ moyen . . . 99
5.4 Dynamique d’équilibre de la phase liquide en champ moyen . . . 102
5.4.1 Dynamique de Langevin et intégrale de chemin . . . 102
5.4.2 Fonction de partition dynamique . . . 104
5.4.3 Ansatz gaussien dynamique . . . 107
5.5 Phase liquide : résultats numériques . . . 108
5.5.1 Particularités des simulations dans le cas champ moyen . . . 108
5.5.2 Équation d’état . . . 110
5.5.3 Fonction de corrélation de paire . . . 110

5.6 Transition vitreuse dynamique 110
5.6.1 Existence d'une transition vitreuse dynamique 112
5.6.2 Approche de la transition 116
5.7 Densité de seuil 120
5.7.1 Structures inhérentes 121
5.7.2 Température de seuil 121
5.7.3 Résultats numériques 123
5.8 Conclusion 124
Annexe A : sur la densité maximale du modèle à déplacements aléatoires en champ moyen 125
Annexe B : liquide répliqué à l'ordre des anneaux 125
Annexe C : quelques propriétés des super-corrélateurs 128
Annexe D : dérivation de la dynamique d'équilibre avec l'ansatz gaussien 129

Articles **131**

Bibliographie **197**

Introduction

Les solides possédant un ordre à longue distance sont aujourd'hui très bien compris dans le cadre de la physique statistique. Le développement des idées fondamentales pour la description de ces systèmes remonte à la première moitié du $XX^{ème}$ siècle, avec entre autres les travaux précurseurs d'Einstein [1], Debye [2], et l'après-guerre a vu notre compréhension de ces systèmes poussée jusqu'à des phénomènes très complexes, comme par exemple la supraconductivité avec la théorie BCS [3, 4]. La manière dont un système passe de la phase amorphe, liquide ou gazeuse, de haute température (ou basse densité) à une phase solide ordonnée à basse température (ou haute densité) est aussi bien connue, que ce soit par une transition de phase du premier ordre, avec là aussi des travaux remontant à la première moitié du siècle dernier (entre autres Lindemann [5], Kirkwood et Monroe [6]), ou par une transition du second ordre (avec l'exemple classique du modèle d'Ising en dimension deux [7]).

La situation est tout autre dans le cas des solides désordonnés, pour lesquels une théorie cohérente est encore manquante, à cause justement de l'absence d'ordre au niveau microscopique. Pourtant, les solides amorphes représentent une classe immense de matériaux. Certains sont athermaux, comme les tas de sable, les poudres, les mousses, certaines émulsions ; d'autres sont soumis à l'agitation thermique, comme les verres moléculaires, de nombreux plastiques, les systèmes magnétiques frustrés ou avec du désordre gelé, etc. D'un point de vue théorique, la difficulté vient, donc, de l'absence apparente d'ordre à longue portée. Si l'on comprend ponctuellement certains phénomènes liés au désordre (par exemple la localisation d'Anderson [8]), de nombreux autres restent mystérieux, comme le pic de bosons dans la densité d'états des verres moléculaires par exemple. La situation est aussi confuse en ce qui concerne la transition vers l'état solide amorphe. L'étude des solides désordonnés s'est partagée jusqu'à très récemment en deux domaines distincts, les systèmes avec température d'un côté, et les systèmes athermaux de l'autre.

Dans le premier cas, qui est essentiellement celui des verres, magnétiques ou structuraux, la physique statistique semble être un cadre idéal pour construire une théorie satisfaisante. Après quelques travaux précurseurs et fondamentaux pour notre compréhension actuelle de la transition vitreuse (Kauzmann [9], Adam, Gibbs et DiMarzio [10, 11]), les premières approches théoriques modernes, comme souvent en physique statistique, se sont concentrées sur l'établissement d'une théorie de champ moyen de la transition vitreuse. Cette démarche, a priori bien plus accessible que le traitement complet du problème, a déjà rencontré d'importantes difficultés, dont une partie a quand même pu être résolue. Les premiers pas majeurs se sont faits dans le domaine des verres de spins, qui ont très tôt (dès les années 1970) été identifiés comme étant des modèles "jouets" pour la transition vitreuse. Les travaux (entre autres) de Derrida [12] et Parisi [13, 14] ont permis d'explorer la thermodynamique de ces systèmes en champ moyen.

En ce qui concerne la dynamique près de la transition vitreuse, les premiers résultats importants concernent une approximation à la dynamique des liquides qui a pour nom la théorie

de couplage de modes. Cette approche, elle aussi de type champ moyen [1], a été une percée encourageante car elle a permis de décrire qualitativement de nombreux points de la transition, même si certains échecs ternissent ce tableau.

Ces avancées ont finalement conduit Kirkpatrick, Thirumalai et Wolynes à proposer un cadre champ moyen pour la transition vitreuse structurale [15–19], avec une composante thermodynamique et une composante dynamique, qui porte le nom de théorie de la transition de premier ordre aléatoire.

Après plusieurs années d'effort pour offrir un cadre mathématique à ce scénario pour les verres structuraux [20–22], il a pu être dérivé concrètement pour quelques systèmes modèles (voir par exemple [23–26]). Cependant, la seconde étape d'un programme de compréhension de la transition vitreuse, qui serait une extension de la théorie au-delà du champ moyen, reste encore aujourd'hui très peu avancée, et fait face à des difficultés conceptuelles et techniques énormes. L'existence même d'une transition en dimension finie n'est toujours pas claire.

Du côté des systèmes athermaux, les principaux concepts qui apparaissent dans la littérature proviennent de l'étude d'empilements amorphes de sphères dures sans friction. Ce système modèle a été étudié principalement sous un angle géométrique, fondamentalement non champ moyen. Ces études ont permis d'introduire la notion d'empilement amorphe aléatoire [2], avec des travaux précurseurs qui remontent à l'avant-guerre, avec par exemple Westman et Huggill [27], et qui a pris une importance croissante dans la littérature avec un pic d'intense activité dans les années 1960, suivant les travaux de Rice [28] et Bernal [29]. A la fin des années 1970 et jusqu'au début des années 1990, l'activité dans ce domaine a quelque peu diminué, jusqu'à la découverte d'une propriété essentielle de ces empilements, l'isostaticité [30–32], qui est à l'origine de nombreuses autres propriétés, notamment l'excès de modes normaux à basse fréquence [33, 34].

L'intérêt pour les empilements amorphes de sphères dures a alors été relancé dans les années 2000, aidé en cela par le développement concomitant d'un nouveau cadre théorique ayant pour but de systématiser la transition entre la phase liquide de basse densité et la phase solide de haute densité, le concept de transition de blocage [33, 35]. Ce concept a même l'ambition d'englober également les systèmes avec température, bien que l'immense majorité des travaux qui s'y rattachent concernent la température nulle.

Le lien entre ces deux points de vue, l'un issu de la physique statistique, l'autre issu d'arguments géométriques, l'un de type champ moyen, l'autre de dimension finie, a longtemps été flou.

Après une présentation un peu plus détaillée (mais non exhaustive) des concepts de transition vitreuse (chapitre 1) et de transition de blocage (chapitre 2), nous tentons, dans le troisième chapitre, d'éclaircir la nature de la relation entre ces deux concepts. Le chapitre 4 présente une analyse théorique de quelques aspects liés à la technique expérimentale d'observation de suspensions colloïdales près de leur transition de blocage. Enfin dans le chapitre 5, nous proposons une nouvelle approche à la transition vitreuse dynamique en et au-delà du champ moyen.

Les travaux de cette thèse ont fait l'objet de publications dans des revues à comité de lecture. Les résultats du chapitre 3 peuvent être retrouvés dans [36], ceux du chapitre 4 dans [37] et [38], et ceux du chapitre 5 dans [39].

1. Même si la nature champ moyen, cachée derrière les approximations, n'est pas apparue tout de suite.
2. En anglais "random close packing" (RCP).

CHAPITRE 1

LA TRANSITION VITREUSE

La plupart des liquides subissent une transition de premier ordre vers un solide cristallin lorsque la température diminue sous une valeur T_m. Cette transition est aujourd'hui bien comprise et nous possédons les outils de la physique statistique d'équilibre adéquats pour la décrire en détail.

Cependant, il est possible d'éviter cette transition. Il peut y avoir deux raisons à cela. La première est que la phase cristalline n'existe tout simplement pas pour certains matériaux. La deuxième, et c'est le cas le plus courant, est qu'on se place dans un cas où la nucléation de la phase ordonnée est beaucoup plus lente que le temps typique sur lequel on observe le système. Il se trouve que le temps de nucléation présente un minimum à une température généralement pas très éloignée de la température de cristallisation, et augmente ensuite sensiblement pour des températures plus basses [1], pour lesquelles la cristallisation est donc inhibée. Autrement dit, si l'on refroidit suffisamment rapidement un matériaux sous T_m, on peut éviter la formation du cristal.

Dans les deux cas, on peut diminuer la température sous T_m, tout en restant dans une phase liquide, dite liquide surfondu. De manière très générale, la viscosité de ce liquide augmente quand T diminue, jusqu'à ce que le système apparaisse solide sur les échelles de temps disponibles à l'observateur. Cet arrêt de la dynamique définit la température de transition vitreuse T_g. On choisit souvent T_g comme la température à laquelle la viscosité atteint 10^{13} Poise. La définition de T_g dépend bien sûr de la valeur de la viscosité choisie, mais l'augmentation de la viscosité en fonction de la température est dans les faits tellement rapide qu'un changement de définition n'affecte quasiment pas la valeur de T_g.

1. Pour une explication détaillée et pédagogique de ce fait, voir [40]

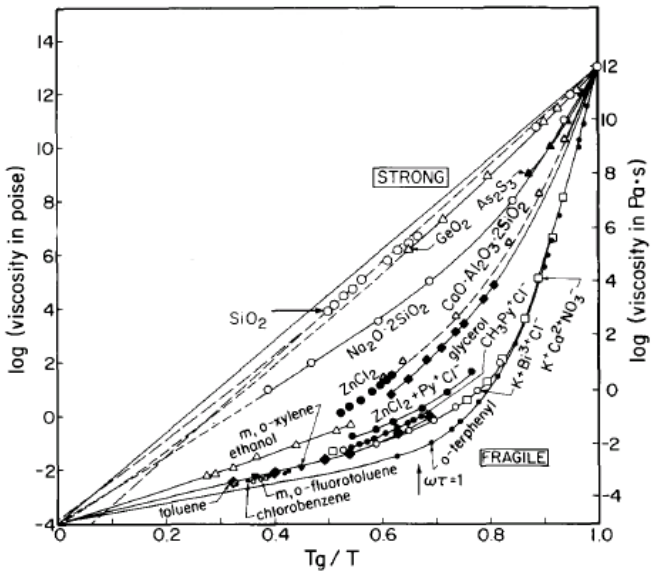


FIGURE 1.1: Diagramme d'Angell, d'après [42], qui représente le logarithme de la viscosité en fonction de T_g/T. Les verres forts (comme le verre de silice qui constitue les vitres) suivent une loi de type Arrhenius, qui est une droite sur ce diagramme, alors que les verres fragiles voient leur viscosité augmenter plus rapidement qu'une loi d'Arrhenius, avec une divergence à température finie.

1.1 Le problème de la transition vitreuse

1.1.1 Verres forts, verres fragiles

L'évolution de la viscosité des matériaux vitreux en fonction de la température peut-être représentée dans le diagramme d'Angell [41], qui est reproduit en Fig. 1.1.

Ce diagramme fait apparaître deux types de matériaux. Certains, comme le verre de silice, ont une viscosité qui suit une loi de type Arrhenius :

$$\eta(T) \sim \exp\left(-\frac{A}{T}\right) \tag{1.1}$$

où A est une valeur qui dépend du matériau considéré.

Pour ces matériaux, dits "verres forts", la divergence de la viscosité est située à température nulle, et la loi Eq. 1.1 suggère de les considérer comme des "liquides lents", qui ont des barrières d'énergie libre de hauteur d'ordre A qui deviennent de plus en plus difficiles à passer à mesure que l'énergie thermique T disponible dans le système diminue.

Mais le diagramme d'Angell révèle une deuxième classe de matériaux, les verres dits "fragiles", qui ont une viscosité qui peut être décrite par la loi (empirique) de Vogel-Fulcher-Tamman :

$$\eta(T) \sim \exp\left(-\frac{A}{T-T_0}\right) \tag{1.2}$$

avec $T_0 < T_g$. Ainsi, en extrapolant la viscosité pour $T < T_g$, on trouve une divergence en T_0. Physiquement, tout se passe comme si les barrières d'énergie libre avaient une hauteur qui diverge en T_0 comme $T/(T-T_0)$. Cette interprétation invite à considérer le système à $T < T_0$

comme étant contraint à rester dans une région limitée de l'espace des phases, séparée par des barrières infinies : le système a donc subi une transition de phase, vers un état vitreux. Cette situation est intrigante pour un physicien, car avoir des barrières qui divergent implique que la relaxation se fasse de manière collective dans le système (un événement local possède une énergie d'activation finie), avec des régions de réarrangements dont la taille diverge aussi lorsqu'on atteint la transition vitreuse.

On voit donc que si les verres forts ne présentent a priori pas d'intérêt particulier pour la physique statistique des transitions de phase, les verres fragiles eux demandent quelques éclaircissements quant à la nature de leur transition.

1.1.2 Deux échelles de relaxation

Une des caractéristiques des systèmes proches de leur transition vitreuse est l'apparition de deux échelles de temps distinctes dans la relaxation, là où il n'y en a qu'une à haute température.

Une première relaxation (dite β), locale, prend place sur des échelles de temps courtes (de l'ordre de la picoseconde pour les verres moléculaires). L'image couramment donnée à cette relaxation est celle d'une particule qui visite la "cage" formée par ces proches voisins, sans pouvoir en sortir. Comme le fait de visiter son environnement immédiat n'a aucune raison de dépendre fortement de la température, elle s'effectue sur des temps comparables à ceux de la phase liquide loin de la transition vitreuse.

Le système relaxe ensuite de manière structurale sur une échelle de temps τ_α bien plus grande, ce qui permet de restaurer l'ergodicité. C'est cette relaxation (dite α) qui fixe la viscosité du liquide (par la relation $\eta = G\tau_\alpha$, où G est le module de cisaillement dynamique à fréquence infinie), et c'est elle qui doit faire apparaître des mouvement collectifs.

On peut visualiser ces deux relaxations par le facteur de structure dynamique (temporel) $F(k,t)$, qui est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paire dynamique[2] $G(r,t)$. En introduisant la densité de particules dans le système par :

$$\rho(\mathbf{x},t) = \sum_i \delta\left(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i(t)\right) \tag{1.3}$$

la corrélation $F(k,t)$ se définit par :

$$F(k,t) = \frac{1}{N}\langle \tilde{\rho}(-\mathbf{k},0)\tilde{\rho}(\mathbf{k},t)\rangle \tag{1.4}$$

où $\tilde{\rho}(\mathbf{k},t)$ est la transformée de Fourier (spatiale) de $\rho(\mathbf{x},t)$:

$$\tilde{\rho}(\mathbf{k},t) = \int \mathrm{d}\mathbf{x} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{x}} \rho(\mathbf{x},t) = \sum_i e^{i\mathbf{k}.\mathbf{x}_i(t)} \tag{1.5}$$

$F(k,t)$ montre une simple relaxation exponentielle dans le liquide à haute température. Mais, lorsqu'on s'approche de la transition vitreuse, $F(k,t)$ développe une structure en plateau, qui fait apparaître les deux relaxations α et β. L'approche au plateau se fait sur un temps d'ordre τ_β, alors que la sortie du plateau intervient au bout d'un temps $\tau_\alpha(k)$, qui dépend du vecteur d'onde considéré, et qui est relié au temps de relaxation au niveau macroscopique par $\tau_\alpha = \tau_\alpha(0)$. La figure 1.2 (tirée de [43]) fait apparaître ce phénomène dans une simulation Monte-Carlo d'un système Lennard-Jones bidisperse.

2. $F(k,t)$ peut être obtenue expérimentalement par une méthode de diffraction de neutrons, la Spectroscopie Neutronique à Écho de Spin. Son nom vient du fait que $F(k,0)$ est le facteur de structure.

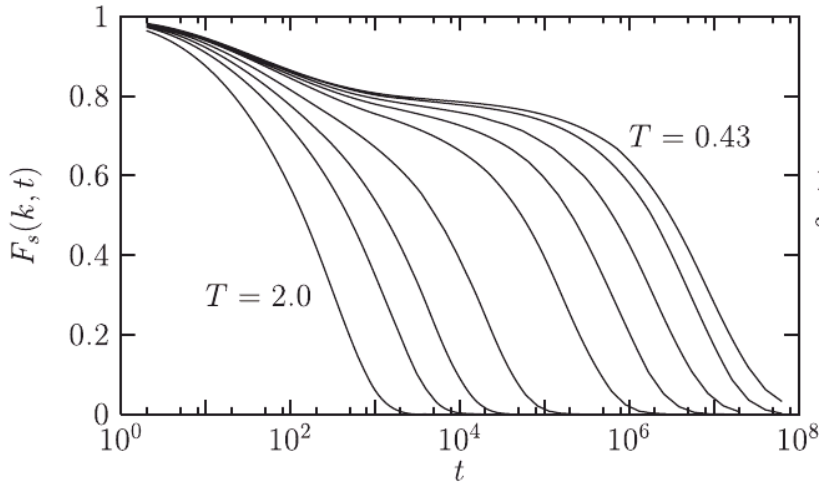


FIGURE 1.2: De [43]. Facteur de structure dynamique dans un système Lennard-Jones bidisperse avec une dynamique de type Monte-Carlo. Ici $1/k$ est de l'ordre des échelles de longueurs des potentiels Lennard-Jones. Les mouvements sondés sont donc à l'échelle microscopique. On note l'apparition d'un plateau dans la relaxation quand la température diminue. L'augmentation du temps de relaxation (qui peut être lu au point où la corrélation tombe à zéro), est très rapide, plus de quatre ordres de grandeur pour une température qui diminue d'un facteur 2.

Aux températures pour lesquelles le plateau est présent, on observe que la relaxation α peut être rééchellée par le temps de relaxation pour tomber sur une courbe maîtresse (on parle de "superposition temps température"). De manière plus quantitative, dans cette région, la corrélation peut être très bien approximée par une exponentielle étirée $F(k,t) \simeq f e^{-(t/\tau_\alpha(k))^\beta}$, où f est la valeur du plateau. Dans cette relation, de manière générale, β aussi dépend du vecteur d'onde k considéré pour la fonction de corrélation.

Bien évidemment, lorsqu'on passe sous la température de transition vitreuse T_g, la structure du système ne relaxe plus aux échelles de temps accessibles à l'expérience et le plateau semble infini.

1.2 Transition dynamique : la théorie du couplage de modes...

Plusieurs théories ont pour but d'expliquer la divergence de la viscosité des verres fragiles. Deux points de vue principaux sont apparus dans la littérature.

La première possibilité envisagée est celle d'une transition dynamique, où le liquide, qui reste la phase d'équilibre du système, voit sa dynamique frustrée quand la température diminue, au point de ne plus être ergodique en dessous de T_0. C'est l'approche de la théorie du couplage de modes, qui est présentée dans cette section.

Le second point de vue est celui d'une transition thermodynamique, où la transition vitreuse est une véritable transition de phase entre l'état liquide et un état solide amorphe thermodynamiquement dominant en dessous de T_0, l'état vitreux. Ce scénario a donné naissance à la théorie dite de la transition de premier ordre aléatoire, présentée dans la section suivante.

Le principe de la théorie du couplage de modes (TCM) est de dériver une équation auto-

consistante pour des fonctions de corrélation temporelle à deux points, à partir des équations du mouvement microscopique, moyennant une série d'approximations non contrôlées. Historiquement, la théorie du couplage de modes a été développée dans le cadre de l'étude du ralentissement critique près des transitions de second ordre [44–47].

Une des quantités les plus étudiées est la corrélation $F(k,t)$ (Eq. 1.4). La TCM permet de dériver l'équation fermée suivante pour $F(k,t)$ [48] :

$$\frac{\partial^2 F(k,t)}{\partial t^2} + \frac{k_B T}{m S(k)} k^2 F(k,t) + \int_0^t \mathrm{d}\tau K(k,t-\tau)\frac{\partial F(k,\tau)}{\partial \tau} = 0 \tag{1.6}$$

où m est la masse d'une particule, et $K(k,t)$ est une "fonction mémoire" qui couple les vecteurs d'onde par paires :

$$K(k,t) = \frac{\rho k_B T}{16\pi^3 m}\int \mathrm{d}\mathbf{k}' V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}',\mathbf{k}} F(k,t) F(|\mathbf{k}'-\mathbf{k}|,t) \tag{1.7}$$

Le vertex[3] $V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ ne dépend que du facteur de structure *statique* du liquide.

C'est l'expression Eq. 1.7 de la fonction mémoire qui est le résultat de l'approximation du couplage de modes. Cette approximation, bien qu'incontrôlée, est intéressante pour deux raisons. La première, pragmatique, est qu'elle donne une équation fermée et soluble, au moins numériquement, pour $F(k,t)$. La deuxième est que la solution de cette équation fait apparaître deux comportements différents (si la densité ρ est suffisamment grande) pour $F(k,t)$ selon la valeur de la température (qui contrôle en particulier l'intensité du terme de mémoire, via l'Eq. 1.7) : un premier comportement à haute température, liquide, pour lequel $\lim_{t\to\infty} F(k,t) = 0$, et un second lorsque T descend sous une température critique T_c, non-ergodique, pour lequel la corrélation ne s'annule pas, même pour un temps $t \to \infty$. De plus, lorsque la température s'approche de T_c par la phase liquide, $F(k,t)$ développe un plateau dont la longueur croît rapidement, pour diverger à T_c.

Bien sûr, cela ressemble beaucoup à la relaxation observée près de la transition vitreuse. De plus, la TCM prédit certaines lois d'échelle près de la transition.
Le temps de relaxation par exemple suit une divergence en loi de puissance :

$$\tau_\alpha \sim \left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^{-\gamma} \tag{1.8}$$

L'approche et le départ du plateau lors de la relaxation β est contrainte par :

$$\begin{array}{lll} F(k,t)-f & \sim t^{-a} & \text{pour l'approche au plateau} \\ F(k,t)-f & \sim -t^{b} & \text{pour le départ du plateau} \end{array} \tag{1.9}$$

Ces deux relations sont très bien vérifiées expérimentalement [49, 50]. Les exposants a, b, et γ ne sont pas indépendants mais vérifient deux relations :

$$\begin{aligned} \frac{\Gamma(1-a)^2}{\Gamma(1-2a)} &= \frac{\Gamma(1+b)^2}{\Gamma(1+2b)} \\ \gamma &= \frac{1}{2a}+\frac{1}{2b} \end{aligned} \tag{1.10}$$

3. Cette terminologie provient de l'analogie avec la théorie des champs. En considérant $F(k,t)$ comme un propagateur, $V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ peut être vu comme un vertex d'interaction.

Enfin, concernant la relaxation α, la solution de l'équation TCM prédit la superposition temps-température, et la forme de la relaxation peut être approximée par une exponentielle étirée, ce qui est pleinement compatible avec les observations.

La TCM est remarquable avant tout au niveau qualitatif. Il est très satisfaisant d'avoir une théorie partant des premiers principes qui prédit une transition vers une phase amorphe solide (non-ergodique) à une température finie, et un facteur de structure dynamique qui développe un plateau de longueur croissante lorsqu'on s'approche de la transition. Au niveau quantitatif, les prédictions concernant la relaxation β sont en bon accord avec les simulations et expériences, tout comme la forme prédite de la relaxation α.

Cependant, la TCM présente deux faiblesses importantes. Elle est d'une part incapable de prédire une température de transition T_c compatible avec T_0. Dans les faits, T_c est toujours sensiblement plus grand que T_g (et donc a fortiori que T_0) : la transition TCM arrive "trop tôt". D'autre part, la divergence du temps de relaxation n'est compatible avec une loi de puissance que sur une plage modérée de température, ni trop proche, ni trop éloignée de T_c.

Il est souvent avancé que les échecs de la TCM sont dus au fait qu'elle est intrinsèquement champ moyen, dans le sens ou elle ne prend pas en compte les effets d'activation qui deviennent importants quand on approche la transition vitreuse. Ainsi, la TCM serait valable à des distances modérées de T_g, et la transition à T_c serait évitée par l'activation.

Cependant, il reste difficile de donner une observation expérimentale indiscutable de la partie de divergence du temps de relaxation due au couplage de modes. En effet, dans les ajustements aux données expérimentales, on *choisit* T_c (car on sait que la prédiction théorique est erronée) de manière à observer une loi de puissance avec un exposant γ. Cette procédure étant très peu contraignante (on peut trouver beaucoup de couples T_c, γ compatibles avec une plage de loi de puissance [51]), il est difficile de donner une vérification expérimentale convaincante de la divergence en loi de puissance.

1.3 ... ou transition thermodynamique : la transition de premier ordre aléatoire

1.3.1 Entropie configurationnelle

La TCM décrit la transition vitreuse à partir d'ingrédients purement dynamiques. La thermodynamique ne semble pas rentrer dans ce tableau. Comment intervient-elle dans la description de la transition vitreuse ? C'est le but de la théorie dite de la "transition de premier ordre aléatoire" (TPOA).

Une première porte d'entrée dans cette théorie est de revenir à la description de la dynamique des verres en terme d'effet de cage et de relaxation structurale. Cela donne l'idée d'un système qui vibre dans un bassin d'énergie libre pour ensuite sauter dans un autre bassin, par l'intermédiaire d'un mécanisme d'activation par exemple. La phase liquide peut alors être décrite par une juxtaposition de nombreux bassins dans le paysage d'énergie libre (des structures localement privilégiées du liquide), qui sont visités sur des échelles de temps de l'ordre de τ_α.

Cela suggère une décomposition naturelle de l'entropie du liquide en une contribution due à un bassin (contribution "vibrationnelle") et une contribution due à l'entropie liée au nombre de bassins d'énergie libre [9]. Cette dernière entropie, dite entropie configurationnelle, est le logarithme du nombre de bassins ♯ :

$$S_{liquide} = S_{bassin} + k_B \ln \sharp = S_{bassin} + S_{conf} \tag{1.11}$$

Il est possible expérimentalement d'évaluer cette entropie configurationnelle en supposant que la contribution vibrationnelle est la même dans un bassin amorphe que pour le cristal [4] (la taille des cages étant sensiblement équivalente entre l'amorphe et le cristal à même densité). Dans ce cas :

$$S_{conf}(T) \simeq S_{liquide}(T) - S_{cristal}(T) \tag{1.12}$$

On peut alors procéder à une intégration thermodynamique à partir de la capacité thermique C_p (ou C_v si on travaille à volume constant) pour évaluer S_{conf} :

$$S_{conf}(T) \simeq S_{liquide}(T_m) - S_{cristal}(T_m) + \int_{T_m}^{T} \frac{\mathrm{d}t}{t} \left(C_p^{liquide}(t) - C_p^{cristal}(t) \right) \tag{1.13}$$

Expérimentalement, on ne peut procéder à cette évaluation que lorsque $T > T_g$, car à des température plus basses, le système n'a plus le temps d'effectuer sa relaxation structurale (on tombe hors équilibre) et la capacité calorifique mesurée ne prend plus en compte que la contribution vibrationnelle de l'entropie. Mais on peut au moins imaginer une expérience sur des échelles de temps (beaucoup) plus longues, qui permettrait d'abaisser la température de transition vitreuse et donc de sonder l'entropie configurationnelle à des températures plus basses. Qu'observerait-on si on était suffisamment patient pour pouvoir sonder l'entropie configurationnelle du liquide à toute température ? C'est la question que s'est posé Kauzmann, en extrapolant les courbes expérimentales $S_c(T)$ à des températures inférieures à T_g [9]. Les courbes qu'il obtient sont reproduites en figure 1.3.

Ces courbes montrent un résultat remarquable : avec une extrapolation raisonnable des données expérimentales, l'entropie configurationnelle semble s'annuler à une température finie T_K (dite température de Kauzmann) pour certains matériaux, comme l'acide lactique et le glucose.

Comme cette entropie compte le nombre de configurations accessibles au liquide, elle ne peut pas prendre des valeurs négatives, et doit donc valoir 0 pour $T < T_K$. La capacité thermique (à l'équilibre !), qui est la dérivée de l'entropie par la température, doit donc avoir une discontinuité : on a affaire à une transition de phase du second ordre, entre le liquide et un solide amorphe. Ce phénomène s'appelle la transition vitreuse thermodynamique, ou idéale.

Cette interprétation n'est cependant pas la seule possible. Kauzmann lui même a proposé que la nucléation vers la phase cristalline pourrait intervenir avant d'arriver au point ou l'entropie configurationnelle s'annule, le temps de relaxation du liquide surfondu devenant plus grand que le temps de nucléation avant T_K. Cette proposition a depuis été affinée par plusieurs travaux [52, 53]. Il reste cependant qu'il existe des systèmes (par exemple certains mélanges de sphères dures bidisperses) pour lesquels il ne semble pas y avoir de cristal, et où donc la cristallisation ne peut pas nous sauver. Une autre possibilité est simplement que l'extrapolation doit être faite avec beaucoup d'attention, et révèle que l'entropie configurationnelle ne s'annule en fait qu'à température nulle [54]. Stillinger a donné un argument, basé sur un décompte des défauts dans une structure métastable, qui tend vers la même conclusion [55]. La question

4. Ce n'est pas une supposition anodine. Dans le cas des sphères dures, cela ne peut pas être vrai, car l'entropie totale (vibrationnelle+configurationnelle) du liquide est plus faible que l'entropie du cristal, et c'est la raison pour laquelle il existe une phase cristalline.

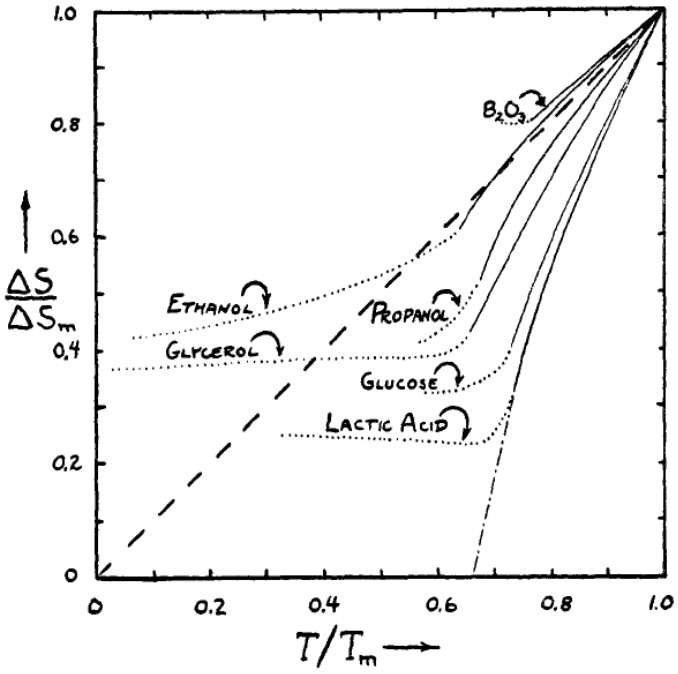


FIGURE 1.3: De [9]. La différence d'entropie entre le liquide surfondu et le cristal à même température (l'entropie configurationnelle), normalisée par la valeur à la température de fusion. Pour le glucose et l'acide lactique l'extrapolation à basse température de l'entropie configurationnelle semble s'annuler à température finie.

est cependant encore activement débattue (voir par exemple sur l'argument de Stillinger [56]). Nous prendrons ici l'hypothèse qu'il existe une transition vitreuse idéale et nous allons étudier ses conséquences.

1.3.2 La relation d'Adam-Gibbs

Le fait que la phase liquide soit une superposition d'un nombre exponentiel de minima locaux de l'énergie libre, qui sont chacun métastables sur des temps inférieurs à τ_α, ne précise pas une chose importante : est-ce qu'à chaque instant (i) le système dans son ensemble est dans une de ces structures privilégiées, et en change typiquement tous les τ_α, ou (ii) le système est divisé en sous-parties chacune dans une structure différente (état qui est appelé l'état mosaïque), de sorte que l'état du système est à tout instant une superposition d'états métastables ?

Une manière de répondre à cette question est de considérer un argument de nucléation. En effet, si le système est dans un seul état, le coût à payer en terme d'énergie libre est l'entropie configurationnelle S_{conf}. Au contraire, si le liquide présente une superposition d'états métastables, ce coût est absent, mais il doit faire face à l'énergie libre nécessaire pour créer les "parois de domaines" entre les différents sous-systèmes.

Cet argument peut être formalisé [17, 19, 57], et conduit à une longueur critique ξ, qui dépend de S_{conf} au dessus de laquelle ce système préfère être dans l'état mosaïque. La relaxation d'un système de taille supérieure à ξ est donc en fait contrôlée par les changements d'états métastables des sous-systèmes de taille ξ qui constituent l'état mosaïque. Le temps d'activation

est donné par la loi d'Arrhenius, qui va faire intervenir le volume ξ^d d'un sous système, et qu'on peut donc in fine exprimer en fonction de S_{conf}. Le résultat pour le temps de relaxation τ_α du système est alors [5] la relation dite d'Adam-Gibbs [10] :

$$\tau_\alpha \sim \exp\left(\frac{e}{TS_{conf}}\right) \tag{1.14}$$

Cette loi est bien vérifiée dans de nombreux systèmes vitreux (voir par exemple [59]).

Contrairement à la TCM, elle semble donner une interprétation correcte (qualitativement et quantitativement) à la divergence de type super-Arrhenius du temps de relaxation. De plus, les ingrédients nécessaires à la dérivation de la relation d'Adam-Gibbs ne sont pas des arguments de champ moyen [6], et incluent naturellement l'activation.

Se dessine alors un scénario intéressant, qui est connu sous le nom de théorie de la transition de premier ordre aléatoire (TPOA) [15–19, 60] qui marie la TCM avec la transition vitreuse idéale. Dans la TPOA, la divergence de la viscosité dans un système vitreux est due à un ralentissement de la dynamique du type TCM, essentiellement champ moyen, à des températures raisonnablement plus grandes que la température de transition. Puis se produit le changement de régime dû à l'activation, qui devient importante lorsque le temps de relaxation devient du même ordre que le temps d'activation. Dans ce régime, le liquide devient sensible à la structure en états métastables de l'espace des phases. Le temps de relaxation est alors dominé par le temps nécessaire à la transition entre différents états (par activation). La divergence du temps de relaxation est in fine causée par la diminution du nombre d'états accessibles au système, qui devient finalement sous-exponentiel à la température de Kauzmann T_K.

Lorsqu'on s'approche de T_K^+ on peut toujours linéariser $S_{conf} \sim (T - T_K)$. On obtient alors, par la relation d'Adam-Gibbs, une loi VFT (Eq. 1.2) pour le temps de relaxation. On obtient expérimentalement $T_0 \simeq T_K$ [61] pour de nombreux liquides, ce qui plaide fortement en faveur du scénario TPOA.

On peut se demander pourquoi cette théorie s'appelle "premier ordre", sachant que la discontinuité de la capacité thermique nous a fait dire précédemment que cette transition semble être de second ordre. En fait, elle présente une étrange nature mixte. En effet, si l'on s'arrête sur un bon paramètre d'ordre pour la transition, comme par exemple la limite à temps long de la corrélation $F(k,t)$ (Eq.1.4), on s'aperçoit que cette quantité est discontinue à la transition (car on passe d'une phase ergodique à une phase qui ne l'est pas), ce qui est un caractère typique d'une transition de premier ordre. Dans la TPOA, la transition vitreuse est donc entre le premier et le deuxième ordre...

1.4 Des cousins intrigants : les verres de spin

Un autre monde, celui des verres de spin, pourtant en apparence assez éloignés des verres structuraux, semble soutenir le scénario TPOA. Historiquement, c'est même cet aspect qui a conduit à élaborer la TPOA.

5. En fait le résultat obtenu par [17, 19] et [57] ne précise pas l'exposant exact avec lequel l'entropie configurationnelle apparaît dans cette expression, car il dépend des exposants avec lesquels intervient la longueur ξ dans les différentes étapes de l'argument, comme le coût des barrières de domaines (qui peuvent être fractales), l'énergie d'activation pour la loi d'Arrhénius, etc... L'exposant 1 présenté ici correspond à la dérivation originale de la relation d'Adam-Gibbs [10], basée sur un argument différent et peut-être moins intuitif. Des arguments sur les barrières de domaines permettent de retrouver l'exposant 1 dans le cadre de la dérivation de Bouchaud et Biroli [58].

6. ou plus exactement il complètent l'image champ moyen, car les états métastables sont eux des concepts qui proviennent de la théorie champ moyen.

Le modèle de verre de spin que nous allons détailler ici est le p-spin [7] [12, 62, 63], qui est un modèle qui fait intervenir des interactions par groupes de p spins :

$$H = - \sum_{i_1<i_2<...<i_p} J_{i_1 i_2 ... i_p} S_{i_1} S_{i_2} ... S_{i_p} \tag{1.15}$$

Les couplages $J_{i_1 i_2 ... i_p}$ sont des variables aléatoires (“désordre”) qui sont prises avec une distribution gaussienne, de variance ($\overline{\bullet}$ dénote la moyenne sur les J) :

$$\overline{J^2_{i_1 i_2 ... i_p}} = \frac{p! J_0^2}{2N^{p-1}} \tag{1.16}$$

La dépendance particulière en N de la variance permet d'avoir une limite thermodynamique bien définie, avec une énergie libre extensive. Les spins S peuvent être soit de type Ising (± 1), soit continus , avec une contrainte sphérique $\sum_i S_i^2 = N$.

Ce modèle a suscité énormément d'intérêt dans la littérature liée à la transition vitreuse pour plusieurs raisons.

Tout d'abord, ce modèle présente une transition à la Kauzmann [63]. On peut ensuite montrer que dans la phase paramagnétique, il existe une température T_d en dessous de laquelle l'énergie libre peut se décomposer en une somme de contributions d'états métastables, qui sont en nombre exponentiel, comme dans le scénario esquissé par l'équation 1.11. Il existe donc une entropie configurationnelle pour $T < T_d$, et on peut montrer qu'elle s'annule, comme l'avait suggéré Kauzmann pour des verres structuraux, à T_K.

Cette transition présente une discontinuité dans la chaleur spécifique, ce qui lui confère un aspect de transition du second ordre. Cependant, le paramètre d'ordre d'Edwards-Anderson :

$$q_{EA} = \frac{1}{N} \overline{\sum_i < S_i >^2} \tag{1.17}$$

est lui aussi discontinu à T_K, ce qui est un aspect typique d'une transition de premier ordre... Cette transition présente donc les deux aspects. Le paramètre d'ordre q_{EA} donne une idée de ce qui se passe dans le système à cette température. Au-dessus de T_K, $q_{EA} = 0$, car dans la phase paramagnétique, $< S_i >= 0$ pour n'importe quel spin. Par contre, en dessous de T_K, le q_{EA} prend une valeur finie, ce qui veut dire que les spins prennent en moyenne une orientation non-nulle. Mais un paramètre comme la magnétisation moyenne du système $m = (1/N) \sum_i < S_i >$ est aveugle à la transition (elle reste nulle des deux côtés de T_K). En dessous de T_K, le système est donc dans une phase où les spins sont “gelés”, mais, contrairement à une phase ferromagnétique, leur position moyenne est aléatoire, conduisant à une magnétisation globale nulle.

Ici l'analogie avec la transition vitreuse dans les verres structuraux est frappante : si on assimile la phase paramagnétique du p-spin à une phase liquide, on voit qu'à T_K, le système se gèle dans une phase dont la structure est la même que celle du liquide, mais avec une dynamique complètement arrêtée (comme le montre le paramètre d'Edwards-Anderson), un verre idéal.

Le p-spin est donc un modèle avec une transition vitreuse thermodynamique qui présente de fortes analogies avec la transition vitreuse structurale. Cette analogie va être poussée plus loin, en particulier sur le terrain de la dynamique, par Kirkpatrick et Thirumalai [15, 18]. C'est cette étape qui les a conduits, avec Wolynes, à développer le scénario TPOA.

7. Plus exactement sa version champ moyen, où chaque spin interagit avec tous les autres dans le système.

Kirkpatrick et Thirumalai ont remarqué que les équations régissant la dynamique de Langevin du p-spin conduisent à des équations très similaires aux équations TCM, et même identiques pour $p = 3$. La phénoménologie qui leur est associée est la même que pour la TCM, avec une transition à une température T_c entre une phase liquide ergodique et une phase non-ergodique. Le temps de relaxation proche de T_c suit une divergence en loi de puissance. De manière remarquable, ils ont constaté que cette transition dynamique n'était pas au même point que la transition thermodynamique, mais avant, au point où l'on commence à trouver un nombre exponentiel d'états métastables :

$$T_c = T_d > T_K \tag{1.18}$$

Le lien profond entre la dynamique du p-spin et la TCM a depuis été développé par Bouchaud et. al [64], qui ont montré que les équations dynamiques du p-spin correspondent pour tout p à des généralisations naturelles de la TCM, lorsque celle-ci est décrite en termes diagrammatiques.

Le p-spin représente le paradigme du modèle qui réalise le scénario TPOA en champ moyen. Il concrétise le lien entre verres de spin et verres structuraux. Il faut à ce titre noter que le type de transition vitreuse associée au p-spin (qui porte le doux nom de transition "à un pas de brisure de symétrie des répliques"[8], abrégé en $1-BSR$), qui présente en particulier une discontinuité du paramètre d'Edwards-Anderson à T_K, n'est pas celui de tous les verres de spin. Par exemple, le modèle de Sherrington et Kirkpatrick[9] [65] (qui n'est rien d'autre qu'un p-spin avec $p = 2$) qui a été beaucoup étudié assez tôt dans la littérature des verres de spin, exhibe une transition continue (au sens de q_{EA}) à T_K [13, 14]. La transition vitreuse structurale est, au-delà du p-spin, associée dans la TPOA à la "classe d'universalité" de la transition discontinue 1-BSR.

8. Ce nom a pour origine la technique utilisée pour résoudre la fonction de partition des verres de spin (la méthode des répliques), dans laquelle on doit faire un ansatz pour le paramètre d'ordre (tout comme on fait un ansatz sur la magnétisation pour un modèle ferromagnétique), qui décrit la distance entre deux répliques différentes. L'ansatz fait dans le cas du p-spin et de tout autre modèle à transition discontinue s'appelle 1-BSR, car (i) on brise la symétrie des répliques en autorisant plusieurs valeurs à ce paramètre selon le couple de répliques considéré, et (ii) on se limite à deux valeurs, donc on ne brise "qu'une fois" la symétrie. A l'inverse, l'ansatz proposé pour les transitions continues s'appelle "brisure complète de symétrie des répliques" (∞-BSR), car on laisse alors le paramètre prendre un ensemble continu de valeurs.

9. Scott, qui n'est pas le même Kirkpatrick que celui de la TPOA, qui se prénomme lui Theodore.

CHAPITRE 2

UNE AUTRE APPROCHE DES SOLIDES DÉSORDONNÉS, LA TRANSITION DE BLOCAGE

L'APPROCHE de la théorie de la transition de blocage part d'une observation très simple. Les verres ne sont pas les seuls systèmes qui, pour certaines valeurs de leurs paramètres de contrôle, présentent une phase amorphe solide (dans le sens où elle réagit élastiquement à une contrainte appliquée, au moins pour une contrainte suffisamment petite). De nombreux systèmes physiques ont un comportement similaire sur ce point : milieux granulaires, émulsions, mousses... Est-il possible de proposer un cadre conceptuel général qui permette de rationaliser le comportement de ces systèmes ? Cette question est ambitieuse au vu de la généralité des phénomènes qu'elle vise à intégrer. Contrairement aux systèmes vitreux, les milieux granulaires ou les suspensions colloïdales sont des matériaux athermiques. Il ne peuvent la plupart du temps pas être vus comme la limite de température nulle de système à l'équilibre thermodynamique, car ils sont intrinsèquement hors équilibre. Il n'est donc pas question de rassembler tous ces systèmes dans le cadre de la physique statistique d'équilibre, il faut un cadre plus général.

2.1 Le diagramme de phase du blocage

En 1998, Liu et Nagel [35] ont proposé l'idée d'un diagramme de phase schématique, représenté en figure 2.1, qui rassemblerait tous les matériaux dont l'interaction a une portée finie (c'est à dire qu'il existe une distance R au delà de laquelle le potentiel $V(r > R) = 0$). Ce diagramme comporte trois axes : inverse de la densité, température et cisaillement. Ces trois dimensions suffisent à assimiler un grand nombre de systèmes différents : les granulaires ou les mousses se situent sur le plan de température nulle, la transition vitreuse de systèmes moléculaires est habituellement étudiée dans le plan de cisaillement nul, etc...

On peut comprendre ce choix d'axe de manière intuitive. En envisageant ce qui fait qu'un solide se déstabilise, trois mécanismes élémentaires sont envisageables : une augmentation de la température, qui fournit suffisamment d'énergie au système pour passer les barrières énergétiques qui le maintiennent dans l'état solide, une diminution de la densité, qui efface ces

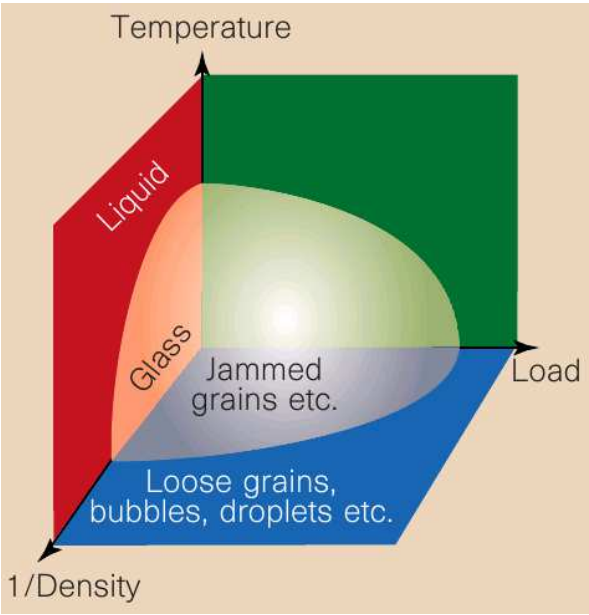


FIGURE 2.1: De [35]. Le diagramme de phase du blocage, proposé par Liu et Nagel. Dans un espace paramétré par la température, la densité et le cisaillement, on peut isoler un volume à basse température, haute densité, faible cisaillement, à l'intérieur duquel le système est dans une phase solide désordonnée. La topologie de ce volume est ici schématique, et on peut imaginer plusieurs modifications qualitatives de sa forme, suivant le système considéré (voir texte).

barrières (et éventuellement aussi les barrières entropiques) si la distance interparticulaire est sensiblement supérieure à la portée du potentiel, ou une augmentation du cisaillement, qui permet lui aussi de franchir les barrières énergétiques. Le diagramme de phase du blocage fait donc apparaître deux régions distinctes : une phase "bloquée" dans une zone à basse température, grande densité et faible cisaillement, qui s'oppose à une phase "liquide" en dehors de cette zone.

Ce diagramme de phase reste très schématique, et il doit être compris comme tel. En particulier, plusieurs remarques s'imposent sur la forme de la région bloquée dans le diagramme. Tout d'abord, la situation sur les axes intrigue. Un système avec une interaction dure à courte portée, comme des sphères dures par exemple, doit avoir une densité limite (par exemple la densité du cristal fcc, $\phi \simeq 0.74$, pour les sphères dures en trois dimensions) au-delà de laquelle le système ne peut pas être compressé. Il y a donc un plan indépassable à densité finie pour ces systèmes. Sur ce plan, il est clair qu'il ne peut pas y avoir de déstabilisation de la phase solide, quelle que soit la valeur de la température ou du cisaillement. Un cristal de sphères dure à densité 0.74 ne peut pas couler quand on lui applique un cisaillement ou qu'on le chauffe, même à des températures arbitrairement grandes. De manière plus générale, les systèmes qui ont un potentiel divergeant à courte portée, doivent avoir une phase solide qui s'étend dans le tout le plan température/cisaillement à densité infinie.

De même, sur l'axe de la densité, il n'est pas clair que tout système perde sa phase solide à basse densité, si la température et le cisaillement sont nuls [1]. Il y a cependant une classe

1. Plus précisément, il n'est pas clair qu'on puisse donner une définition de la solidité pour les systèmes à

de systèmes pour lequel c'est vrai : ceux dont le potentiel est purement répulsif. Dans ce cas, à température nulle, les constituants vont vouloir limiter toutes les superpositions et à basse densité, les contraintes géométriques seront suffisamment faibles pour pouvoir trouver des configurations sans superpositions (avec une énergie nulle, donc). Ces configurations ont une réponse plastique à une contrainte extérieure : ce ne sont pas des configurations solides. Pour ces systèmes, la phase bloquée ne peut donc pas s'étendre sur tout l'axe de densité dans le diagramme de phase du blocage.

Enfin, la convexité de la surface séparant phase bloquée de phase débloquée peut être l'inverse de celle dessinée initialement par Liu et Nagel (par exemple dans les sphères dures [66]).

2.2 Interactions répulsives à température et cisaillement nuls : le point J

Si on se restreint aux systèmes avec des interactions répulsives, on sait donc que la phase bloquée ne s'étend pas sur tout l'axe des densités dans le diagramme de phase du blocage. Il a été proposé par O'Hern et al. [67] que dans ces systèmes, on peut définir une densité précise qui limite, à température nulle et cisaillement nul, la phase bloquée dans ce diagramme. Autrement dit, il existerait une densité bien précise pour les empilements d'objets désordonnés, solides, et sans superpositions. Le système serait donc liquide si sa densité est inférieure à cette valeur critique, et solide sinon. Le fait qu'il existe une densité critique bien définie est une propriété remarquable et absolument non triviale. Le point où cette densité est atteinte est appelé "Point J" (pour l'anglais "Jamming Point") par O'Hern et al. Le diagramme de phase obtenu est alors celui de la figure 2.2.

Le point J présente beaucoup de propriétés intéressantes, qui en ont fait le sujet d'une abondante littérature au cours de la dernière décennie. Une grande partie des travaux se sont concentrés sur un système modèle, les sphères sans frottement, dures ou "harmoniques" (*ie* qui ont pour potentiel $V(r) = (1-r/R)^2$). Le point J est alors associé aux empilements désordonnés de sphères sans superpositions, l'empilement amorphe aléatoire (RCP, de l'anglais "Random Close Packing"), qui est un concept qui a été étudié dès 1930 dans le contexte des milieux granulaires [68–70], des céramiques techniques [27] (qui peuvent être vues comme un empilement amorphe de nano-particules), des empilements compacts en mathématiques [71], ou dans le but de comprendre la structure microscopique des liquides par les travaux précurseurs de Rice [28], et de Bernal [29] et Scott [72] qui ont stimulé une activité intense dans les années 1960 [2].

Il existe plusieurs algorithmes pour déterminer la localisation du point J. Comme le concept de la transition de blocage a pour but de s'appliquer à des systèmes qui sortent du cadre de la physique statistique d'équilibre, on peut se demander si la localisation du point J n'est pas dépendante de l'algorithme utilisé. Sans tenter de répondre à cette question à ce stade, nous pensons donc nécessaire de présenter quelques algorithmes populaires dans la littérature sur la transition de blocage, à titre d'exemple. Le choix des ces algorithmes en particulier est aussi

potentiel attractif, où la phase de basse température/basse densité va ressembler à une séparation de phase entre des amas solides et le liquide/gaz.

2. A ce propos, le travail remarquable accompli par Bernal a souvent donné l'impression que c'est lui qui était l'initiateur du concept de random close packing. On retrouve ainsi fréquemment son nom associé au RCP dans la littérature. Il convient sur ce point de ne pas oublier les travaux précédents, en particulier ceux de Westman et Hugill et de Rice (ce dernier avait d'ailleurs aussi en tête de relier la structure microscopique des liquides à des empilements désordonnés de sphères, mais n'a pas donné à cette idée l'importance qu'elle a prise avec Bernal).

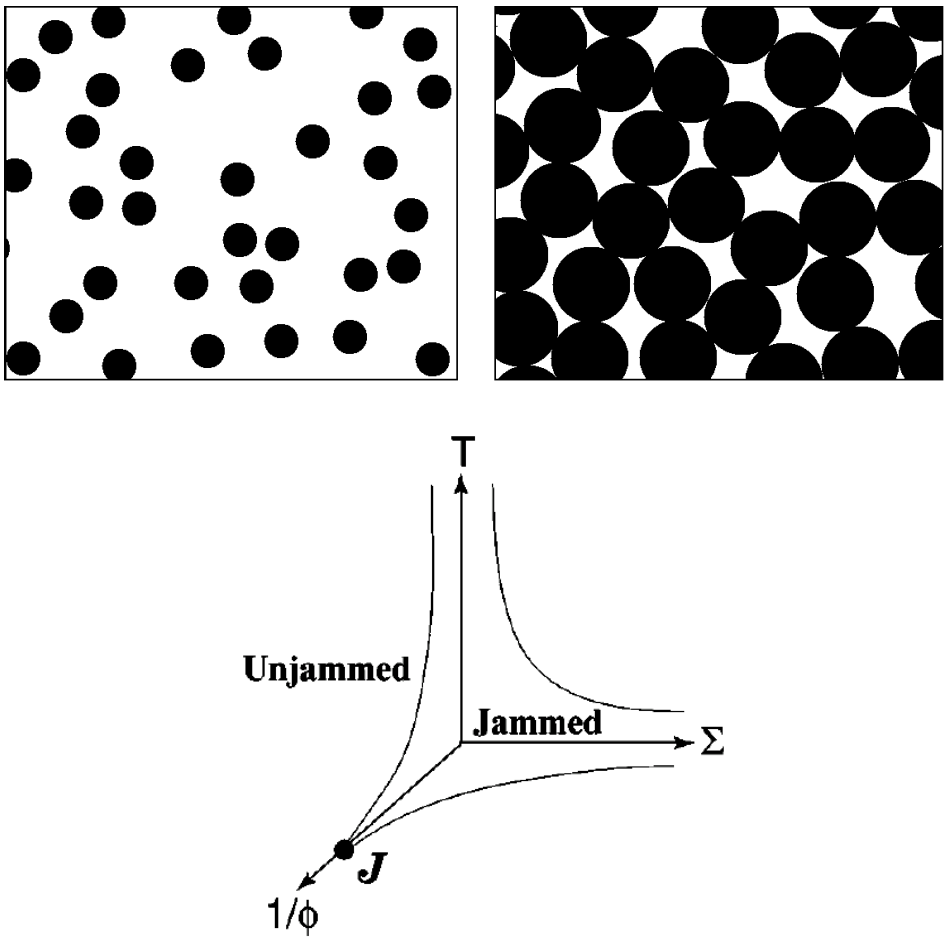


FIGURE 2.2: **En haut :** La transition de blocage pour des interactions répulsives, ici des sphères dures par exemple. A gauche, le système est "liquide". A droite, on est précisément à une densité pour laquelle il y a une structure rigide de sphères exactement au contact : c'est la transition de blocage. **En bas :** De [67]. La phase bloquée dans le diagramme de phase du blocage, pour des systèmes avec interactions purement répulsives. Il a été argumenté par [67] l'existence d'un point bien défini, le point J, qui borne la phase bloquée à température et cisaillement nuls.

justifié par leur utilisation ultérieure dans ce travail de thèse. Pour la simplicité du propos, on les décrit pour le cas de sphères sans friction, mais ils sont facilement généralisables à des situations plus complexes (ellipsoïdes, polyèdres, friction, etc).

2.2.1 Algorithme de Stillinger-DiMarzio-Kornegay (SDMK)

L'algorithme le plus simple est certainement celui de Stillinger, DiMarzio et Kornegay [73]. L'idée générale est de considérer N sphères dures de rayon $r = 0$, et, partant d'une répartition initiale aléatoire et sans superposition des sphères, d'augmenter continûment leur rayon, en effectuant les déplacements nécessaires (et pas plus) pour éviter les superpositions. La procédure s'arrête lorsqu'on arrive au rayon r_{max} au-delà duquel on ne peut plus gonfler sans générer de superpositions insurmontables entre les sphères. Il y a bien sûr plusieurs manières de déplacer les sphères pour satisfaire en permanence à la condition de non-recouvrement. Outre la proposition initiale de Stillinger et al. (qui est de choisir le déplacement le plus court dans l'espace des configurations), la méthode la plus populaire aujourd'hui a été proposée par O'Hern, Silbert, Liu et Nagel [67]. Pour générer des empilements de sphères dures, ils ont utilisé des sphères... molles, par exemple avec le potentiel harmonique défini précédemment. En fait, tant qu'il n'y a pas de superposition, les sphères dures et molles sont équivalentes. On peut détailler leur algorithme de la manière suivante :

1 : N particules de rayon r telle que $\sum_{ij} V(|x_i - x_j|) = 0$, sont gonflées de dr,

2 : on calcule les superpositions générées,

3 : on recherche une configuration à énergie nulle ($\sum_{ij} V(|x_i - x_j|) = 0$), en déplaçant les sphères par descente de gradient :

$$dx_i = -\frac{1}{\xi}\nabla_i \left(\sum_j V(|x_i - x_j|) \right) dt \tag{2.1}$$

Si on ne trouve pas de configuration d'énergie nulle, on stoppe. Sinon, on revient à 1.

Cette méthode est équivalente à la proposition originale de Stillinger et al. L'intérêt d'utiliser des sphères non dures est de pouvoir étudier avec le même système des configurations plus denses (mais avec superpositions) que le point J, qui ne sont pas accessibles avec des sphères dures, dans le but d'explorer l'environnement de ce point.

Cette procédure est comparable à celle utilisée pour trouver des structures inhérentes [74]. Physiquement, on effectue en fait une compression instantanée du système, le tout à température nulle. La seule différence est qu'ici, pour avoir une structure inhérente qui soit celle d'un système de sphères dures, on impose que la structure inhérente du système de sphères molles soit d'énergie nulle.

2.2.2 Algorithme de Lubachevsky et Stillinger (LS)

L'algorithme de Lubachevsky et Stillinger [75] enrichit le précédent en remplaçant la descente par gradient (étape 3) par une dynamique microscopique, qu'elle soit hamiltonienne ou stochastique (à température nulle si l'on utilise des sphères molles),que l'on laisse explorer l'espace des phases durant un temps fixé. L'étape 3 de l'algorithme précédent devient :

3 : on recherche une configuration à énergie nulle ($\sum_{ij} V(|x_i - x_j|) = 0$) avec la dynamique microscopique. Si on ne trouve pas de configuration d'énergie nulle, on stoppe. Sinon,

4. on effectue un nombre de pas donné avec la même dynamique. On revient à 1.

Physiquement, cela correspond à une compression du système à vitesse finie.

2.3 Isostaticité

Quelles sont les conditions mécaniques pour qu'un empilement de N sphères dures, dans un espace de dimension d, avec des conditions aux limites périodiques par exemple, soit rigide ?

Comme l'a montré Maxwell [76], on peut raisonner sur les degrés de liberté du système. En notant les coordonnées de l'ensemble des sphères $\{\mathbf{x}_i\}$, on peut déformer le système si on trouve des déplacements infinitésimaux $\{\delta\mathbf{x}_i\}$ qui ne génèrent pas de superpositions. Comme il y a une contrainte sur les $\{\delta\mathbf{x}_i\}$ pour chaque contact dans le système, on ne peut plus déformer le système quand le nombre de contacts excède le nombre de degrés de liberté. Chaque sphère possède d degrés de liberté (on ne compte ici que la translation, et pas la rotation des sphères, qui n'est pas pertinente pour la rigidité du système en l'absence de frottement, car ces degrés de liberté ne se couplent pas aux autres). L'empilement complet en comprend donc dN. Cet empilement devient donc rigide quand tous ces degrés de liberté sont contraints, moins bien sûr les $d(d+1)/2$ degrés de liberté liés aux translations et rotations globales du système.

Si une sphère est en moyenne en contact avec z autres, il y a alors $K = zN/2$ contacts et autant de contraintes. Le système et donc rigide pour un z qui vérifie :

$$\frac{zN}{2} \geq dN - \frac{d(d+1)}{2} \tag{2.2}$$

On a donc, pour N grand :

$$z \geq 2d \tag{2.3}$$

Si l'inégalité est stricte, l'empilement est dit hyperstatique. Certaines contraintes sont alors redondantes. Un empilement cubique à faces centrées en trois dimensions par exemple a $z = 12$. Il est donc largement hyperstatique. Si en revanche

$$z = z_{iso} = 2d, \tag{2.4}$$

on dit que l'empilement est isostatique. Il a alors juste le nombre suffisant de contraintes pour être rigide.

2.3.1 Isostaticité et empilements amorphes

Il se trouve que les empilements amorphes de sphères dures sans frottement (donc le Point J pour ces systèmes) sont isostatiques [30, 33, 77]. Il convient de préciser un peu cette affirmation. On peut généralement diviser ces empilements en deux parties : une partie (largement majoritaire) des sphères forment une structure rigide, capable de supporter une contrainte mécanique sur l'empilement, tandis que le reste des sphères ne participent pas à la rigidité de l'empilement, occupant des cavités dans la structure rigide et étant libres de se mouvoir dans ces petites cages sans avoir de contact permanent avec leurs voisines. Ces particules sans contraintes sont nommées "rattlers"[3], et représentent en trois dimensions de l'ordre de 5% des particules. C'est la structure rigide de l'empilement qui est isostatique, c'est-à-dire qu'on obtient la condition 2.4 seulement après avoir "effacé" les rattlers de l'empilement. Quand on parle d'empilement rigide, ce n'est en toute rigueur pas exact, car on peut toujours créer des excitations locales en faisant bouger ces rattlers.

3. Provient probablement de "to rattle", cliqueter. Ce mot a une origine mystérieuse pour moi, la seule traduction française connue pour "rattler" dans tout bon dictionnaire étant *serpent à sonette*.

Dans les études numériques associées au Point J, on comprend aisément pourquoi les empilement générés sont isostatiques. Par exemple, on voit que l'algorithme SDMK s'arrête quand la descente de gradient ne trouve plus de direction selon laquelle l'énergie du système diminue. Or, tant qu'il y a plus de degrés de liberté que de contraintes créées par les contacts, on peut trouver de telles directions. Le point d'arrêt de l'algorithme doit donc être typiquement le moment où le système a exactement le nombre suffisant de contraintes [4] : on génère ainsi des empilements isostatiques.

On peut se demander quelle est l'influence du potentiel choisi pour générer ces empilements. Même si les configurations sans superpositions sont tout à fait acceptables pour des sphères dures, ne sonde-t-on pas des régions très particulières de l'espace des configurations sélectionnées par le potentiel utilisé ? Cette question a été débattue et il semble qu'un changement de potentiel n'affecte pas les propriétés des empilements obtenus [33].

Même si l'origine de l'isostaticité est simple à saisir avec cette manière de générer des empilements, elle est en fait beaucoup plus générale et observée avec des algorithmes plus complexes, ou dans les empilements expérimentaux (dans la mesure où ceux-ci peuvent s'affranchir du frottement entre sphères, ce qui est loin d'être évident).

Il existe des généralisations de ce concept au cas des empilements avec friction (dans ce cas, la condition d'isostaticité devient $z^f_{iso} = d+1$), mais contrairement au cas sans friction, les empilements expérimentaux ou générés numériquement sont hyperstatiques en général [78]. Cela peut se comprendre en considérant la limite de faible friction : comment un système avec une friction infime peut-il générer des empilements avec $d+1$ contacts en moyenne, alors que la limite de friction nulle impose $2d > d+1$ contacts ? De fait, on observe expérimentalement que plus la friction est importante, plus on se rapproche de la valeur isostatique z^f_{iso}.

L'isostaticité est probablement une des propriétés les plus importantes du point J. Elle détermine sur de nombreux aspects la physique de et même *autour de* ce point. Elle est très importante car c'est une propriété purement géométrique, et en ce sens le point J a ouvert de nouvelles perspectives sur les empilements amorphes, en comparaison des méthodes de la physique statistique qui *a priori* sont aveugles à ce genre de considérations [5].

2.4 Physique autour du point J

Le point J présente des caractéristiques surprenantes. Si on pense au point J comme une transition avec comme paramètre de contrôle ϕ, on peut présenter plusieurs "paramètres d'ordre" avec des comportements différents à la transition.

Certains sont continus, par exemple la pression, qui pour un système athermal, est nulle pour $\phi < \phi_J$, et infinitésimale pour $\phi = \phi_J^+$. Les modules élastiques, caractérisant l'aspect solide de l'empilement au-dessus de ϕ_J, présentent ou non une discontinuité, selon le potentiel considéré. En revanche, le nombre moyen de contacts par particule z est toujours discontinu, passant de 0 à une valeur finie pour $\phi = \phi_J^+$ (qui vaut z_{iso} quand le système est sans frottement).

4. Le mot "typiquement" a ici son importance. En effet, on peut très bien obtenir un cristal de type cfc, absolument pas isostatique, avec l'algorithme SDMK : il suffit de partir d'une configuration initiale suffisamment proche de l'ordre cfc. Cependant le bassin d'attraction associé au cristal cfc est tellement restreint que, partant d'une configuration initiale désordonnée, obtenir un cristal par cet algorithme est entropiquement impossible.

5. En fait, il s'est avéré depuis possible de montrer que les empilements de sphères sont isostatiques à partir de la physique statistique des systèmes de sphères dures [79], mais il faut reconnaître que sans les apports conceptuels du point J, les physiciens statisticiens n'auraient certainement pas soulevé ce coin du tapis.

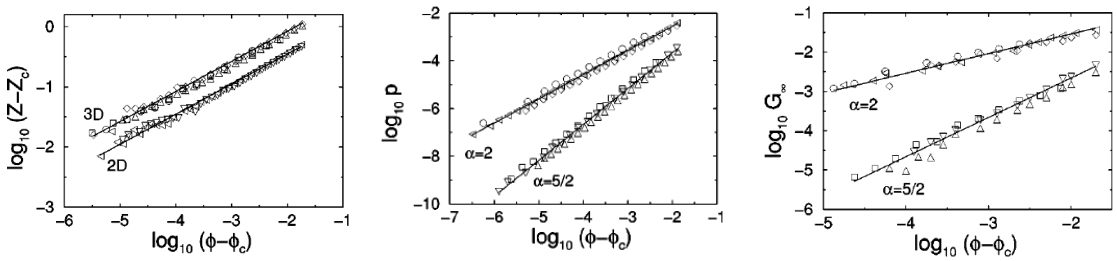


FIGURE 2.3: De [33]. Certaines lois d'échelle près du point J, en fonction de la distance à ce point, noté $\phi - \phi_c$. **A gauche :** Le nombre de voisins en excès par rapport à l'isostaticité (l'isostaticité est notée z_c ici). **Au centre :** La pression. **A droite :** Le module de cisaillement. Les deux dernières quantités dépendent du potentiel, ici indiqué par l'exposant α défini dans le texte. Les pentes en trait plein correspondent aux lois d'échelle Eq. 2.5 et Eq. 2.6.

Avec la même grille de lecture d'un point de transition, on peut s'interroger sur les comportements de ces quantités (lois d'échelles...) autour de ce point. La plupart des travaux initiaux sur la physique du point J se sont donnés pour but une étude systématique de ces comportements dans différents systèmes présentant un point J. Nous présentons ici essentiellement les résultats obtenus pour des systèmes de sphères sans frottement. Une constante de ces travaux a été de ne traiter que la phase bloquée (à $\phi > \phi_J$), principalement car pour les systèmes athermaux étudiés, la phase liquide présente pour la plupart des quantités observées (mais pas toutes !) un comportement trivial (pression et modules élastiques uniformément nuls par exemple).

2.4.1 Lois d'échelle proches du point J

Si on se place dans la phase solide, on observe des lois d'échelle, qui dépendent pour la plupart du potentiel d'interaction considéré. Certaines sont cependant universelles.

Le nombre moyen de contacts d'une sphère (notons que certains contacts doivent maintenant contenir des superpositions entre les sphères car $\phi > \phi_J$) évolue comme :

$$\Delta z = z - z_{iso} = \sqrt{\phi - \phi_J} \tag{2.5}$$

Les modules élastiques et la pression ont des lois d'échelles qui dépendent du potentiel. Pour le module de compression B, le module de cisaillement G et la pression P, dans le cas par exemple d'un potentiel du type $V(r) = \epsilon(1 - r/R)^\alpha$ avec $\alpha \geq 2$ [33] :

$$\begin{aligned} B &\sim (\phi - \phi_J)^{\alpha-2} \\ G &\sim (\phi - \phi_J)^{\alpha-3/2} \\ P &\sim (\phi - \phi_J)^{\alpha-1} \end{aligned} \tag{2.6}$$

Les résultats de simulations de O'Hern et al. sont représentés en figure 2.3. On voit donc que le module de compression peut être continu ou discontinu (pour $\alpha = 2$) au point J. Il est intéressant de constater que le module de cisaillement a toujours un exposant plus élevé que le module de compression, et est donc bien plus faible quand on s'approche du point J [6]. Il est

6. Pour la plupart des matériaux solides, le module de cisaillement est plus faible mais de même ordre de grandeur que le module de compression.

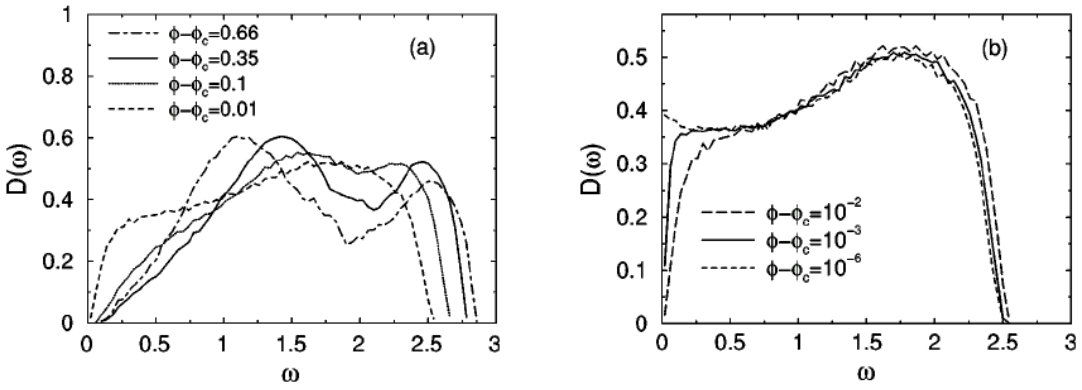


FIGURE 2.4: De [33]. Le spectre des modes normaux d'un système tridimensionnel de sphères harmoniques, loin (à gauche) et près (à droite) du point J. Le comportement de type Debye, attendu à basse fréquence pour un solide élastique, semble disparaître près du point J, noyé sous un excès de modes "mous". Leur quantité est telle que $D(\omega)$ ne tend pas vers zéro à basse fréquence.

donc beaucoup plus facile de cisailler un empilement près du point J que de le compresser. De plus, le module de cisaillement semble être continu à la transition pour un large ensemble de systèmes, ce qui conduit à penser qu'au point J les empilements sont de manière générale marginalement solides.
Enfin G et B vérifient une loi d'échelle qui semble être indépendante du potentiel [80] :

$$\frac{B}{G} \sim \Delta z \tag{2.7}$$

Ces lois d'échelle ont contribué à la promotion du point J comme point critique. Cette ligne de recherche a donc naturellement conduit à étudier la coopérativité de la dynamique et à rechercher des échelles de longueur divergentes près du point J.

2.4.2 Les modes normaux

O'Hern et al. [33] ont très tôt analysé les modes normaux des empilements bloqués proches du point J. On entend par mode normal les directions propres de la surface d'énergie près du minimum dans lequel se trouve le système. Ces modes correspondent donc aux modes de vibration du système à basse température.

O'Hern et al. ont observé qu'il y avait un excès de modes normaux à basse fréquence pour des densités $\phi = \phi_J^+$. Leurs résultats sont reproduits en figure 2.4.

De manière remarquable, le spectre développe un plateau à basse fréquence quand on s'approche du point J. Le comportement de type Debye, qui prévoit pour un solide ayant comme modes normaux des phonons un spectre $D(\omega)$ présentant une dépendance du type $D(\omega) \sim \omega^{d-1}$, n'est plus du tout visible lorsqu'on se place très près de la transition. Il semble réapparaître quand on s'éloigne de la transition, dans une déplétion à très basses fréquences, de largeur ω^*. Les modes de basse fréquence en excès ne ressemblent pas à des phonons, mais ils présentent un caractère collectif, d'autant plus fort que leur fréquence propre est petite. Un exemple typique de ces modes est représenté dans la partie gauche de la figure 2.5.

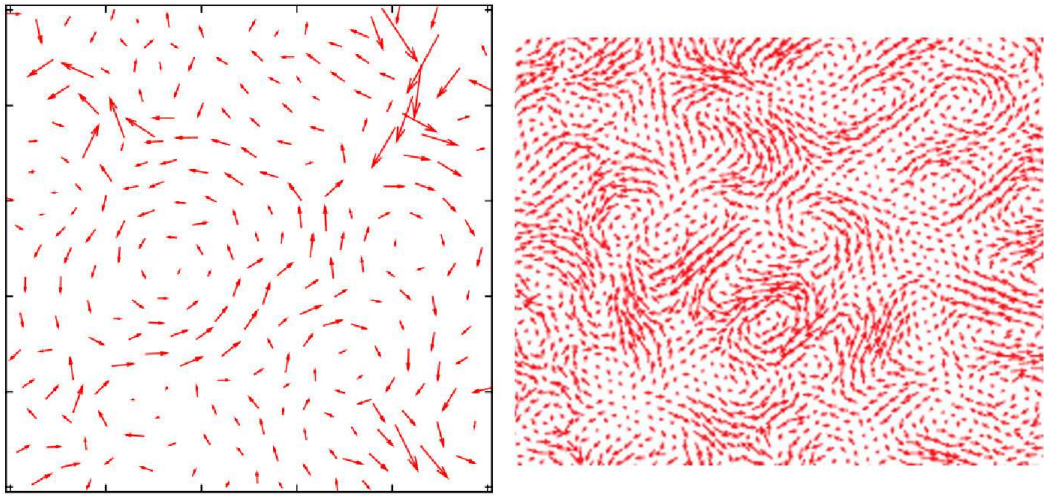


FIGURE 2.5: **A gauche :** De [81]. Un mode normal à basse fréquence typique près du point J ($\phi = \phi_J^+$). Il est très éloigné d'un phonon, mais il présente une structure collective, avec des structures cohérentes en forme de "rouleaux" caractéristiques. **A droite :** De [82]. Un mode normal à basse fréquence dans une suspension colloïdale avec agitation thermique pour $\phi = \phi_J^-$. Il est qualitativement indistinguable du mode "athermique" de gauche.

Cette densité d'état montrant une abondance de modes "mous" est en accord avec l'idée d'un empilement marginalement solide. Elle est intimement liée à l'isostaticité du système au point J, ces modes pouvant être vus comme des résidus pour $\phi > \phi_J$ des directions descendantes sur la surface d'énergie explorée à $\phi < \phi_J$ par un algorithme tel que SDMK [34].

La largeur de la déplétion dans le spectre autour de la fréquence nulle s'élargit à mesure qu'on s'éloigne du point J, avec la loi d'échelle universelle suivante [34] :

$$\omega^* \sim \Delta z \tag{2.8}$$

Associée à cette fréquence, il existe une longueur caractéristique l^* (dont le sens physique est difficile à évaluer, mais qui peut être interprété comme l'extension spatiale des structures cohérentes qui apparaissent dans un mode de fréquence ω^*) qui diverge près du point J comme :

$$l^* \sim 1/\omega^* \sim 1/\Delta z \tag{2.9}$$

Voilà donc une longueur divergente près du point J, qui renforce son aspect de point critique. Ici l'analogie avec les systèmes vitreux est tentante : peut-on voir les modes à basse fréquence près du point J comme les directions aisément empruntables par le système pour effectuer sa relaxation structurale ? Dans ce cas, la longueur divergente associée à la coopérativité de la relaxation près de la transition vitreuse pourrait être identifiée à l^*. Cette possibilité a été explorée par Brito et Wyart [81], et donne des résultats concluants pour les empilements de sphères dures. Il reste que ces modes disparaissent en s'éloignant du Point J, et qu'il faut donc pouvoir argumenter que les systèmes proches de leur transition vitreuse sont aussi proches d'un Point J, ou mieux, identifier transition vitreuse et transition de blocage. Nous argumentons dans le chapitre suivant que cette interprétation est trop optimiste.

Il est intéressant de constater que pour $\phi < \phi_J$, *à température finie*, on a pu aussi observer des modes de vibration comparables, avec un spectre qui présente également un excès de

modes à basse fréquence (voir par exemple [82–86]). La figure 2.5 à droite montre un de ces modes dans une suspension colloïdale près du point J. Le point J semble donc influencer le comportement vibrationnel dans tout son environnement proche.

2.5 Quelques remarques simples sur les sphères dures à température finie

La plupart des études sur l'environnement du point J se sont concentrées sur le plan de température nulle. En ce sens, on a étudié l'exact complémentaire du domaine exploré par la physique statistique. Comment peut-on effectuer la liaison entre les deux approches ? Sans vouloir répondre entièrement à cette question, nous rappelons dans cette section quelques phénomènes élémentaires apparaissant dans les systèmes de sphères dures à température finie, qui permettent d'avoir une première idée des ponts conceptuels entre la solidité géométrique et la solidité thermodynamique.

2.5.1 Définition de la pression

Dans un système de sphères dures soumises à une agitation thermique, il est possible de définir une pression, reliée à la densité par une équation d'état [87].

Une évidence qui mérite quand même d'être notée est que la pression est finie, positive, même pour une phase où les sphères ne se touchent pas. La pression a une origine entropique, et elle est liée à l'agitation thermique dans le système. Quand la température est finie, le seul moyen pour obtenir un empilement où les sphères sont en contact les unes avec les autres, est d'imposer une pression infinie.

En ce sens donc, la transition de blocage dans un modèle de sphères dures à température finie, va être marquée par une pression qui devient infinie. Cela contraste avec la plupart des études sur la transition de blocage, qui utilisent des sphères molles athermales, pour lesquelles la transition de blocage se signale par une pression qui passe de 0 dans la phase liquide à une valeur finie dans la phase bloquée. Nous insistons sur le fait que cette différence ne provient que du changement de définition de la pression, pas d'une physique différente.

2.5.2 Sur la solidité du cristal de sphères dures

Le diagramme de phase des sphères dures en dimension trois présente une phase cristalline dont la solidité n'a rien à voir avec la rigidité mécanique d'un empilement. A une fraction volumique $\phi = 0.494$, le gaz devient thermodynamiquement métastable vis-à-vis d'une phase solide avec un ordre cristallin cubique à faces centrées [88, 89], de densité $\phi = 0.545$ à la transition. Cette transition gaz-solide est purement entropique : le cristal a une entropie plus grande que le liquide au delà d'une certaine pression. Encore une fois, c'est l'agitation thermique qui est derrière ce phénomène.

La phase cristalline est mécaniquement solide, et pourtant, à une densité $\phi = 0.545$, les sphères dans le cristal ne sont pas au contact. Elles ont un volume libre encore conséquent, la distance interparticulaire moyenne étant de l'ordre de 10% plus grande que pour l'empilement cfc, à $\phi = 0.74$. La situation est représentée en dimension deux dans la figure 2.6 (cette représentation est schématique, le cristal n'étant pas thermodynamiquement stable en dimension deux). La rigidité mécanique, caractérisée par des degrés de liberté internes contraints, n'apparaît dans cette phase que pour l'empilement cfc, à pression infinie.

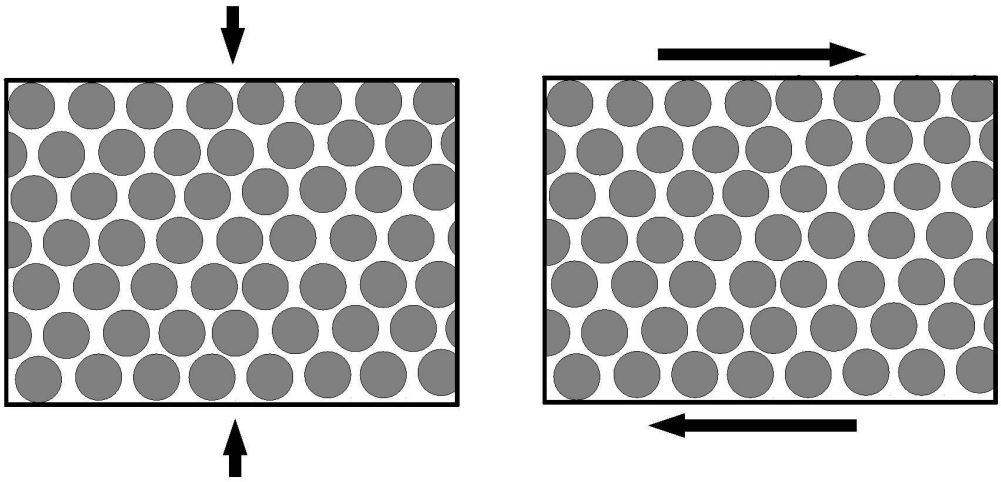


FIGURE 2.6: A haute densité, le système se trouve dans une phase ordonnée d'origine entropique, qui est mécaniquement solide. Si on procède aux deux expériences schématisées ici à température finie, on trouve que le système possède des modules élastiques de cisaillement et de compression finis. On mesure également une pression finie sur les parois. Si on effectue ces deux expériences à température nulle, on s'aperçoit par contre que les modules élastiques sont nuls : le système n'est plus solide. De plus, la pression sur les parois est nulle.

2.5.3 Cristal et transition de blocage

Pour renforcer notre conviction que rigidité géométrique et solidité thermodynamique sont deux choses distinctes, nous avons décidé d'étudier la transition de blocage pour un cristal de sphères harmoniques. Évidemment, un algorithme dédié à la recherche d'un point de blocage à partir d'une configuration à température nulle conduit à des points J qui sont des empilements désordonnés. Mais on peut très bien guider l'algorithme vers le cristal en partant d'une configuration suffisamment bien ordonnée.

A quoi ressemble la transition de blocage alors ? Si le système est monodisperse, le point de blocage est évidemment l'empilement cfc. C'est donc un "point J" qui a des propriétés bien différentes d'un point J classique, désordonné. En particulier, une des propriétés les plus importantes, l'isostaticité, n'est pas présente. Mais l'absence de l'isostaticité est en quelque sorte un miracle, une conspiration géométrique. Si une sphère touche exactement 12 voisines dans cet empilement, c'est parce qu'elles ont toutes la même taille, tout comme une table ne voit ses quatre pieds toucher le sol simultanément que si les quatre pieds sont exactement de même longueur. Une table à quatre pieds de marque suédoise ne touche typiquement le sol qu'avec trois d'entre eux : c'est une situation "isostatique".

Si on prend alors des sphères (suédoises) très légèrement polydisperses, que se passe-t-il ? L'empilement cfc est probablement toujours le plus compact, mais en son sein, les sphères ne peuvent plus toucher toutes leurs voisines. Elles sont très près de le faire, mais pas exactement.

On a donc appliqué l'algorithme SDMK à un cristal de sphères dures de polydispersité ridiculement petite (0.003%). La configuration finale, à peine distinguable d'un empilement cfc monodisperse, et la fonction de corrélation de paire cumulative ($G(r) = \int_0^r (4\pi/3) r'^2 g(r') \mathrm{d}r'$)

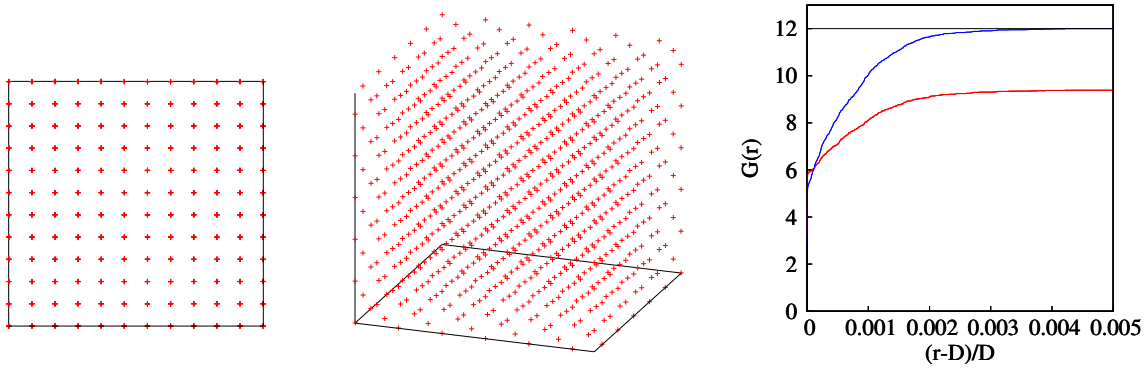


FIGURE 2.7: **A gauche et au centre :** Le cristal polydisperse à sa densité de blocage. Il est quasi-indistinguable d'un empilement cfc monodisperse. **A droite :** Il est pourtant isostatique, comme le montre la fonction de corrélation de paire cumulative. Elle est ici tracée pour l'empilement complet, en bleu, et pour l'empilement sans les rattlers, en rouge. Dans ce dernier cas, on a bien $G(D) = 2d = 6$. Il faut noter que les six autres sphères qui complètent le premier voisinage sont très proches, à moins de 1% de diamètre.

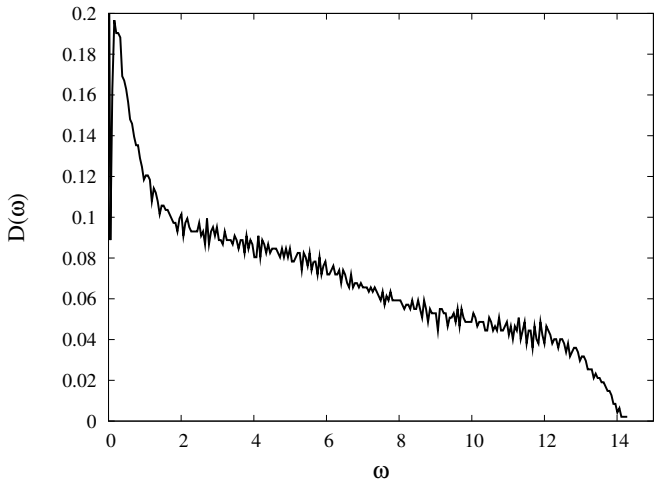


FIGURE 2.8: Le spectre des modes normaux du cristal polydisperse pour $\phi = \phi_J^+$. L'abondance de modes à basses fréquences liée à l'isostaticité est bien présente.

sont montrées en figure 2.7. Cette dernière quantité compte le nombre de sphères plus proches qu'une distance donnée r d'une sphère centrée en 0. Le système est parfaitement isostatique, car on voit qu'au contact, $G(r = D) = 2d = z_{iso}$.

L'isostaticité implique, comme dans un empilement amorphe, une abondance de directions "molles" dans le système, comme le montre le spectre de la figure 2.8. C'est d'autant plus remarquable ici qu'on sait que le spectre de vibration est de type Debye, et que le système ne présente pas de solidité marginale : si on se place à une densité $\phi = 0.73$, soit légèrement au-dessous du point de blocage, le système ne peut qu'être aveugle à 0.003% de polydispersité, les sphères sont à cette densité indistinguables de sphères monodisperses. Cela incite au passage

à être prudent quant à l'interprétation des directions propres comme étant les modes de vibration du système. Ici, les directions propres explorent l'extrême fond du puits de potentiel du cristal polydisperse. A toute température raisonnable, ce fond n'est pas pertinent pour décrire la dynamique du système, on explore le puits de potentiel sur des échelles pour lesquelles il est indistinguable d'un cristal monodisperse.

On peut donc retrouver *toutes* les caractéristiques mécaniques importantes de la transition de blocage dans un système dont la transition liquide solide n'a rien à voir avec le blocage. De plus, ce point de blocage ne possède absolument pas d'influence sur son environnement proche dans le diagramme de phase : la marginalité qu'il implique est une pathologie qui disparaît dès qu'on s'éloigne de ce point d'une distance infime. Enfin, la phénoménologie associée au point J n'est pas un monopole des solides amorphes.

Il faut donc bien distinguer solidité thermodynamique et solidité mécanique. Cependant, l'exemple que l'on a donné est particulier car il concerne la solidité dans une phase ordonnée. Une phase désordonnée thermodynamiquement solide est une phase de verre idéal, qui est un concept qui n'existe jusqu'à présent que dans des modèles de champ moyen. On peut se demander, et c'est une question à laquelle nous allons tenter de répondre, si la solidité mécanique du point J pour les systèmes désordonnés n'est pas le résidu en dimension finie (et à pression infinie) de la solidité thermodynamique qu'on observe en champ moyen, un peu de la même manière qu'un cristal en dimension deux n'est stable qu'à température nulle, tout en étant le résidu d'une phase qui existe bel et bien à température finie en dimension plus grande.

CHAPITRE 3

UN MODÈLE SUR RÉSEAU DE BETHE

APRÈS l'introduction du concept de blocage par Liu et Nagel [35], la littérature sur le sujet a souvent fait l'hypothèse d'un lien entre la transition de blocage et la transition vitreuse. Ce lien a pendant longtemps été assez flou, oscillant entre une analogie qualitative (les transitions de blocage et vitreuse traitent toutes deux d'une manière de passer d'un état liquide à un état solide amorphe, elles semblent présenter des longueurs divergentes...), et une identification plus directe des deux phénomènes.

Le chapitre précédent nous laisse avec le sentiment encore confus que ce sont deux choses assez différentes. En particulier, l'exemple du cristal polydisperse nous incite à être prudent sur le fait que le blocage et les systèmes amorphes sont intimement liés.

Nous avons donc voulu explorer plus précisément les liens entre les deux phénomènes. Notre approche a été de chercher à développer un système modèle où les concepts de transition vitreuse et transition de blocage pourraient être clairement définis, tout en restant au maximum proche d'un système réaliste. C'est finalement étendre la démarche entamée avec le cristal polydisperse, qui juxtapose transition de blocage et cristallisation, à un modèle minimal simple et aisément compréhensible, qui juxtapose cette fois transition de blocage et transition vitreuse.

3.1 Modèle

La transition vitreuse étant à la fois relativement bien connue dans les modèles champ moyen et assez mal comprise hors de ce cadre, il paraissait naturel de développer un modèle qui soit naturellement exact en champ moyen. La gageure a alors été de faire rentrer la transition de blocage dans ce cadre là. Après tout, cela n'a rien d'évident de pouvoir intégrer un concept purement géométrique dans un modèle où *a priori* l'espace va jouer un rôle mineur, comme dans tout champ moyen.

En fait, comme on l'a vu dans le chapitre précédent, la notion géométrique cruciale dans toutes les propriétés associées au point J est la notion de contact. Peu importe finalement si

l'empilement est désordonné, quasi-cristallin ou parfaitement ordonné [1]. La fonction de corrélation de paire par exemple ne nous a (jusqu'à présent) rien dit sur les propriétés du point J. C'est donc cette notion là que l'on doit conserver dans notre manière de créer le champ moyen. Il faut pour ça au moins un espace continu, donc des degrés de libertés internes continus, et une interaction de portée finie (pour pouvoir dire si oui ou non une particule est en contact avec une autre).

3.1.1 Du bon usage du champ moyen

Pour savoir comment créer un modèle continu exact en champ moyen, on va d'abord s'intéresser à ce qui ce passe pour des modèles discrets, comme les modèles de spins par exemple. Quels types de systèmes sont exacts en champ moyen ?

Il faut en fait que les corrélations soient faibles. On doit pouvoir par exemple écrire la probabilité qu'un spin i soit $\uparrow$ ou $\downarrow$ comme une fonction produit sur tous ses voisins, en négligeant les corrélations entre les voisins.

Une première manière de respecter ce principe est de considérer un modèle de spin où le nombre de voisins par spin est grand. C'est le cas par exemple des modèles entièrement connectés, c'est-à-dire où chaque spin interagit avec tous les autres spins du système indépendamment de la distance qui les sépare ou de la géométrie du système. Un exemple est le p-spin Eq. 1.15. Dans ce cas, le retournement d'un spin n'a que peu d'influence sur tous les autres spins, car l'énergie par spin est modifiée d'ordre $1/N$: les voisins d'un spin vont donc être indépendants.

Mais il y a une autre manière, plus subtile, d'obtenir un modèle champ moyen, même en ayant peu de voisins par spin, c'est de placer le modèle sur un réseau de Bethe [90]. On parle alors de modèle "dilué".

Un réseau de Bethe est un graphe aléatoire, c'est-à-dire un ensemble de N sites [2], où chaque paire de sites ij présente un lien avec une probabilité c/N et pas de lien avec une probabilité $1-c/N$. Le nombre c est appelé connectivité du graphe. De cette manière chaque site a un nombre de voisins qui suit une distribution de Poisson de valeur moyenne c. On peut distinguer deux réseaux de Bethe : celui décrit précédemment, où la connectivité est fluctuante, et le sous-ensemble des graphes à connectivité constante, les graphes dits réguliers, où chaque site a c voisins exactement. Un graphe régulier est représenté en figure 3.1.

On peut par exemple définir un modèle qui est la version diluée du modèle de Sherrington et Kirkpatrick, en le plaçant sur le réseau de Bethe :

$$H = -\sum_{<ij>} J_{ij} S_i S_j \tag{3.1}$$

où les paires $<ij>$ sont les paires de voisins sur le graphe aléatoire.

Ces modèles sont exacts en champ moyen car les voisins d'un site ne sont presque pas corrélés entre eux, puisque qu'ils ne sont pas eux-mêmes voisins. Ceci est dû au fait que localement, tout graphe aléatoire avec un nombre de sites N suffisamment grand ressemble à un arbre (c'est-à-dire un graphe sans boucles), comme représenté sur la figure 3.2. Pour le comprendre, on peut calculer la taille typique des boucles dans un graphe aléatoire. Un site donné dans le

1. Il se trouve que, du point de vue de la transition de blocage, les empilements désordonnés ont des propriétés intéressantes parce qu'il se produit le fait bizarre qu'ils sont isostatiques. Mais leur côté amorphe n'est pas la cause même des propriétés mécaniques spécifiques. La preuve avec le cristal polydisperse du chapitre précédent.

2. Un réseau de Bethe est plus exactement un graphe aléatoire dans la limite thermodynamique $N \to \infty$.

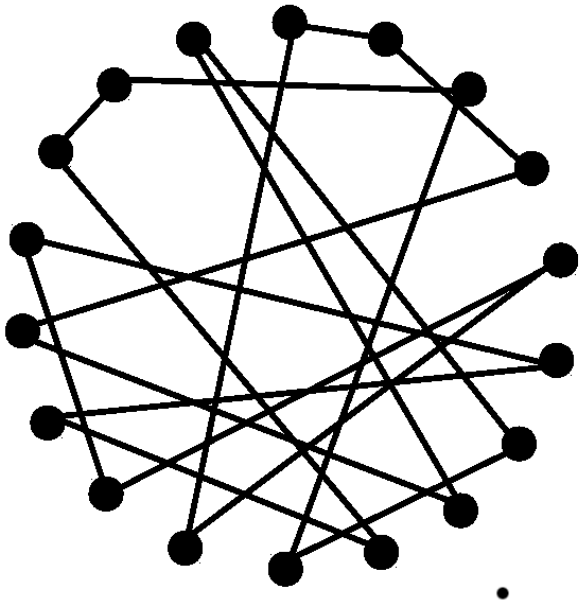


FIGURE 3.1: Un graphe aléatoire régulier avec $N = 18$ sites et une connectivité $c = 2$. Un réseau de Bethe de connectivité 2 est la limite thermodynamique ($N \to \infty$) d'un tel graphe.

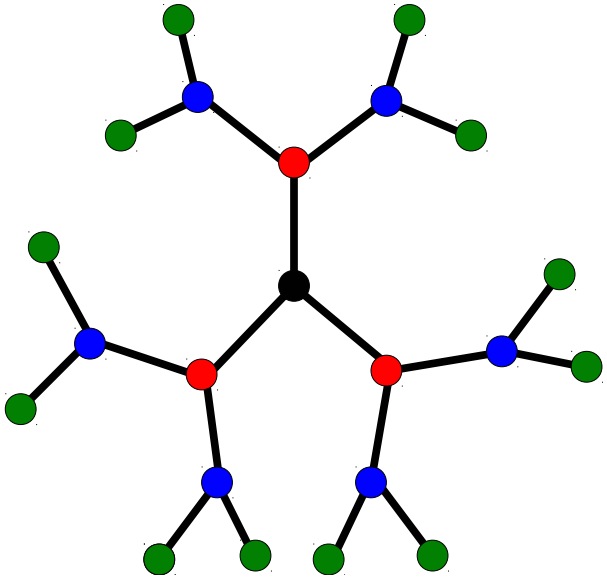


FIGURE 3.2: Un réseau de Bethe (ici, il est régulier avec une connectivité $c = 3$) ressemble toujours localement à un arbre, c'est-à-dire à un graphe sans boucles. On peut alors définir localement une distance à un site donné dans le graphe. Les sites rouges sont à une distance 1 du site noir, les bleus sont à une distance 2, les verts à une distance 3, etc. On ne retrouve le site noir en moyenne qu'à une distance $\sim \ln N$ (voir texte).

graphe possède en moyenne c voisins (qui sont par définition à une distance 1 du site i) qui eux-mêmes en possèdent en moyenne $c-1$ qui sont à une distance 2 de i, etc. Le nombre de sites qui sont à une distance l du site i est alors $c(c-1)^{l-1}$. On retrouve donc le site i avec probabilité 1 à une distance l^* telle que :

$$c(c-1)^{(l^*-1)} = N \tag{3.2}$$

La taille typique d'une boucle dans le graphe est donc :

$$l^* \simeq \ln\left(\frac{N}{c-1}\right) \tag{3.3}$$

Ainsi, deux voisins j et k du site i n'interagissent quasiment que par l'intermédiaire de i, car les autres chemins qui les relient sur le graphe sont de longueur $\sim \ln N$. Le modèle peut donc être résolu par une approche champ moyen.

Le champ moyen va cependant être un petit peu différent de l'approche usuelle à la Landau, avec un paramètre d'ordre dont les fluctuations sont négligées. Ici, cette approximation n'est certainement pas valide, car pour une faible connectivité c, le paramètre d'ordre va pouvoir fluctuer énormément de site à site. Il va donc falloir traiter la distribution complète de ce paramètre d'ordre (et non plus seulement sa valeur moyenne), et c'est cette distribution qu'on va pouvoir étudier à un niveau champ moyen (car c'est elle qui ne fluctue pas). Pour prendre l'analogie avec un ferromagnétique, les équations de champ moyen ne vont pas donner une équation auto-consistante sur la magnétisation m, mais sur la distribution $P(m)$ de la magnétisation.

C'est ce type de modèle champ moyen que nous avons décidé d'utiliser, car il nous permet d'avoir de la frustration (et donc potentiellement une transition vitreuse) *naturellement*, sans avoir recours à un désordre gelé autre que celui du graphe aléatoire.

3.1.2 Le modèle

La manière la plus naturelle d'avoir une transition de blocage est de travailler avec des sphères dures. Comment mettre des sphères dures sur un réseau de Bethe ? De la même manière que pour un modèle de spins ! On définit donc un modèle de sphères dures dilué avec le hamiltonien suivant :

$$H(\{\mathbf{x}\}) = \sum_{<ij>} V(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) \tag{3.4}$$

avec $\{\mathbf{x}\}$ l'ensemble des vecteurs position des N particules du système, qui sont définies dans un espace $\Gamma = [0,1]^d$ de dimension d avec des conditions aux limites périodiques, et V le potentiel associé à des sphères dures de rayons R_i :

$$V(r = |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) = \begin{cases} +\infty & \text{si } r < R_i + R_j \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \tag{3.5}$$

Le rayon moyen des sphères est appelé $\overline{R}$, et le rayon R_i de la sphère i vaut $R_i = a_i \overline{R}$. On s'autorise à avoir une polydispersité p dans le système, et on lui donne une mesure usuelle qui est l'écart-type du rayon normalisé par la moyenne :

$$p = \frac{\sqrt{< R^2 - \overline{R}^2 >}}{\overline{R}} \tag{3.6}$$

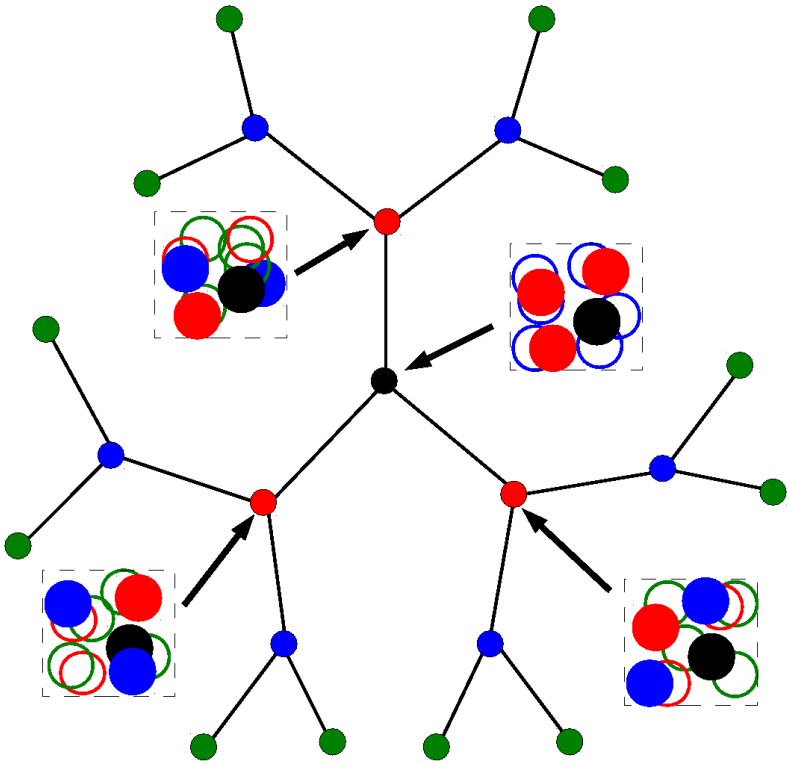


FIGURE 3.3: Le modèle de sphères dures dilué pour $c = 3$. Le système vu par le site central (en noir) et par les sites qui l'entourent (en rouge) est schématisé dans les encadrés. Dans ces encadrés, seuls les premiers (disques pleins) et deuxièmes voisins (disques creux) sur le graphe sont représentés.

Les paires de particules $< ij >$ dans le hamiltonien sont donc définies par un réseau de Bethe régulier [3] de connectivité c.

Il y a donc deux espaces différents dans ce modèle : l'espace du réseau de Bethe, qui définit qui peut interagir avec qui, et l'espace des degrés de liberté internes (les positions des sphères) qui prend la forme classique d'un espace continu de dimension d. La situation est schématisée dans la figure 3.3.

3.1.3 Paramètres thermodynamiques

Pour pouvoir faire de la physique statistique, il faut qu'on introduise une dynamique microscopique qui permette de visiter l'espace des phases. Cela "simule" dans un problème avec des interactions de type sphères dures l'effet de la température. Dans notre travail, nous avons utilisé une dynamique Monte-Carlo.

Une fois qu'on a une telle dynamique, on peut définir les paramètres thermodynamiques qui vont caractériser la phase d'équilibre du système. Comme la température n'est pas pertinente

3. On pourrait prendre un graphe à connectivité fluctuante, mais il nous paraît conceptuellement plus simple, si on a le choix, de se restreindre à un graphe à connectivité constante.

pour les sphères dures (en dehors du fait qu'elle permette de visiter l'espace des phases), on la fixe définitivement à $T = 1$. Il ne reste alors que deux paramètres thermodynamiques couplés, la fraction volumique et la pression. On définit la première par :

$$\phi = v_d\left(\overline{R}\right) = \frac{\pi^{d/2}\overline{R}^d}{\Gamma\left(\frac{d}{2}+1\right)} \tag{3.7}$$

où $v_d\left(\overline{R}\right)$ est le volume d'une sphère de rayon $\overline{R}$ en dimension d. C'est donc pour nous la fraction du volume total occupé par une sphère (non pas N sphères comme dans la définition usuelle de la fraction volumique dans un modèle non dilué).

On couple la pression à la fraction volumique de manière à ce que la probabilité d'avoir une configuration avec une fraction volumique ϕ soit proportionnelle à $e^{NP\phi}$.

Ce modèle redonne naturellement un système de sphères dures classique (non-dilué) en dimension d si on prend $c = N - 1$. Dès qu'on choisit c fini, dans la limite thermodynamique, le modèle est exact en champ moyen pour la raison exposée dans la section précédente.

3.1.4 Contraintes sur la connectivité et la dimension

Si on veut avoir la possibilité d'une transition de blocage qui soit comparable à celle observée dans les sphères dures en dimension d, il faut certainement pouvoir bloquer les sphères localement à haute fraction volumique. Cela impose d'avoir au minimum $d+1$ voisins, car c'est le nombre de contacts nécessaires pour pouvoir bloquer (localement) une sphère. Il faut aussi laisser à l'empilement la possibilité d'être globalement bloqué, ce qui nécessite au minimum l'isostaticité. Dans ce cas, les sphères doivent *en moyenne* avoir $2d$ voisins, ce qui implique que la connectivité soit strictement plus grande. On doit donc avoir $c > 2d$.

D'un autre côté, le caractère champ moyen du modèle est garanti par le fait que les boucles typiques dans le réseau de Bethe sont très longues. D'un point de vue pratique, pour nos simulations, on s'attache à avoir $N/c \geq 10$. Des mesures simples de validité du champ moyen, comme par exemple la vérification de l'équation d'état, nous montrent que ce régime est parfaitement approximé par le champ moyen.

Concernant la dimension du système, outre le fait de vouloir se limiter à des dimensions $d \leq 3$ pour des raisons de réalisme du modèle et de coût numérique pour les simulations, on doit noter que le cas $d = 1$ n'est pas intéressant pour les buts qu'on s'est fixés. En effet, dans un système de sphères dures unidimensionnel, les particules ne peuvent pas se croiser. La condition initiale détermine les positions relatives d'une particule avec ses voisines sur le graphe. Cela a pour effet en particulier de donner un poids très important dans la détermination du point de blocage aux petites boucles sur le graphe. Même si les boucles de longueur finie ont une densité qui s'annule dans la limite thermodynamique, elles existent dans toute réalisation de graphe. Or une boucle de taille l va imposer un rayon maximal R_{max} aux particules qui vérifie [4] (voir Fig. 3.4) :

$$2R_{max}l = k \tag{3.8}$$

où k est un entier compris entre 1 et $l/2$, qui dépend de l'ordre relatif initial des particules. Si il existe une boucle peu longue pour laquelle k est faible, la valeur maximale pour le rayon (et donc le point J) va être déterminée par cette boucle. Le point J perd alors toute origine collective. Il faut donc impérativement travailler avec $d > 1$. Dans la pratique nous avons choisi de nous restreindre à $d = 2$, pour des raisons d'efficacité dans les simulations numériques.

4. Pour des sphères (segments) monodisperses. L'effet est le même si on considère la polydispersité

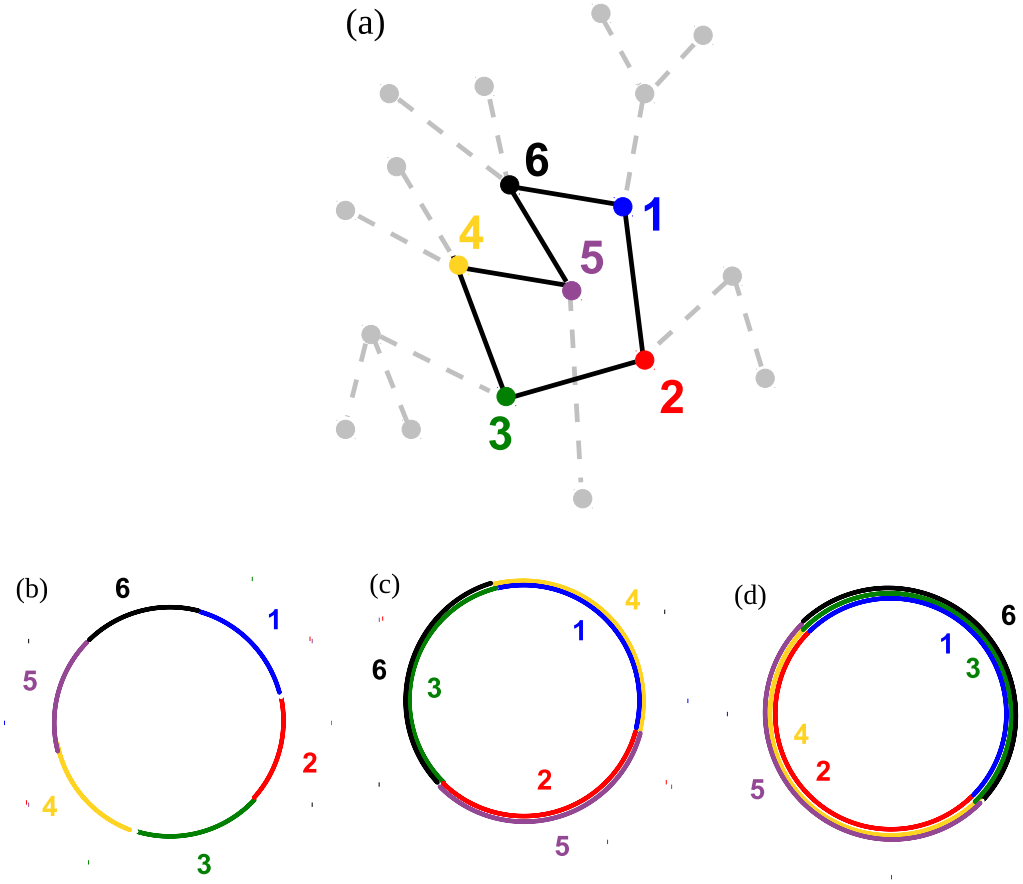


FIGURE 3.4: **(a)** En $d = 1$ une boucle de taille $l = 6$ empêche les sphères d'avoir un rayon supérieur à la limite donnée par l'équation 3.8. En effet, si on représente les configurations sur un cercle (qui représente l'intervalle $[0,1]$ avec les conditions aux limites périodiques), trois cas sont possibles, selon l'ordre initial des sphères (qui sont en $d = 1$ des segments) sur l'intervalle. **(b)** Si les segments sont ordonnés selon un ordre croissant (le segment 2 entre le 1 et le 3, la segment 3 entre le 2 et le 4, etc), le point de blocage est atteint lorsque tous les segments sont mis bout à bout : une augmentation de leur longueur produirait des recouvrements. C'est le cas $k = 1$ de l'équation 3.8. **(b)** Si l'ordre initial comporte une inversion, le point de blocage est le cas $k = 2$. **(c)** Avec deux inversions, le point de blocage est le cas $k = l/2 = 3$. On peut montrer que les cas avec des inversions plus nombreuses peuvent se ramener aux cas précédents.

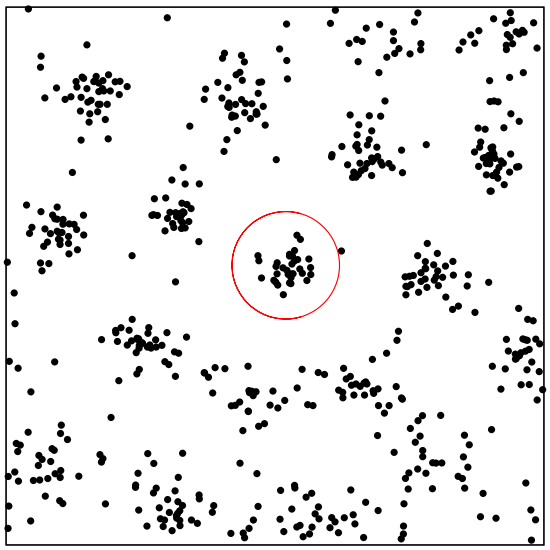


FIGURE 3.5: Configuration à haute densité/pression avec $N = 600$ et $c = 60$. Il apparaît une phase "modulée" dans le système. Les particules s'organisent en un nombre limité de piles. Chaque pile contient des particules qui ne sont pas reliées sur le graphe, de sorte que cette configuration est bien à énergie nulle. Une sphère (en rouge) montre que les piles voisines sont presque au contact. L'imperfection des empilements est principalement due au fait que le système est hors équilibre, car le temps de relaxation du système est très important à ces fractions volumiques.

3.1.5 Phase modulée, équivalence avec le problème du coloriage

Une autre contrainte s'est imposée à nous sur la nécessité d'avoir de la polydispersité dans le rayon des sphères.

Quand les sphères sont monodisperses, le liquide uniforme est instable à haute fraction volumique/pression. Pour augmenter sa fraction volumique le système s'auto-organise en regroupant au maximum les particules qui ne sont pas voisines sur le graphe. Il apparaît une phase "modulée", où les sphères se regroupent en piles de particules qui n'interagissent pas. Cette situation est représentée en figure 3.5. Les piles s'organisent selon une structure amorphe la plupart du temps, à cause des conditions aux limites : le nombre de piles étant généralement faible (au plus de l'ordre de la dizaine) pour les simulations que nous avons menées, il est difficile de trouver un arrangement régulier qui soit compatible avec les conditions aux limites périodiques.

Cette phase est relativement difficile à faire apparaître, car elle se situe dans des régions de fraction volumique pour lesquelles le temps de relaxation est assez grand.

Si on associe une "couleur" à chacune des q piles, on s'aperçoit que le système est alors dans une phase qui réalise un "coloriage" du graphe aléatoire associé avec q couleurs. Un coloriage à q couleurs est une manière d'associer une des couleurs à chaque noeud du graphe, sans que deux noeuds voisins sur le graphe aient la même couleur.

Bien que notre modèle ait des degrés de liberté internes continus, il semble que les états denses se comportent comme si le problème était discret, avec un nombre fini de positions

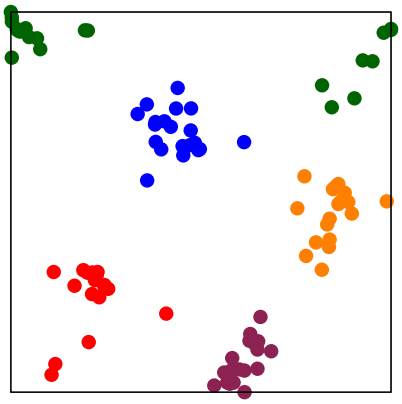


FIGURE 3.6: Configuration à haute densité/pression avec $N = 100$ et $c = 13$. Chaque pile de particules a été associée à une couleur, et on a ainsi pu donner un coloriage du graphe avec cinq couleurs.

(couleurs) accessible à chaque sphère. Dit autrement, l'état fondamental du problème continu est le même que celui du problème discret, bien que l'espace des configurations soit infiniment plus grand.

Nous avons pu explicitement colorier avec $q = 5$ couleurs un graphe aléatoire avec $c = 13$ en assignant une couleur à chaque pile de la phase modulée à haute fraction volumique. Le résultat est représenté en figure 3.6. Il faut noter que pour une connectivité $c = 13$, il n'est pas possible de colorier un graphe aléatoire avec moins de $q = 5$ couleurs [91]. Inversement, avec cinq couleurs, on peut colorier des graphes jusqu'à $c = 15$ [91] : à $c = 13$, on n'est donc pas très contraints avec cinq couleurs, et pourtant, on ne peut pas trouver d'arrangement avec une fraction volumique plus grande que celle qui réalise un coloriage avec ce nombre de couleurs.

Pour certaines connectivités cependant, le résultat n'est pas si clair. Par exemple, la figure 3.7 présente des configurations à haute fraction volumique pour un graphe de connectivité $c = 20$. Le système possède une phase modulée mais semble hésiter entre plusieurs nombres de piles. Certaines "couleurs" ont l'air bien définies, alors que d'autres ne peuvent pas être distinguées. On observe alors un cas intermédiaire entre un empilement à 6, 7, voire 8 piles, quand le meilleur coloriage possible est avec $q = 7$ couleurs [91].

De manière générale, simuler le modèle de sphères dures dilué n'est pas une manière numériquement efficace de colorier un graphe, même quand le nombre de piles naturellement sélectionné par le système est sans ambiguïté. Il est possible que l'inefficacité provienne de la taille infiniment plus grande de l'espace des configurations dans le modèle des sphères dures dilué.

Il est intéressant de constater que le lien avec le problème du coloriage donne une forte indication que notre modèle subit une transition vitreuse thermodynamique de type 1-BSR. C'est en effet ce qui se passe pour le coloriage [91].

Du point de vue de nos motivations pour introduire ce modèle, l'équivalence avec le colo-

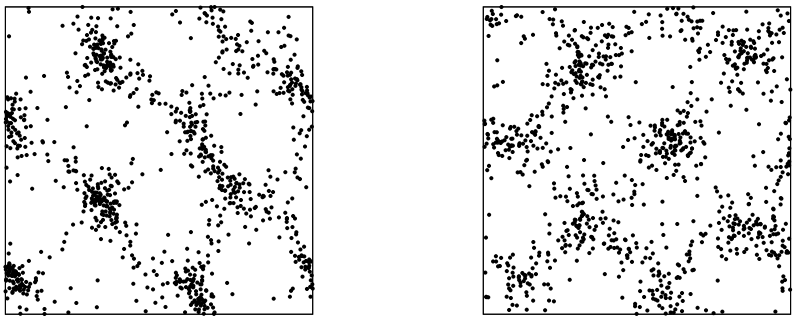


FIGURE 3.7: Configurations à haute fraction volumique pour $N = 1000$ et $c = 20$. Pour cette connectivité, le choix du nombre de pile n'est pas clair, et on ne peut pas définir un coloriage du graphe à partir de ces configurations. Il semble y avoir entre 6 et 8 piles. Étonnamment, la configuration de droite, qui semble compter plus de piles que celle de gauche, a une fraction volumique plus élevée.

riage pose cependant plusieurs problèmes. D'une part, la modulation et le phénomène de discrétisation de la fraction volumique maximale qui l'accompagne sont des manifestations absentes d'un verre structural plus classique. Mais surtout, cette configuration est une catastrophe pour la présence d'isostaticité à la transition de blocage. En effet, la transition de blocage correspond pour la phase modulée/coloriée à un superposition parfaite des sphères dans chaque pile, et un arrangement des piles de manière à être exactement au contact deux à deux (une sorte d'empilement aléatoire compact de piles). On ne peut pas trouver de configuration modulée avec une fraction volumique plus grande, sans créer de recouvrements. Mais une telle configuration fait que chaque sphère est en contact avec toutes ses voisines qui sont dans les piles adjacentes à la sienne. Comme le nombre total de piles est fini (car il ne dépend que de la connectivité, pas de N), cela signifie que chaque sphère est en contact avec un nombre extensif de voisines exactement à la transition de blocage. Cela interdit bien sûr toute isostaticité dans le système. En fait, tout se passe comme dans le cas du cristal de sphères dures en dimension finie : du moment qu'il y a une forme d'ordre dans le système, avec une brisure spontanée de la symétrie de translation, on gagne en fraction volumique mais on perd l'isostaticité, avec de manière générale un nombre de voisins nettement plus grand que $2d$. Pourtant, dans le cas du modèle de sphères dures dilué, la phase "ordonnée" est bel est bien vitreuse.

Pour contourner ces problèmes, nous avons introduit de la polydispersité dans le rayon des sphères, qui rend l'arrangement des piles entre elles difficile, car leurs parois deviennent comme "rugueuses". Pour une polydispersité de l'ordre de $p = 0.1$, la phase modulée n'est plus présente dans le système.

3.2 Paysage pseudo-énergétique

3.2.1 Un problème de satisfaction de contraintes

On peut voir ce modèle, tout comme le modèle classique des sphères dures en dimension d, comme un problème de satisfaction de contraintes [92].

On peut toujours diviser l'espace des configurations disponibles Γ en deux parties, les configurations $\{\mathbf{x}\}$ pour lesquelles il n'y a pas de superpositions ($H(\{\mathbf{x}\}) = 0$), et celles pour les-

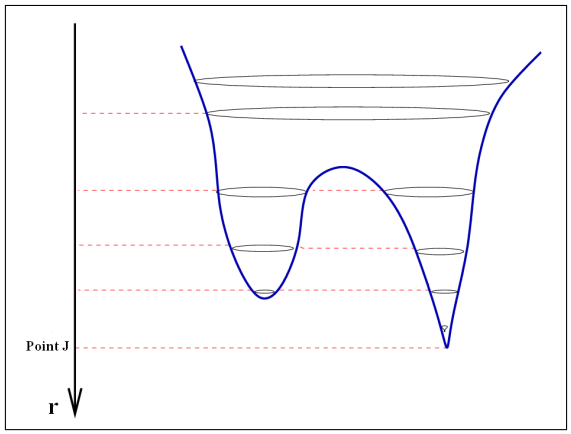


FIGURE 3.8: De [92]. Une vue schématique du paysage pseudo-énergétique, qui représente l'espace des configurations disponibles en fonction de la fraction volumique ϕ, que l'on peut voir comme une contrainte. Au-delà d'une certaine valeur de ϕ, on ne peut plus trouver de configurations acceptables pour le système. Cette situation apparaît comme un minimum dans le paysage pseudo-énergétique. On peut alors voir le point J comme étant la fraction volumique typique de ces minima.

quelles il y en a au moins une ($H(\{\mathbf{x}\}) = +\infty$). Ces dernières sont inaccessibles au systèmes, à cause de la contrainte de sphères dures. On peut noter l'interface entre ces deux régions $\mathcal{C}$. Il est évident que plus la fraction volumique ϕ des sphères est grande, plus il est difficile de trouver des configurations sans superpositions. On peut donc essayer de donner une analyse du modèle en terme d'une contrainte mesurée par ϕ.

Si on représente l'interface $\mathcal{C}$ en fonction de ϕ, on voit alors apparaître une surface comme celle représentée en figure 3.8 [73, 92]. Par définition, cette surface délimite, en fonction de ϕ, l'espace des configurations accessibles du système. Alternativement, on peut la définir comme la fonction qui à toute configuration $\{\mathbf{x}\}$ associe la fraction volumique maximale pour laquelle il n'y a pas de superpositions :

$$\mathcal{C}(\{\mathbf{x}\}) = \max\left[\phi | H(\{\mathbf{x}\}, \phi) = 0\right] \tag{3.9}$$

Cette surface doit avoir une certaine régularité. La fonction $\mathcal{C}(\{\mathbf{x}\})$ n'est pas multivaluée, car l'espace de configurations accessibles associé à $\phi + \mathrm{d}\phi$ doit être strictement inclus dans celui associé à ϕ (une configuration acceptable avec une fraction volumique $\phi + \mathrm{d}\phi$ l'est aussi avec une fraction volumique ϕ). Elle est continue car deux configurations séparées d'un déplacement infinitésimal $\{\mathrm{d}\mathbf{x}\}$ prennent des valeurs de $\mathcal{C}$ infinitésimalement différentes. On peut par exemple montrer simplement que :

$$\min_{ij}\left[\frac{(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j).(\mathrm{d}\mathbf{x}_i - \mathrm{d}\mathbf{x}_j)}{a_i + a_j}\right] < \frac{\Gamma(d/2+1)^{1/d}}{\pi^{1/2}}\left[\mathcal{C}(\{\mathbf{x}+\mathrm{d}\mathbf{x}\})^{1/d} - \mathcal{C}(\{\mathbf{x}\})^{1/d}\right] < \max_{ij}\left[\frac{(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j).(\mathrm{d}\mathbf{x}_i - \mathrm{d}\mathbf{x}_j)}{a_i + a_j}\right] \tag{3.10}$$

On appelle cette surface "paysage pseudo-énergétique", par analogie avec les paysages d'énergie qu'on peut définir dans ces systèmes avec un potentiel régulier. Le paysage pseudo-énergétique en est en quelque sorte la généralisation pour des potentiels durs, que l'on rencontre pour les sphères dures mais aussi pour des problèmes d'optimisation combinatoire, comme le coloriage par exemple. On prend comme convention de représenter le paysage avec

l'axe de la contrainte $\overline{R}$ orienté vers le bas, afin de renforcer l'analogie avec les paysages d'énergie. Dans cette représentation, les configurations qui satisfont une contrainte forte correspondent aux configurations qui ont une énergie faible dans les systèmes où on peut définir un paysage d'énergie.

3.2.2 Paysage pseudo-énergétique et thermodynamique

Le paysage pseudo-énergétique délimite les configurations accessibles au système en fonction de la fraction volumique. L'entropie $S(\phi)$ est associée au volume de l'espace des configurations pour une fraction volumique donnée. On peut donc lire directement la thermodynamique du modèle des sphères dures dilué dans la forme du paysage. En particulier, on peut décrire la signature d'un scénario de transition vitreuse de type 1-RSB dans le paysage pseudo-énergétique.

La phase liquide correspond ainsi à des fractions volumiques où le paysage est constitué d'un seul bassin connexe. Le système est alors ergodique, le bassin pouvant être entièrement visité.

La transition de type mode-coupling, ou transition vitreuse dynamique, se traduit par la fragmentation du liquide en un nombre exponentiel de bassins, à partir d'une fraction volumique ϕ_d. Dans cette décomposition, les bassins d'une entropie $s(\phi)$, qui ont une entropie configurationnelle $\Sigma(s)$ dominent la thermodynamique à une fraction volumique ϕ donnée. Le système est toujours dans la phase liquide dans le sens où chaque bassin est métastable, mais l'ensemble des bassins constitue l'état liquide (l'entropie du liquide est par exemple $S(\phi) = s(\phi) + \Sigma(s)$). La dynamique du système est cependant gelée : le temps nécessaire pour passer d'un bassin métastable à un autre est exponentiel dans la taille du systèmge.

Enfin, une transition vitreuse thermodynamique intervient à ϕ_K, où le nombre de bassins devient sous-exponentiel (cela se signale donc par une entropie configurationnelle qui s'annule). Chaque bassin contribue alors significativement à la mesure thermodynamique : ce sont des états stables.

La figure 3.9 résume schématiquement ce scénario. Elle représente des tranches "microcanoniques" (*ie* à fraction volumique fixée) du paysage pseudo-énergétique.

Enfin, on peut aussi donner une interprétation aux empilements bloqués : une configuration bloquée, qui est à une fraction volumique au-delà de laquelle on ne peut plus trouver de configurations qui satisfont la contrainte de non-superposition entre les sphères, est un minimum du paysage.

3.3 Diagramme de phase

Il est possible d'étudier la phase d'équilibre avec des méthodes de champ moyen. Ce travail a été effectué par Mézard, Parisi, Tarzia et Zamponi [93].

Nous donnons dans cette section une idée du calcul qu'ils ont effectué. Techniquement, il se base sur la méthode dite de la cavité, qui permet d'étudier l'énergie libre de modèles construits sur un réseau de Bethe.

Cette méthode tire parti de la structure en arbre (au moins localement) du réseau. Cette structure permet d'écrire des relations de récursion sur la distribution des degrés de liberté internes en les propageant sur les "branches" de l'arbre. Ces relations de récursion sont naturellement des équations fermées pour cette distribution, qui ressemblent en fait à des équa-

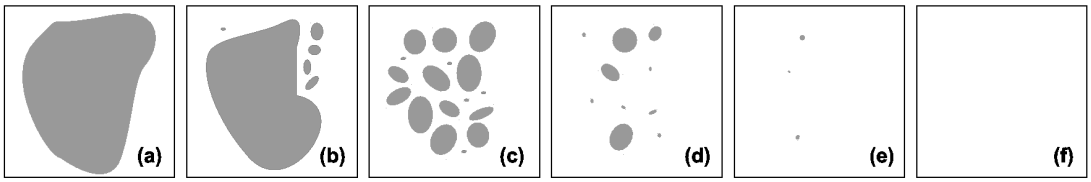


FIGURE 3.9: L'espace des configurations est divisé en deux parties, en gris les configurations disponibles, en blanc celles qui présentent des superpositions. **(a)** et **(b) :** Pour $\phi < \phi_d$, le système est dans une phase liquide qui constitue un volume connexe. Certains îlots séparés peuvent apparaître, mais ils sont négligeables dans la mesure thermodynamique. **(c) :** A $\phi = \phi_d$, le bassin liquide se divise en un nombre exponentiel de bassins métastables, dans lesquels le système reste coincé dynamiquement, car ils sont séparés par des barrières extensives (donc infinies). Mais l'entropie totale est continue en ce point, et le système reste liquide d'un point de vue thermodynamique. **(d) :** Le nombre de bassins diminue si on augmente la densité au delà de ϕ_d, et à $\phi = \phi_K$, il devient sous-exponentiel. C'est la transition de Kauzmann. Chaque bassin participe significativement à la mesure thermodynamique, ce sont des états d'équilibre, les états de verre idéal. **(e) :** A $\phi = \phi_K^0$, les états de verre idéal sont comprimés à leur point de blocage, on arrive aux minima les plus profonds du paysage pseudo-énergétique. Ce sont les dernières configurations disponibles, les empilements les plus denses qu'on puisse atteindre. **(f) :** Pour $\phi > \phi_K^0$, il n'y a plus de configurations disponibles.

tions de champ moyen. Ainsi, les solutions de ces équations sont les distributions d'équilibre du problème.

Plus concrètement, on s'intéresse à la probabilité $\psi_{j\to k}(\mathbf{x})$ pour un site j dans le graphe d'être à une position $\mathbf{x}$ sachant qu'il est connecté à tous ses voisins *sauf* k. Cela correspond à une construction itérative du graphe telle que représentée en figure 3.10.

On a alors des relations simples sur les ψ :

$$\psi_{j\to k}(\mathbf{x}_j) = \frac{1}{Z_{j\to k}} \prod_{i\in \bar{j}-k} \int \mathrm{d}\mathbf{x}_i e^{-V(\mathbf{x}_i-\mathbf{x}_j)} \psi_{i\to j}(\mathbf{x}_i) = \mathcal{F}\left[\left\{\psi_{i\to j}(\mathbf{x}_i), i \in \bar{j}-k\right\}\right] \tag{3.11}$$

où $\bar{j}-k$ est l'ensemble des c voisins de j excepté k. Un ensemble de champs $\psi_{j\to k}$ qui vérifient ces équations est une solution qui décrit un état du système.
L'entropie associée à une de ces solutions s'écrit [5] :

$$S = \sum_i \ln \int \mathrm{d}\mathbf{x}_i \prod_{j\in\bar{i}} \int \mathrm{d}\mathbf{x}_j e^{-V(\mathbf{x}_i-\mathbf{x}_j)} \psi_{j\to i}(\mathbf{x}_j) - \sum_{<ij>} \ln \int \mathrm{d}\mathbf{x}_i \mathrm{d}\mathbf{x}_j \psi_{i\to j}(\mathbf{x}_i)\psi_{j\to i}(\mathbf{x}_j) e^{-V(\mathbf{x}_i-\mathbf{x}_j)} \tag{3.12}$$

Comme les équations 3.11 sont impossibles à résoudre à l'échelle d'un graphe, on ne peut s'intéresser qu'aux propriétés statistiques en moyennant sur l'ensemble des graphes possibles [6]. Sur un graphe régulier, on s'attend à ce que tous les sites aient la même probabilité ψ, car ils

5. Pour un potentiel plus général que des sphères dures, c'est bien sûr l'énergie libre qui serait la fonctionnelle importante.

6. Cette procédure est habituelle pour tout problème avec désordre gelé. On compte comme d'habitude sur le fait que les fluctuations de graphe à graphe sont suffisamment faibles dans la limite thermodynamique pour que la solution typique soit vérifiée dans toute instance typique du désordre.

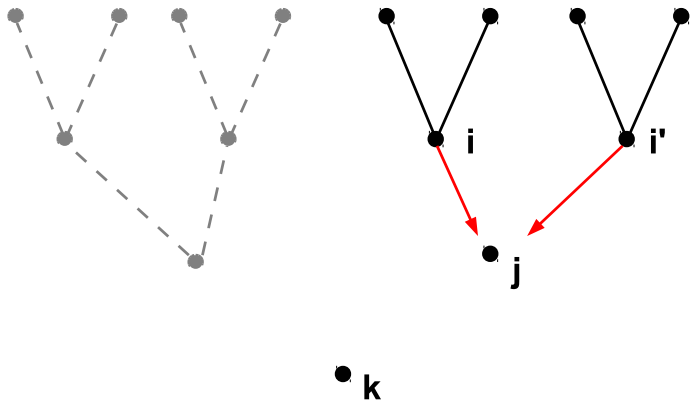


FIGURE 3.10: La méthode de la cavité permet d'obtenir l'énergie libre d'un modèle défini sur un réseau de Bethe. Elle est basée sur des relations de récursion qui correspondent à la construction itérative du réseau qui est schématisée ici pour une connectivité $c = 3$. Cette construction s'appuie comme on le voie fortement sur la structure locale en arbre du réseau de Bethe, en ajoutant itérativement des sites des branches vers les racines. Bien sûr, cette structure n'est que locale, le réseau de Bethe ne possède globalement pas de sites privilégiés qui sont "racines" ou "feuilles", mais la structure locale en arbre suffit pour poser les équations de la cavité.

ont tous localement le même environnement. Les solutions de Eq. 3.11 sont donc les points fixes qui vérifient :

$$\psi_{\rightarrow}(\mathbf{x}) = \frac{1}{Z_{\rightarrow}} \prod_{i=1}^{c-1} \int \mathrm{d}\mathbf{x}_i e^{-V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x})} \psi_{\rightarrow}(\mathbf{x}_i) = \mathcal{F}[\psi_{\rightarrow}] \tag{3.13}$$

3.3.1 Cas simple : la solution "RS" pour $\phi < \phi_d$

Pour des fractions volumiques faibles, on s'attend à ce qu'il n'y ait qu'un seul état, liquide, qui forme un bassin connexe dans le paysage pseudo-énergétique.

Cette phase liquide est obtenue simplement en imposant que la seule solution possible est la solution pour laquelle un site visite tout l'espace disponible sans position préférentielle :

$$\psi(\mathbf{x}) = 1 \tag{3.14}$$

On vérifie qu'elle est bien solution de l'équation 3.13. On peut montrer qu'elle est en fait la seule solution pour une fraction volumique inférieure à une fraction volumique limite ϕ_d. On appelle souvent cette solution "RS", pour (pour l'anglais "replica symmetric", par opposition à l'éventuelle solution qui brise la symétrie des répliques), par analogie avec la solution liquide des modèles entièrement connectés.
L'entropie du liquide est obtenue par l'équation 3.12 :

$$S_{liq} = \frac{Nc}{2} \ln\left(1 - 2^d v_d\right) \tag{3.15}$$

On a alors pour équation d'état :

$$P = \frac{2^{d-1}c}{1-2^d v_d} \tag{3.16}$$

Il faut noter qu'avec notre définition de la pression (couplée à la fraction volumique), il y a une pression limite dans le système au-dessous de laquelle le système est un gaz parfait (la fraction volumique s'annulant) :

$$P_{min} = 2^{d-1}c \tag{3.17}$$

3.3.2 Solution "1-BSR" : transitions vitreuses

Pour des fractions volumiques supérieures à ϕ_d, il apparaît d'autres solutions, non triviales, aux équations 3.11. Le nombre de nouvelles solutions est exponentiel en la taille du système : cela ressemble fort aux états métastables du scénario 1-BSR.

Comme on va vouloir étudier un cas où il y a potentiellement une transition de type 1-RSB, il faut développer un formalisme capable de traiter plusieurs (et même une infinité !) d'états, et donc de solutions aux équations 3.11.

L'idée principale est d'écrire la fonction de partition du liquide en la décomposant sur tous les états :

$$e^{NS} = \sum_\alpha e^{N s_{\{\psi\alpha\}}} = \int ds e^{N(s+\Sigma(s))} \tag{3.18}$$

où les états, indexés par α, ont une entropie s_α. On voit donc que le poids statistique d'un état α est $e^{N s_{\{\psi\alpha\}}}$. Dans la deuxième égalité, on a regroupé les états par leur valeur d'entropie, ce qui fait apparaître le nombre d'états avec entropie s par l'intermédiaire de la complexité $\Sigma(s)$.

Comment traduire cela dans les équations de récursion ? Le fait d'avoir plusieurs états nous oblige tout d'abord à utiliser des distributions $\mathcal{P}_{j\to k}[\psi_{j\to k}]$, qui sont les probabilités d'avoir une probabilité $\psi_{j\to k}(\mathbf{x}_j)$ sur le site j en absence de k. Ensuite, il faut donner le poids correct $e^{N s_{\{\psi\}}}$ à chaque famille de champ $\{\psi_{j\to k}\}$ (chaque état) qui a une contribution non nulle dans $\mathcal{P}_{j\to k}[\psi_{j\to k}]$. La récursion s'écrit alors :

$$\mathcal{P}_{j\to k}[\psi_{j\to k}] = \frac{1}{Z_{j\to k}} \int \prod_{i\in\overline{j}-k} D[\psi_{i\to j}(\mathbf{x}_i)]\mathcal{P}_{i\to j}[\psi_{i\to j}]\delta\left(\psi_{j\to k} - \mathcal{F}\left[\left\{\psi_{i\to j}, i\in\overline{j}-k\right\}\right]\right) Z^0_{j\to k} \tag{3.19}$$

avec $Z^0_{j\to k}$ qui assure le bon poids à chaque état :

$$Z^0_{j\to k} = \int d\mathbf{x}_j \prod_{i\in\overline{j}-k} d\mathbf{x}_i \psi_{i\to j}(\mathbf{x}_i) e^{-V(\mathbf{x}_i-\mathbf{x}_j)} \tag{3.20}$$

Si on veut pouvoir accéder à la complexité, on peut calculer quelque chose d'un peu plus général, en utilisant en plus un paramètre m qui va se coupler à l'entropie interne, de manière à avoir, à la place de l'équation 3.18, l'entropie suivante :

$$e^{NS(m)} = \sum_\alpha e^{N m s_{\{\psi\alpha\}}} = \int ds e^{N(ms+\Sigma(s,m))} \tag{3.21}$$

De cette façon, on peut remonter à la complexité à l'équilibre (c'est-à-dire pour $m = 1$) par :

$$\Sigma(s, m=1) = -m^2 \frac{\partial(S(m)/m)}{\partial m}\bigg|_{m=1} \tag{3.22}$$

Ce nouveau paramètre modifie la relation 3.19 simplement en actualisant le poids correspondant à chaque état :

$$\mathcal{P}_{j\to k}[\psi_{j\to k}] = \frac{1}{Z_{j\to k}} \int \prod_{i\in \bar{j}-k} D[\psi_{i\to j}(\mathbf{x}_i)]\mathcal{P}_{i\to j}[\psi_{i\to j}]\delta\left(\psi_{j\to k} - \mathcal{F}\left[\left\{\psi_{i\to j}, i\in \bar{j}-k\right\}\right]\right)\left(Z^0_{j\to k}\right)^m \tag{3.23}$$

Comme pour la phase RS, il faut maintenant moyenner sur les graphes, et constater que la connectivité constante nous impose que les états du système sont les points fixes de 3.23. L'équation de récursion à un niveau 1-BSR s'écrit alors :

$$\mathcal{P}[\psi_\to] = \frac{1}{Z_\to} \int \prod_{i=1}^{c-1} D[\psi^i_\to(\mathbf{x}_i)]\mathcal{P}[\psi^i_\to]\delta\left(\psi_\to - \mathcal{F}\left[\left\{\psi^i_\to\right\}\right]\right)\left(Z^0_\to\right)^m \tag{3.24}$$

L'entropie associée à la solution 1-BSR s'écrit maintenant :

$$\begin{aligned} S(m) = \quad & \ln \int \prod_{i=1}^{c}\left[\mathcal{P}[\psi^i_\to]D\psi^i_\to\right]\left[\int d\mathbf{x}\prod_i \int d\mathbf{x}_i \psi^i_\to(\mathbf{x}_i)e^{-V(\mathbf{x}_i-\mathbf{x})}\right]^m \\ & -\frac{z}{2}\ln \int \mathcal{P}[\psi^1_\to]D\psi^1_\to\mathcal{P}[\psi^2_\to]D\psi^2_\to\left[\int d\mathbf{x}d\mathbf{y}\psi^1_\to(\mathbf{x})\psi^2_\to(\mathbf{y})e^{-V(\mathbf{x}-\mathbf{y})}\right]^m \end{aligned} \tag{3.25}$$

La principale différence avec le cas d'un système entièrement connecté est que la distribution $\mathcal{P}[\psi(\mathbf{x})]$ ne va pas être centrée sur les champs $\psi(\mathbf{x})$ qui ont une forme gaussienne. En effet, dans les modèles entièrement connectés, le nombre extensif de voisins que possède un site garantit que le champ $\psi(\mathbf{x})$ soit gaussien, ce qui n'est plus le cas lorsque la connectivité est finie. Lorsque les champs sont gaussiens, l'équation 3.24 peut se ramener à une équation sur l'écart type de cette gaussienne [7] : le paramètre d'ordre se réduit à un nombre. Dans notre cas, il faut au contraire résoudre directement l'équation 3.24, et le paramètre d'ordre est alors une fonctionnelle [94].

Cette résolution peut être effectuée au moins à un niveau numérique, par une méthode de dynamique de populations [95, 96], dont l'idée est de trouver les points fixes de l'équation 3.24 en échantillonnant la distribution $\mathcal{P}[\psi_\to]$ avec une population de N champs $\psi_\to$ (qui sont eux-mêmes discrétisés) propagés par l'équation 3.11, en prenant soin de leur attribuer le bon poids dans l'équation 3.24.

Cela permet d'accéder à l'entropie $S(m)$ puis la complexité $\Sigma(\phi)$. Mézard et al. [93] trouvent alors une transition vitreuse de type 1-BSR pour $d = 2$ lorsque la connectivité est suffisamment grande ($c \geq 100$) : une transition dynamique à ϕ_d avec l'apparition d'un nombre exponentiel d'états métastables, puis une transition thermodynamique à $\phi_K > \phi_d$ où il ne reste qu'un nombre sous-exponentiel d'états vitreux, qui constituent alors la phase d'équilibre.

3.3.3 Equilibre et hors-équilibre, le rapport entre la transition vitreuse et la transition de blocage

On peut dessiner le diagramme de phase du modèle tel que sur la figure 3.11. Il correspond à un scénario de transition vitreuse de type 1-BSR. En particulier, le calcul de la phase d'équilibre nous montre qu'il existe bien une phase de verre idéal, séparé de la phase liquide par une transition vitreuse thermodynamique. Il y a donc toute une phase d'équilibre qui constitue un solide amorphe.

7. C'est alors l'exact équivalent du paramètre d'Edwards-Anderson

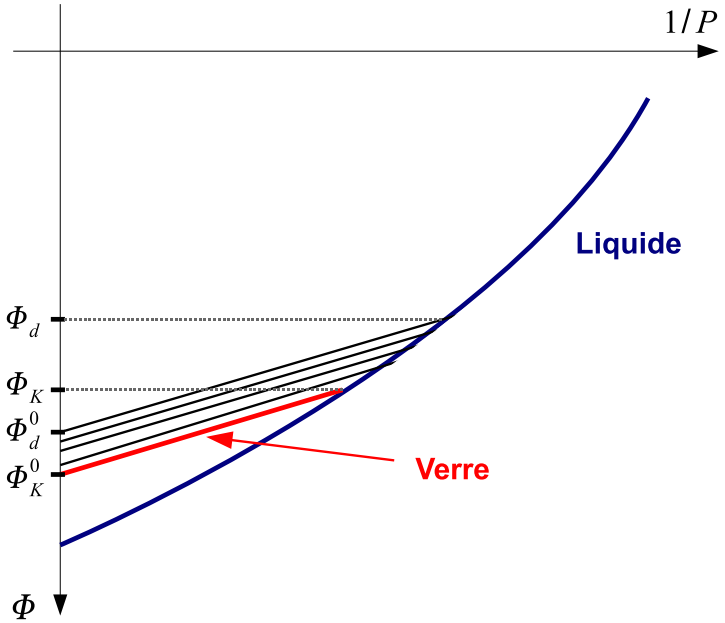


FIGURE 3.11: Le diagramme de phase du modèle de sphères dures dilué. A basse pression/basse fraction volumique, la phase d'équilibre est le liquide (en bleu). A une fraction volumique ϕ_K, se produit une transition vitreuse, et pour des fractions volumiques supérieures, c'est le verre "idéal" (en rouge) qui est la phase d'équilibre. Dynamiquement, il n'est pas possible cependant d'atteindre la phase verre idéal, car le temps de relaxation diverge dans le liquide à ϕ_d à cause de l'apparition d'un nombre exponentiel d'états métastables. Ces états sont représentés en noir. Au-delà de ϕ_d, le système est alors hors équilibre, et suit un des états métastables. Ces états se prolongent jusqu'à la ligne de pression infinie. Les moins denses (qui croisent la phase d'équilibre à ϕ_d) ont une fraction volumique ϕ_d^0 pour $P = \infty$.

Où est le point J dans ce diagramme ? Ou, posé autrement, où sont les configurations amorphes bloquées avec des sphères au contact ? Est-ce que la transition vitreuse à ϕ_K correspond au point J ?

Le seul endroit du diagramme de phase où l'on peut avoir des sphères au contact est sur la ligne de pression infinie. On s'aperçoit alors qu'il existe tout un intervalle de fraction volumique, entre ϕ_d^0 et ϕ_K^0, pour laquelle il existe de telles configurations, qui correspondent à des états amorphes métastables comprimés à pression infinie. En fait, les configurations bloquées constituent toute une famille d'états hors équilibre. Deux conclusions s'imposent : non seulement la transition de blocage n'est pas confondue avec la transition vitreuse (qui, elle, est à fraction volumique finie) ni avec la phase vitreuse (qui est une phase d'équilibre) mais en plus, elle n'a pas de fraction volumique bien définie. Il n'existe pas de point J dans ce modèle, mais plutôt un "segment J".

On pourrait argumenter que la transition de blocage correspond en fait uniquement au point de pression infinie dans la phase vitreuse idéale (à ϕ_K^0), et est donc le résidu à cette

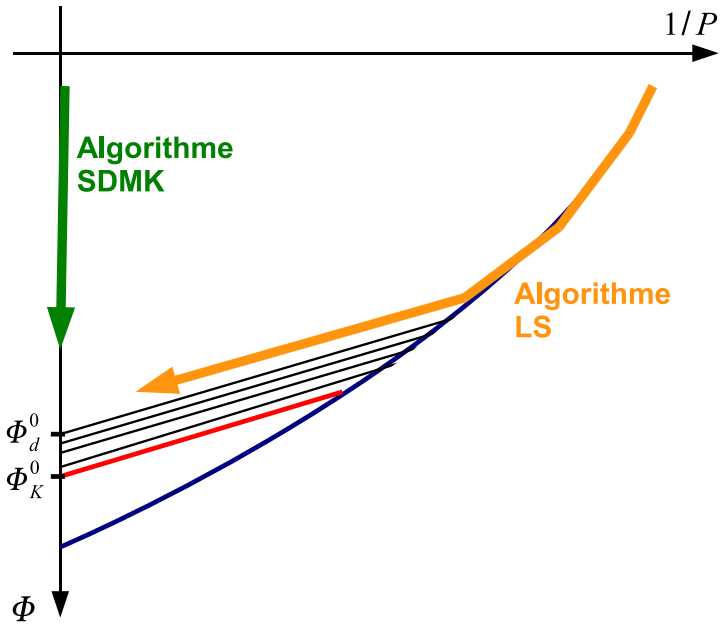


FIGURE 3.12: Les trajets schématiques des procédures de Stillinger-DiMarzio-Kornegay (SDMK) et Lubachevsky-Stillinger (LS) dans le diagramme de phase. Comme SDMK est essentiellement une descente de gradient, cela correspond à une "trempe" du système à pression infinie. LS, quant à lui, effectue une compression à vitesse finie, qui permet de suivre la phase d'équilibre (liquide) tant que le temps de relaxation est suffisamment faible. Ces algorithmes (comme tout autre algorithme) ne peuvent pas dépasser le seuil des états amorphes métastables qui se prolongent à pression infinie à une fraction volumique ϕ_d^0.

pression de la transition vitreuse. Mais ce point de vue ne peut pas tenir, car il faut constater qu'il n'existe pas d'algorithme qui nous permette d'explorer la phase de verre idéal, car le temps de relaxation de la phase liquide diverge bien avant la transition vitreuse, à ϕ_d. Entre ϕ_d et ϕ_K, le temps de relaxation est exponentiel dans la taille du système, comme dans tout modèle exact en champ moyen qui suit le scénario de la transition 1-BSR. Pourtant, il est clair que n'importe quel algorithme simple (par exemple un de ceux détaillés au chapitre précédent) va trouver des configurations bloquées du système, pour des fractions volumiques suffisamment élevées. Transition vitreuse et transition de blocage sont définitivement séparées pour le modèle de sphères dures dilué.

Dans quelle partie de l'espace des phases nous emmènent alors les algorithmes qui cherchent le point de transition de blocage ? Sur la ligne de pression infinie, on ne peut pas atteindre des fractions volumiques plus grandes que celle du seuil des états métastables ϕ_d^0. Si on fait une simulation destinée à trouver une fraction volumique au-delà de laquelle on ne peut plus trouver de configurations sans superpositions, on va nécessairement trouver une fraction volumique qui sera au plus ϕ_d^0. Par exemple, l'algorithme SDMK décrit dans le chapitre précédent suit une trajectoire dans le diagramme de phase qui est représentée schématiquement sur la fi-

gure 3.12. Il ne peut pas trouver d'états bloqués à une fraction volumique supérieure à ϕ_d^0 car cela nécessiterait d'avoir réussi à équilibrer le système dans la phase liquide au-delà de la transition vitreuse dynamique. On va donc trouver une fraction volumique pour la transition de blocage ϕ_J qui va éventuellement dépendre du protocole employé, mais qui va vérifier :

$$\phi_J \leq \phi_d^0 \tag{3.26}$$

Il n'est pas sûr cependant que l'on puisse trouver des configurations bloquées à des fractions volumiques strictement inférieures à ϕ_d^0. Il se pourrait que tous les algorithmes, qu'ils effectuent une compression instantanée (comme SDMK) ou qu'ils tentent d'équilibrer le système le plus longtemps possible dans la phase liquide (comme LS), se terminent exactement à ϕ_d^0. Cela serait le cas si le paysage pseudo-énergétique n'avait pas de minimum local au-dessus de ϕ_d^0, ou si ces minima locaux avaient un bassin d'attraction de volume négligeable.

3.4 Transition de blocage

Pour étudier la transition de blocage, nous avons d'abord utilisé l'algorithme SDMK tel que modifié par O'Hern et al.. Dans les cas où nous avons étudié des densités supérieures à la transition de blocage, nous avons utilisé des sphères molles avec le potentiel d'interaction harmonique :

$$V(r = |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) = \begin{cases} \left(1 - \dfrac{r}{R_i + R_j}\right)^2 & \text{si } r < R_i + R_j \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \tag{3.27}$$

En terme de paysage pseudo-énergétique, la procédure d'O'Hern et al. revient à se déplacer vers les minima du paysage en étant toujours sur la surface du paysage. En effet, après chaque itération de l'algorithme, certaines sphères dans le système sont juste au contact, ce qui implique, dans l'espace des configurations, qu'on touche des configurations avec superpositions.

3.4.1 Isostaticité

On montre que le point J est bien isostatique dans notre modèle. En figure 3.13, on a représenté le nombre de contacts moyen par particule en fonction du rayon lors d'une réalisation de l'algorithme SDMK pour un système bidimensionnel. Le nombre de voisins est non nul pour les fractions volumiques inférieures au point J, ce qui est un artefact de l'algorithme, qui visite des configurations très particulières (qui sont exactement sur les bords du paysage pseudo-énergétique) ayant des propriétés très différentes d'une configuration typique à la même fraction volumique. Le point important est de constater qu'au point J, pour lequel l'algorithme stoppe, la configuration obtenue semble posséder $z = 4 = 2d = z_{iso}$ contacts par particules.

Un décompte exact du nombre de contacts montre que l'isostaticité (cas d'égalité dans la relation Eq. 2.2) est réalisée à ± 2 contacts près dans un système de 1000 particules. Pour décompter précisément le nombre de contacts pour vérifier l'isostaticité, il faut éliminer les rattlers de l'empilement (voir chapitre précédent).

Pour effectuer cette élimination au point J, nous avons utilisé la méthode suivante : à partir d'une configuration bloquée obtenue par la procédure SDMK, nous effectuons quelques pas Monte-Carlo à température nulle dans le système. Comme les particules appartenant à la structure rigide sont bloquées, seuls les rattlers se déplacent, et ils se décollent du bord des

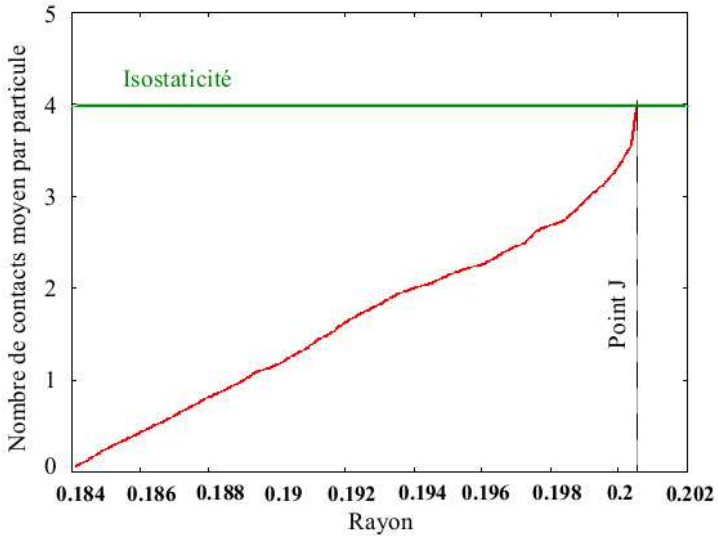


FIGURE 3.13: Nombre de contacts par particule moyen z lors d'une procédure Point J, pour un système avec $d = 2$, $N = 1000$, $c = 13$, avec une configuration initiale de densité proche de ϕ_d. Le point d'arrêt de l'algorithme correspond à une situation isostatique, avec $z = 2d$.

cages formées par les sphères voisines. Ensuite, nous éliminons les rattlers en effectuant un "effeuillage" : toutes les particules qui ne sont pas localement coincées (c'est-à-dire celles qui ont moins de $d+1$ contacts après les pas Monte-Carlo) sont effacées. Cette procédure est itérée jusqu'à ce qu'il ne reste plus que des sphères localement coincées. Il ne reste alors dans l'empilement que la structure rigide. C'est le nombre de contacts dans cette structure qu'on décompte.

3.4.2 Modes de vibration

Si nous avons des empilements amorphes isostatiques, nous voulons vérifier qu'ils présentent les propriétés vibrationnelles associées à l'isostaticité (voir chapitre précédent). On veut considérer ces modes dans deux cas différents : pour des empilements athermaux à $\phi > \phi_J$ [8], puis pour des configurations de fraction volumique $\phi < \phi_J$ à température finie. Pour les calculer, nous avons utilisé deux méthodes différentes.

3.4.2.1 $\phi > \phi_J$: la méthode du Hessien

Partant d'un empilement bloqué à ϕ_J, nous désirons étudier les modes normaux à des fractions volumiques légèrement supérieures ($\phi = \phi_J^+$). Pour cela, nous comprimons le système à la

8. Nous appelons ici ϕ_J la fraction volumique de blocage pour l'empilement considéré (la fraction volumique de la *structure inhérente*). Nous avons montré précédemment que cette valeur dépend de l'empilement puisqu'il y a un segment de points J. ϕ_J n'est donc pas ici la fraction volumique du point J, qui n'existe pas. D'un point de vue pratique, l'intervalle de ϕ_J que l'on a pu obtenir numériquement est modeste, comme on va le montrer par la suite.

fraction volumique désirée, puis on effectue une descente par gradient, pour obtenir une configuration à température nulle. Cette configuration contient bien évidemment des superpositions (c'est la définition de ϕ_J).

Pour obtenir les modes normaux, nous avons utilisé le hessien $\mathcal{H}$, qui est simplement la dérivée seconde du potentiel :

$$\mathcal{H}_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{x}_\alpha \mathbf{x}_\beta} \tag{3.28}$$

où $\alpha, \beta \in \{1, dN\}$ sont des indices formels qui décrivent à la fois le numéro de la particule et la coordonnée d'espace. Le hessien est donc une matrice de taille $dN \times dN$.

Comme le système est dans un minimum local de potentiel, le hessien a un spectre entièrement positif. Les vecteurs propres associés sont les approximations harmoniques des modes de vibration de l'empilement. Les valeurs propres ω^2 sont les carrés des fréquences propres de ces modes [9]. Ces modes propres dépendent a priori du potentiel utilisé, mais plusieurs travaux ont montré que la forme qualitative du spectre et des modes normaux obtenus varie peu d'un potentiel à un autre.

3.4.2.2 $\phi < \phi_J$: matrice de covariance

Quand on se place à des fractions volumiques inférieures à la transition de blocage, on ne peut plus utiliser le fait que les sphères ont des superpositions et on ne peut donc plus avoir accès aux modes de vibration via le hessien. Nous avons utilisé une méthode d'analyse de composante principale [97] basée sur la matrice de covariance des déplacements des sphères dans le système, pour contourner le problème.

En dessous de ϕ_J on peut définir pour les sphères dures un pseudo-potentiel (voir section précédente) dont les configurations bloquées vont être les minima. Traduit dans ce langage, on aurait envie de poursuivre le raisonnement comme pour les points de fraction volumique $\phi > \phi_J$, en définissant un "hessien" comme la matrice des dérivées secondes du pseudo-potentiel. Il y a deux problèmes avec ce raisonnement : premièrement, on n'a pas d'expression explicite pour le pseudo-potentiel, et deuxièmement, un minimum du pseudo-potentiel n'est pas régulier, en particulier sa dérivée seconde n'est pas définie [10].

L'idée est alors de laisser le système lui-même faire une grande partie du travail pour nous. Finalement, la dynamique du système reflète le déplacement dans un certain potentiel effectif $H_{eff}(\{\mathbf{x}\})$. On peut donc voir une sorte de "problème inverse" : si on arrive à reconstituer le potentiel effectif à partir de l'observation de la dynamique du système, on pourra étudier les modes propres associés à ce potentiel.

Imaginons qu'on veuille reconstituer l'énergie potentielle (au moins proche d'un minimum local) d'un système avec un potentiel régulier en observant les déplacements des particules qui le constituent. Si le système est proche d'un minimum, l'énergie potentielle peut toujours s'écrire :

$$H(\{\mathbf{x}\}) = H(\{\mathbf{x}^0\}) + \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{x}_\alpha \mathbf{x}_\beta}\bigg|_{\{\mathbf{x}^0\}} \mathbf{u}_\alpha \mathbf{u}_\beta = H(\{\mathbf{x}^0\}) + \sum_{\alpha\beta} \mathcal{H}_{\alpha\beta} \mathbf{u}_\alpha \mathbf{u}_\beta \tag{3.29}$$

où $\mathbf{u}_\alpha = \mathbf{x}_\alpha - \mathbf{x}^0_\alpha$.

9. On a implicitement posé la masse des particules égale à 1. Dans le cas où il y a une dispersité dans les masses, l'identification des valeurs propres du hessien avec les fréquences propres n'est pas aussi directe.

10. Cette non-analyticité est une conséquence directe de celle du potentiel dur.

Donc on peut écrire, si on reste suffisamment près du minimum de potentiel (à basse température par exemple) :

$$\begin{aligned} < \mathbf{u}_\alpha \mathbf{u}_\beta > &= \frac{1}{Z} \int \mathbf{u}_\alpha \mathbf{u}_\beta \exp\left[-\beta \left(H(\{\mathbf{x}^0\}) + \sum_{\alpha\beta} \mathcal{H}_{\alpha\beta} \mathbf{u}_\alpha \mathbf{u}_\beta \right) \right] \mathrm{d}\mathbf{u}_\alpha \mathrm{d}\mathbf{u}_\beta \\ &= \beta^{-1} \left(\mathcal{H}^{-1} \right)_{\alpha\beta} \end{aligned} \tag{3.30}$$

La moyenne d'ensemble $< . >$ mérite quelques précisions. Bien évidemment, on ne peut strictement écrire cette égalité que si le minimum de potentiel est l'état d'équilibre. Hors équilibre, le système finira toujours par sortir du bassin de potentiel. Cependant, le temps de relaxation structurale est énorme près d'une configuration bloquée. On présuppose donc qu'il existe deux échelles de temps bien séparées dans le système (comme les échelles α et β des verres) et on entend par $< . >$ une moyenne temporelle sur un temps intermédiaire entre le temps d'équilibration de degrés de libertés "rapides" et le temps de relaxation structurale du système.

Donc, près d'un minimum de potentiel, étudier la matrice de covariance

$$K_{\alpha\beta} = < \mathbf{u}_\alpha \mathbf{u}_\beta > \tag{3.31}$$

permet de remonter au hessien, et en particulier, les vecteurs propres $\tilde{\mathbf{u}}_\alpha$ de $K_{\alpha\beta}$ sont les approximations harmoniques des modes normaux de vibration du système et les valeurs propres λ_α associées sont reliées aux fréquences propres par :

$$\lambda_\alpha = \beta^{-1} \omega_\alpha^{-2} \tag{3.32}$$

Il faut noter le rôle du β^{-1}, qui témoigne simplement du fait que dans un bassin d'énergie donné, l'amplitude moyenne des déplacements d'une particule (qui est la trace de la racine carrée de la matrice de covariance) s'échelle avec $\beta^{-1/2}$. Cette méthode, qui nous permet d'étudier les paysages d'énergie complexes, a été utilisée pour l'analyse de jeux de données complexes dans de très nombreux domaines depuis son introduction en 1901 par Pearson [98].

Il est important de constater que cette méthode peut être étendue à des systèmes où le paysage énergétique n'est pas régulier. Si l'on suit le même raisonnement pour un système de sphères dures, on peut remonter aux modes normaux en diagonalisant la matrice de covariance, et on peut les associer aux modes normaux d'un potentiel effectif. Les fréquences effectives propres sont reliées aux valeurs propres de la matrice de covariance par :

$$\lambda_\alpha = P^{-2/d} \omega_\alpha^{-2} \tag{3.33}$$

Cette fois, c'est le facteur $P^{-2/d}$ qui témoigne du rééchellement "trivial" des longueurs avec la pression. En effet, on sait que, près de la fraction volumique de blocage ϕ_J [99] :

$$P \sim (\phi_J - \phi)^{-1}, \tag{3.34}$$

ce qui implique que le volume et la taille du système vérifient :

$$V - V_J \sim P^{-1} \quad ; \qquad L - L_J \sim P^{-1/d} \tag{3.35}$$

La matrice de covariance nous fournit donc toutes les informations pour remonter aux modes de vibration du système. Elle est très intéressante, car elle ne dépend pas du potentiel, et en particulier elle fonctionne même dans le cas de potentiels non réguliers, comme le

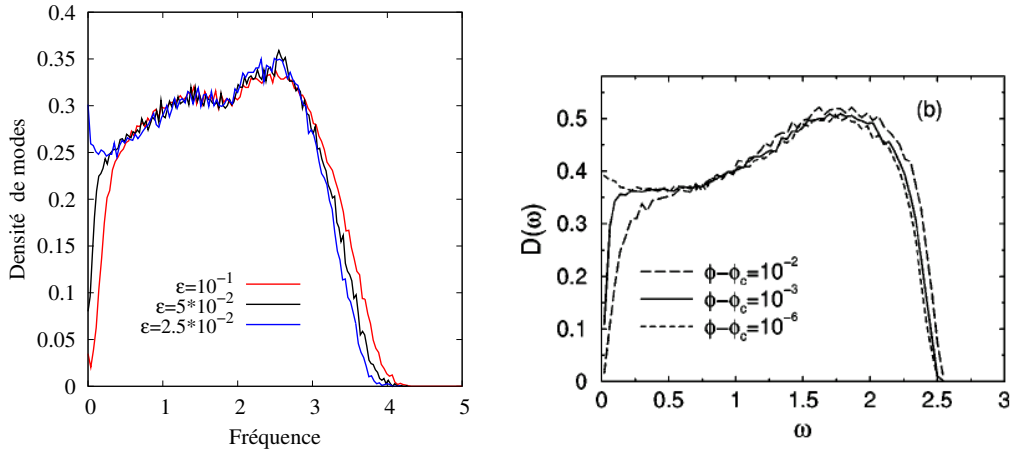


FIGURE 3.14: **A gauche :** densité de modes de vibration en fonction de la fréquence pour $\phi > \phi_J$ dans le modèle de sphères dures dilué. Trois situations sont figurées, en fonction de la distance $\epsilon = (\phi - \phi_J)/\phi_J$ au point de blocage. Près du blocage, on observe un plateau à basse fréquence, signalant l'excès de modes mous caractéristique du point J. Une déplétion se développe à basse fréquence quand on s'éloigne de la fraction volumique de blocage, de manière similaire à ce qui a été observé dans les systèmes de dimension finie (**à droite**, de [33]).

potentiel des sphères dures. Cette méthode a permis d'accéder pour la première fois aux modes de vibration de ces systèmes [82–86].

Il faut noter qu'une autre méthode voisine a été introduite par Brito et Wyart [99, 100] pour obtenir les modes normaux de sphères dures pour des fractions volumiques inférieures à la fraction volumique de blocage. Elle consiste aussi à étudier un potentiel effectif, qui est cette fois un potentiel d'énergie libre, en intégrant les degrés de liberté rapides. On est alors ramené à un problème de température nulle dans un minimum de potentiel. Brito et Wyart ont pu développer une expression analytique de ce potentiel pour des configurations légèrement sous ϕ_J. Cette expression permet d'obtenir le hessien et donc les modes normaux du système original.

3.4.2.3 Résultats numériques

Les résultats que l'on obtient pour le spectre sont représentés dans la figure 3.14 pour des fractions volumiques supérieures à ϕ_J et dans la figure 3.15 pour $\phi < \phi_J$. Dans les deux cas, on compare avec des spectres obtenus pour des sphères dures en dimension finie.

On observe une phénoménologie très comparable à celle des systèmes en dimension finie. Très près du point de blocage, la densité de modes de vibration $D(\omega)$ montre un excès de modes à basse fréquence des deux côtés de la transition de blocage.

Pour $\phi > \phi_J$, on retrouve un plateau possédant une valeur finie $D(0)$ à fréquence nulle. Pour $\phi < \phi_J$, on note tout d'abord que le rééchellement des fréquences avec la pression (Eq. 3.33) permet bien de superposer les spectres à haute fréquence. Mais, comme pour $\phi > \phi_J$, le paysage offert par le potentiel effectif semble lui-même changer avec la pression, avec l'apparition de nombreux modes proches de la fréquence nulle lorsqu'on se rapproche du point de blocage. Le comportement du spectre à basse fréquence est même encore plus spectaculaire que de l'autre

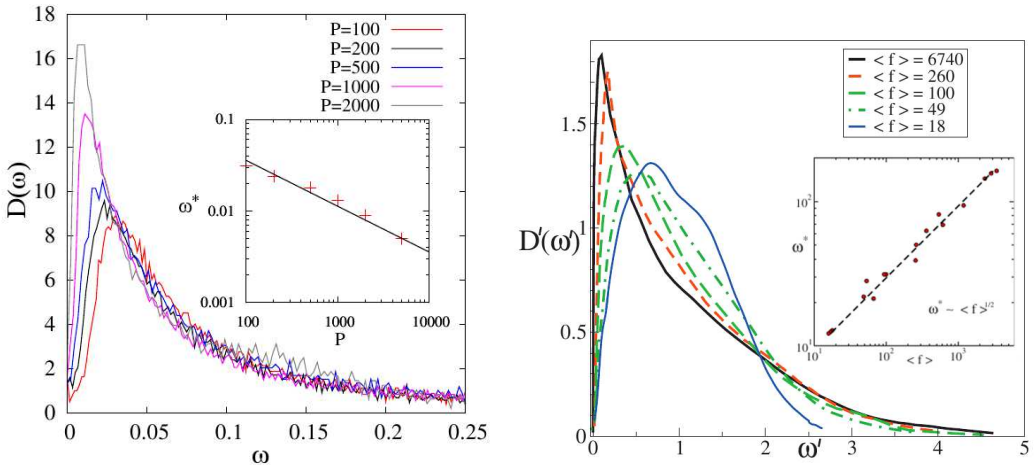


FIGURE 3.15: **A gauche :** densité de modes de vibration en fonction de la fréquence pour $\phi < \phi_J$ et pour différentes pressions dans notre modèle. Près du blocage (à grande pression), on observe une divergence de la densité de modes à fréquence nulle. Une déplétion se développe à basse fréquence quand on diminue la pression. La largeur de cette déplétion suit une loi d'échelle avec la pression, représentée en encadré. Encore une fois, le comportement est similaire à celui de sphères dures en dimension deux près de la transition de blocage (**à droite**, de [101], la quantité $< f >$ est proportionnelle à la pression). En particulier la loi d'échelle Eq. 3.36 est la même dans les deux cas (dans l'encadré de la figure de droite, la fréquence n'est par rééchellée par la contribution triviale de la pression, c'est pourquoi l'exposant est $1/2$ et non $-1/2$ comme dans l'encadré de la figure de gauche).

côté de la transition, la densité de modes semblant diverger en zéro.

En s'éloignant de la fraction volumique du point de blocage, une déplétion de largeur ω^* apparaît dans le spectre, là encore de manière analogue à la dimension finie. Pour $\phi < \phi_J$, on a pu relier ω^* à la pression par une loi d'échelle (qui a été observée depuis dans des systèmes de dimension finie [101]) :

$$\omega^* \sim P^{-1/2} \tag{3.36}$$

Ainsi l'isostaticité des empilements pour les sphères diluées semble avoir les mêmes conséquences que pour les modèles de sphères dures ou harmoniques en dimension finie. On a donc réussi notre incorporation au champ moyen des ingrédients essentiels de la géométrie particulière de la transition de blocage.

3.4.3 Plusieurs points J

Une propriété importante révélée par le diagramme de phase du modèle est la possibilité d'avoir tout un segment de points J : les empilements amorphes de sphères dures sur le réseau de Bethe n'ont pas une fraction volumique unique.

Pour le mettre en évidence numériquement, nous avons effectué des compressions du système à l'aide de l'algorithme LS. Nous utilisons plusieurs taux de compression avec l'idée que comme dans tout système présentant un scénario RFOT, laisser au système plus de temps pour relaxer permet de l'équilibrer à des fractions volumiques plus grandes, donc tomber hors

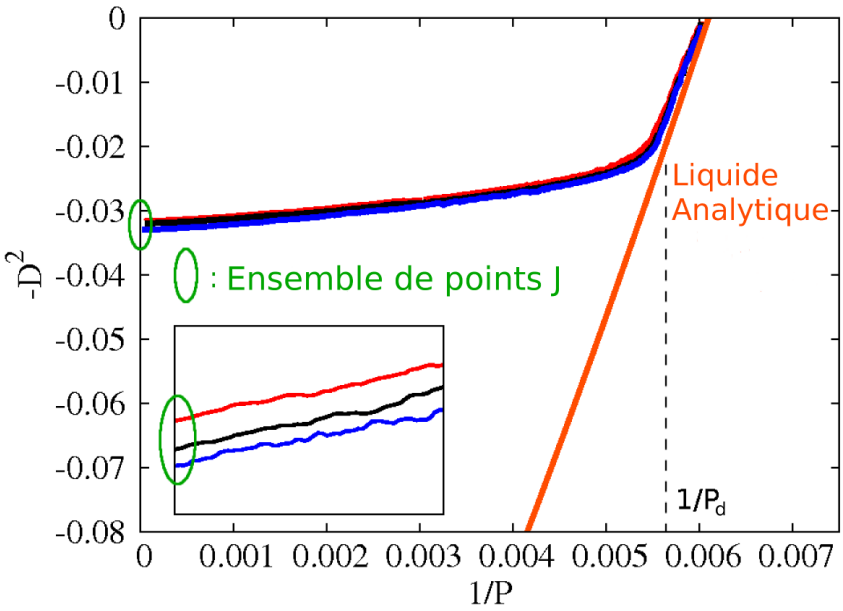


FIGURE 3.16: Fraction volumique D^2 en fonction de la pression pour trois réalisations différentes de l'algorithme LS (courbes rouge, noire et bleue, de la vitesse de compression la plus importante à la plus faible). La courbe orange représente l'équation d'état du liquide. En approchant la pression de transition vitreuse dynamique P_d, le système tombe hors équilibre. Plus le taux de compression est faible, plus la sortie de l'équilibre survient proche de P_d. Cette capacité à équilibrer le système à des fractions volumiques plus grandes en compressant plus lentement se traduit à grande pression par des points de blocage différents (l'encadré donne le détail de cette région) : plus on compresse lentement, plus le point de blocage est dense.

équilibre à des fractions volumiques plus grandes, et donc potentiellement de trouver des empilement plus denses. A ce point, il faut tout de suite préciser que nous ne pouvons pas obtenir d'empilements plus denses que ϕ_d^0, pour les raisons déjà exposées précédemment. Mais il est possible qu'il existe des états "au-dessus" des états de seuil, qui soient négligeables dans la thermodynamique, mais qui aient une influence sur la dynamique hors équilibre.

Les résultats sont exposés dans la figure 3.16. Il est clair qu'on obtient des empilements bloqués pour plusieurs fractions volumiques différentes, et que plus la compression est lente, plus la fraction volumique finale est élevée. Ce dernier point est important car il exclut la possibilité que la variabilité dans la fraction volumique de blocage soit juste un effet de taille finie. Nous avons pu vérifier que tous ces empilements étaient également isostatiques et présentaient les propriétés habituellement attribuées à l'isostaticité.

Il est intéressant de noter que ces différentes fractions volumiques ne sont pas obtenues au prix d'une séparation de phase entre une partie amorphe et un cristal, comme cela a pu être argumenté dans les empilements en dimension finie par Torquato et al. [102]. En fait, pour les sphères dures sur réseau de Bethe, il n'y a pas une fraction volumique unique pour l'état bloqué de désordre maximal, qui est donc lui-même mal défini.

Ces résultats posent la question de l'unicité du point J en dimension finie. Cette question a été également soulevée par un calcul du diagramme de phase à un niveau champ moyen des sphères dures en dimension trois par Parisi et Zamponi [26], qui fait apparaître le même

segment de points J. Est-il possible d'observer différentes fractions volumiques pour un empilement amorphe désordonné (encore une fois, sans cristallites) en trois dimensions, en équilibrant plus attentivement le système lors de la procédure de compression ? Depuis notre travail, cela a pu être vérifié, en particulier par Hermes et Dijkstra [103], Chaudhuri et al. [104], Pica Ciamarra et al. [105].

3.5 Conclusion

Nous avons réussi à développer un modèle champ moyen qui juxtapose transition de blocage et transition vitreuse. Cela montre que ces deux phénomènes peuvent coexister mais sont distincts. Dans notre modèle, la transition vitreuse est un phénomène qui intervient à pression finie, alors que la transition de blocage se situe sur la ligne de pression infinie. Cela répond à l'interrogation sur laquelle on avait terminé le chapitre précédent : solidité thermodynamique et solidité mécanique doivent être distinctes, même en dimension finie.

Ce travail nous a présenté un autre enseignement important : si on voit les empilements amorphes de sphères dures comme étant les résidus à pression infinie des états amorphes métastables qui apparaissent au delà de la pression de transition vitreuse dynamique, alors ces empilements peuvent prendre toute une gamme continue de fraction volumique . Il n'y a pas un point J mais un *segment* J. Cela pose bien sûr la question de la valeur que l'on accorde à la fraction volumique $\phi \simeq 0.64$ de l'empilement amorphe RCP. Pourquoi cette valeur apparaît-elle si souvent s'il existe tout un ensemble d'empilements amorphes avec des fractions volumiques différentes ?

CHAPITRE 4

MODES COLLECTIFS DANS LES SUSPENSIONS COLLOÏDALES

DANS le cadre de mon travail de thèse, j'ai participé à plusieurs collaborations avec des équipes expérimentales, autour de la notion de transition de blocage, et en particulier l'étude des modes normaux près de cette transition. Cette démarche a été effectuée dans un cadre général de recherche de réalisations expérimentales de la transition de blocage, que la communauté a initié il y a maintenant trois ans environ, en se tournant par exemple vers les suspensions colloïdales, les milieux granulaires ou les mousses. Les concepts associés à la transition de blocage, développés dans des cadres théorique ou numérique, avaient besoin d'être confrontés à l'expérience, dans le but de vérifier leur pertinence.

Une autre motivation pour étudier les modes normaux de systèmes près de leur transition de blocage est liée à une grande promesse née des premières simulations de O'Hern et al. [67] : l'observation de l'excès de modes à basse fréquence près de la transition de blocage fait immédiatement penser à l'observation similaire du "pic de bosons" dans les verres moléculaires, ancienne mais toujours mal comprise aujourd'hui.

Le pic de bosons est lui aussi un excès de modes vibrationnels par rapport à la loi de Debye. Il peut être observé dans les verres structuraux par l'intermédiaire des données de chaleur spécifique à basse température. Des données expérimentales pour un type de silice amorphe sont par exemple présentées en figure 4.1.

L'origine du pic de bosons est encore obscure, en particulier parce qu'on ne peut pas accéder à la structure microscopique des modes de vibration. Pour expliquer la chaleur spécifique anormale à basse température, il faut comprendre quelles sont les excitations de basse énergie dans les solides amorphes. De nombreuses tentatives sont allées dans ce sens depuis les années 1960, la plus populaire étant certainement l'explication reposant sur l'existence de "systèmes à deux niveaux" donnant lieu à des modes localisés qui présentent une dépendance en température compatible avec les données expérimentales [111, 112]. Cependant la nature microscopique de ces systèmes à deux niveaux n'a jamais été résolue. Les suspensions colloïdales, qui contiennent des particules de taille micrométrique, offrent dans ce cadre un avantage indéniable : ce sont des systèmes avec agitation thermique (grâce au mouvement brownien encore

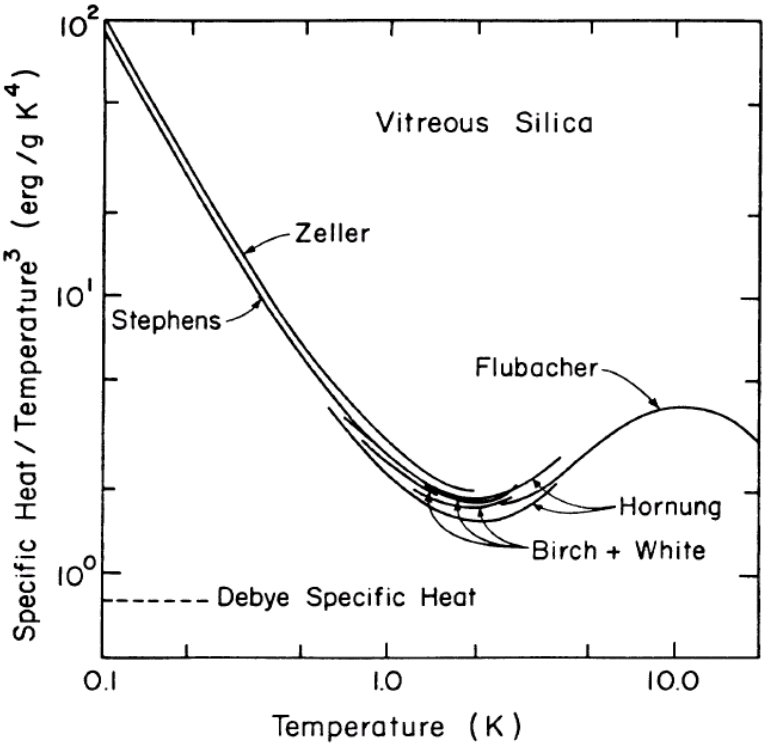


FIGURE 4.1: De [106], reprenant les résultats de Zeller et Pohl [107], White et Birch [108], Flubacher *et al.* [109], Hornung *et al.* [110] et Stephens [106]. Chaleur spécifique en fonction de la température d'une silice amorphe, dans la région de très basse température, divisée par la loi de Debye ($C_p(T) \sim T^3$, indiquée en pointillé).

actif à ces échelles) dans lesquels on peut suivre les déplacements à l'échelle de la particule unique avec des techniques optiques standard. Ainsi, la dynamique microscopique peut être entièrement résolue dans des systèmes dont la taille peut aller jusqu'au million de particules.

Dans le chapitre précédent nous avons montré, dans des simulations numériques, la possibilité de déduire les modes normaux d'un système de sphères dures soumis à une agitation thermique à partir de l'observation de la dynamique microscopique du système, grâce à la matrice de covariance. Il paraissait intéressant d'employer cette technique dans des systèmes expérimentaux modèles, proches des sphères dures.

D'un point de vue théorique, le défi principal est de comprendre les implications des contraintes expérimentales sur la matrice de covariance et les modes normaux obtenus par ce biais.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats d'une collaboration avec Daniel Bonn, Vijayakumar Chikkadi, Antina Ghosh et Peter Schall, qui ont développé, à l'université d'Amsterdam, un système expérimental dédié à l'étude de la dynamique d'une suspension colloïdale. Nous avons étudié les modes normaux de ce système dans deux situations, motivées par l'analogie avec le pic de bosons : une suspension "référence" cristalline, et une suspension amorphe. L'emphase de ce chapitre est mise sur la partie théorique du travail, qui se rapporte à l'analyse des données expérimentales. Seuls les résultats expérimentaux qui illustrent ces points d'analyse de données sont présentés dans la dernière section. L'importance disproportionnée

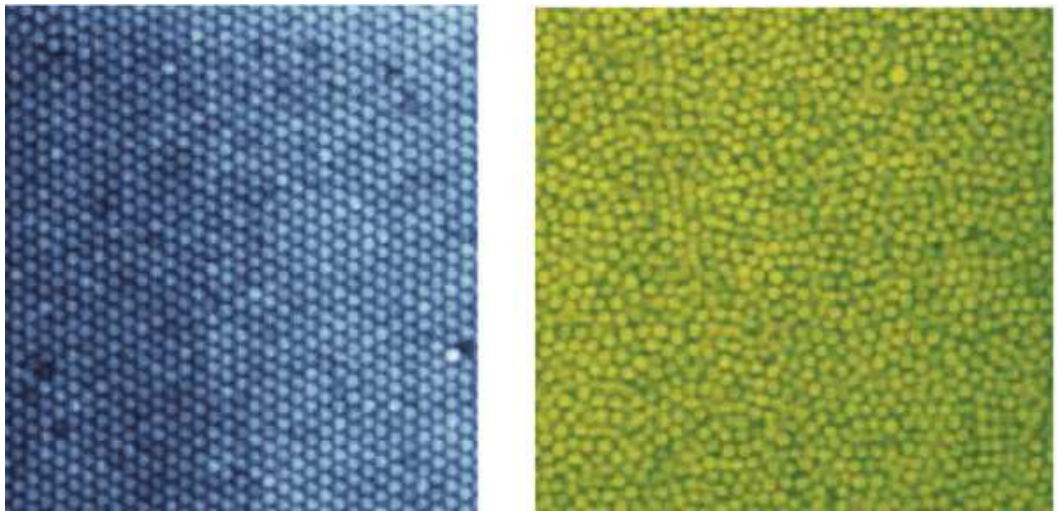


FIGURE 4.2: Instantanés dans un plan de coupe de la suspension colloïdale, obtenus par microscopie confocale, dans une suspension cristalline (**à gauche**) et dans une solution amorphe (**à droite**).

donnée à la partie théorique du travail donne une idée biaisée de l'ensemble, qui est largement expérimental. Le lecteur intéressé par les résultats expérimentaux est renvoyé aux articles originaux [38, 83].

4.1 Dispositif expérimental

La suspension colloïdale est constituée de particules sphériques de polymethylmethacrylate de rayon moyen $\sigma = 1.3\ \mu m$, avec une polydispersité d'environ 2% dans le cas de la suspension cristalline, et de 5% (ce qui inhibe la cristallisation), dans le cas de la suspension amorphe. Ces particules sont enduites de rhodamine, un colorant fluorescent, pour permettre leur visualisation.

Les colloïdes sont immergées dans un mélange de bromocyclohexane et de décaline, qui possède la même densité et le même indice de réfraction que les particules. Pour se rapprocher le plus possible d'une interaction de type sphères dures, les potentielles forces électrostatiques sont écrantées par l'ajout d'un sel organique, le bromure de tetrabutylammonium.

La visualisation du système s'effectue par microscopie confocale en fluorescence. En balayant le système le long d'un plan de coupe. Cette technique permet d'obtenir un "instantané" (si le balayage est suffisamment rapide) de ce plan de coupe, comme présenté dans la figure 4.2. Dans l'état actuel des techniques de microscopie confocale, il n'est pas possible d'obtenir un instantané tridimensionnel du système. Cette limitation a des conséquences importantes sur la dynamique qu'on observe, comme on va le voir dans le cas du cristal. Le suivi des particules s'effectue avec une résolution spatiale d'environ 30 nm, ce qui a là aussi des implications sur les modes normaux calculés par la matrice de covariance.

4.2 Quelques conséquences des contraintes expérimentales sur la matrice de covariance

4.2.1 Bruit de mesure et statistique

Il est évident que la moyenne d'ensemble associée à la matrice de covariance $K_{\alpha\beta}$ Eq. 3.31, qui est réalisée expérimentalement par une moyenne temporelle, est affectée par la statistique de cette moyenne. De manière pratique, on prend M instantanés du système à intervalles de temps réguliers, et on effectue une moyenne sur cet ensemble de données. La matrice de covariance *mesurée* $K^m_{\alpha\beta}$ est alors définie par :

$$K^m_{\alpha\beta} = \frac{1}{M}\sum_{k=1}^{M} \mathbf{u}_\alpha(t_k)\mathbf{u}_\beta(t_k) \equiv J\,{}^tJ \tag{4.1}$$

où J est une matrice rectangulaire de taille $dN \times M$, ayant pour éléments :

$$J_{ij} = \frac{1}{\sqrt{M}}\mathbf{u}_i(t_j) \tag{4.2}$$

Pour remonter aux modes normaux, il faut que les $dN \times dN$ éléments de la matrice de covariance puissent être déterminés suffisamment précisément à partir de $M \times dN$ mesures de positions. Il faut donc que $M >> dN$ pour que le résultat soit fiable. En pratique, il est difficile d'obtenir une statistique très importante, et on a souvent $M \gtrsim dN$.

Il est tout aussi évident que dans les mesures expérimentales, les petits déplacements, donc les modes ayant une petite valeur propre, sont noyés dans le bruit de mesure, qui limite la résolution spatiale. Formellement, on peut écrire la matrice de covariance mesurée comme étant la somme de la véritable matrice de covariance plus une matrice de bruit K^η :

$$K^m_{\alpha\beta} = K_{\alpha\beta} + K^\eta_{\alpha\beta} \tag{4.3}$$

De manière simple, l'erreur dans la densité de modes normaux devient importante pour des fréquences qui correspondent (via Eq. 3.33) à des déplacements quadratiques de l'ordre du carré de la résolution spatiale de la mesure expérimentale.

Nous avons essayé de rendre ces observations plus quantitatives en considérant le cas de la limite de bruit pur.

4.2.1.1 Bruit pur

Si le bruit noie complètement le signal, la matrice de covariance mesurée se ramène à :

$$K^m_{\alpha\beta} = K^\eta_{\alpha\beta} = J^\eta\,{}^tJ^\eta \tag{4.4}$$

avec maintenant des déplacements mesurés aléatoires. On peut par exemple se restreindre au cas d'un déplacement aléatoire gaussien de variance Γ :

$$\mathbf{u}_i(t_j) = \Gamma\boldsymbol{\eta}_i(t_j) \tag{4.5}$$

où $\boldsymbol{\eta}_i(t_j)$ est une variable aléatoire gaussienne de variance 1.

Dans ce cas, J^η est une matrice rectangulaire aléatoire, et le spectre d'une telle matrice peut être calculé [113]. Si $M > dN$, le produit $J^\eta\,{}^tJ^\eta$ possède des valeurs propres λ_i^2 qui suivent une distribution [113] :

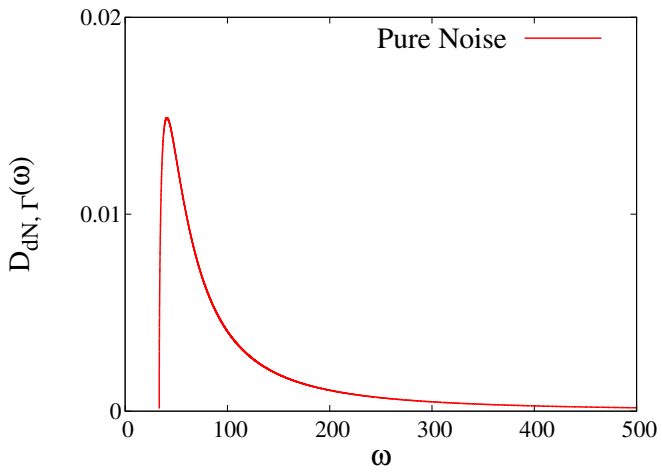


FIGURE 4.3: Spectre obtenu à partir de la matrice de covariance dans le cas d'un bruit pur, avec une statistique faible (voir texte). On observe une queue caractéristique à haute fréquence.

$$\rho(\lambda) = \frac{1}{2\pi\lambda}\sqrt{2\Gamma^2\left(1+\frac{dN}{M}\right)\lambda - \lambda^2 - \Gamma^4\left(1-\frac{dN}{M}\right)^2} \tag{4.6}$$

ce qui nous permet de remonter à la densité de modes normaux, par le changement de variables 3.33 :

$$D_{M,\Gamma}(\omega) \sim \frac{1}{\omega}\sqrt{2\Gamma^2\left(1+\frac{dN}{M}\right)\frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{\omega^4} - \Gamma^4\left(1-\frac{dN}{M}\right)^2} \tag{4.7}$$

On peut noter plusieurs caractéristiques de ce spectre. Tout d'abord, il possède un support compact :

$$(1+\sqrt{dN/M})^{-1}\Gamma^{-1} < \omega < (1-\sqrt{dN/M})^{-1}\Gamma^{-1} \tag{4.8}$$

En particulier il n'y a pas de modes propres autour de la fréquence nulle. Dans le cas limite $M >> dN$, on retrouve le résultat attendu :

$$D_{\infty,\Gamma}(\omega) \sim \delta(\omega - \Gamma^{-1}), \tag{4.9}$$

car on observe les mouvements aléatoires d'amplitude Γ de N particules indépendantes. A l'opposé, si la statistique est mauvaise ($M \sim dN$), on voit apparaître une queue en $1/\omega^2$ à haute fréquence dans le spectre :

$$D_{dN,\Gamma}(\omega) \underset{\omega\to\infty}{\sim} \frac{1}{\omega^2}. \tag{4.10}$$

Ce cas est représenté en figure 4.3.

4.2.1.2 Mesure bruitée

Les valeurs propres fiables de la matrice de covariance mesurée K^m sont celles qui sont plus grandes que les valeurs propres de la matrice de bruit K^η. Notre étude du cas de bruit pur

nous donne une valeur critique λ^*, qui correspond à une fréquence limite ω^* (qui est donc la fréquence au delà de laquelle le spectre est profondément affecté par le bruit) :

$$\omega^*(M) \sim \frac{1}{1+\sqrt{\frac{dN}{M}}}\frac{1}{\Gamma}, \tag{4.11}$$

où on rappelle que Γ est la résolution spatiale de la mesure, et M le nombre d'instantanés pris pour la moyenne temporelle de la matrice de covariance.

Il est intéressant de noter que même une statistique parfaite ne permet pas de s'affranchir totalement de la limite de résolution :

$$\omega^*(M \to \infty) = 1/\Gamma. \tag{4.12}$$

Ceci est dû à la nature cumulative des erreurs dans la matrice de covariance, qui ne mesure pas une moyenne de distribution mais une variance.

4.2.1.3 Mélange signal/bruit : bruit simulé

Nous avons étudié le cas d'un mélange signal/bruit par des simulations numériques. L'idée est de comparer le spectre obtenu par une simulation classique sans bruit à celui obtenu en ajoutant artificiellement un bruit sur la position des particules.

Nous avons utilisé un code Monte-Carlo pour simuler des configurations tridimensionnelles amorphes de $N = 864$ sphères dures à une fraction volumique $\phi = 0.594$. Pour limiter la cristallisation, nous avons utilisé des sphères de polydispersité 3%.

Pour construire la matrice de covariance, nous avons utilisé $M = 5\times10^4$ instantanés pour effectuer la moyenne temporelle. Nous avons vérifié que le ratio M/N est suffisamment élevé pour que le spectre ait convergé en nous assurant que celui-ci n'est pas modifié en effectuant l'analyse avec $M/2$ instantanés. Pour étudier l'effet du bruit de mesure, nous avons donc calculé la matrice de covariance $K_{\alpha\beta}$ Eq. 3.31 et une matrice contenant du bruit simulé en altérant la mesure de position des particules $\mathbf{u}_\alpha^m$ de la manière suivante :

$$\mathbf{u}_\alpha^m(t_i) = \mathbf{u}_\alpha + \tilde{\Gamma}\boldsymbol{\eta}_\alpha^s(t_i) \tag{4.13}$$

où $\boldsymbol{\eta}_i^s(t_j)$ est une variable aléatoire pouvant prendre comme valeur ±1 pour chaque coordonnée. On a pris pour l'amplitude du bruit $\Gamma = \sqrt{3}\tilde{\Gamma}$ une valeur de $\sqrt{3}\times10^{-2}\overline{R}$, où $\overline{R}$ est le rayon moyen des sphères, comparable à la valeur expérimentale du bruit.

L'argument donné dans la section précédente prédit des différences importantes entre les deux spectres pour des fréquences supérieures à $\omega^* = 1/\Gamma \simeq 50\overline{R}^{-1}$

Les spectres obtenus sont présentés en figure 4.4. On peut noter que, de manière attendue, le spectre bruité est décalé vers les basses fréquences par rapport au spectre obtenu sans bruit (le bruit augmente le déplacement quadratique moyen apparent du système). Les deux spectres sont essentiellement différents à haute fréquence, où le bruit prend le pas sur le signal. La différence devient cependant visible à des fréquences ($\sim 10\overline{R}^{-1}$) sensiblement inférieures à ω^*. Cela provient du fait qu'à ω^*, le bruit devient du même ordre que le signal, ce qui ne veut pas dire que les effets du bruit ne sont pas observables à plus basse fréquence.

Le point important cependant est que, pour une amplitude de bruit comparable à celle de l'expérience, le bruit n'affecte pas la partie du spectre à laquelle on s'intéresse, à basse fréquence.

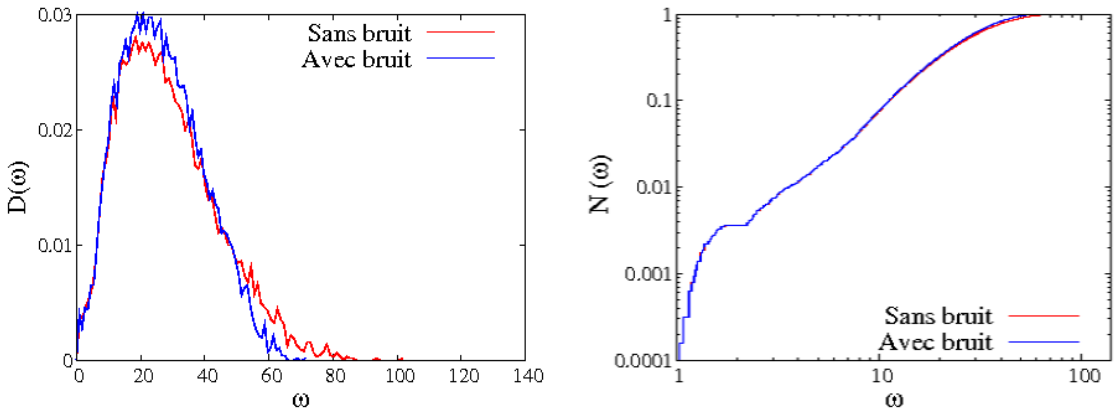


FIGURE 4.4: **A gauche :** Spectres obtenus dans le cas d'une simulation sans bruit (en rouge) et avec bruit (en bleu). La différence est visible à haute fréquence, comme attendu. **A droite :** Le spectre cumulatif $N(\omega) = \int_0^\omega D(\omega')\mathrm{d}\omega'$ fait montre qu'à basse fréquence, les deux spectres sont identiques.

4.2.2 Dimension réduite

La microscopie confocale ne nous permet d'accéder qu'à des instantanés bidimensionnels du système. Comment cela affecte-t-il le spectre des modes normaux obtenu ? En particulier, que devient la partie basse fréquence du spectre ?

4.2.2.1 Sur les modes à basse fréquence dans un système projeté

Si on veut étudier l'excès de modes à basse fréquence dans les amorphes en partant de l'observation d'une coupe bidimensionnelle, on doit s'assurer que cette projection ne "crée" pas des modes basse fréquence là où il n'y en a pas dans le système tridimensionnel original.

Nous présentons ici un argument proposé par Ghosh et al. [83], qui montre que si de tels modes sont observés dans une projection bidimensionnelle, alors il existe des modes à basse fréquence dans le système tridimensionnel.

La première chose à remarquer est qu'étudier la matrice de covariance dans une section bidimensionnelle, c'est étudier une sous-matrice de la matrice de covariance du système tridimensionnel complet. Le problème est donc mathématiquement de savoir quelle information sur le spectre d'une matrice on peut obtenir à partir du spectre d'une de ses sous-matrices.

Notons V les vecteurs propres (normalisés) de la matrice de covariance totale (tridimensionnelle) K, associés à des valeurs propres λ ; $\tilde{V}$ et $\tilde{\lambda}$ les vecteurs propres et valeurs propres d'une sous-matrice $\tilde{K}$. Comme les vecteurs V forment une base de l'espace des configurations, on peut décomposer les $\tilde{V}$ dans cette base :

$$\tilde{V} = \sum_\alpha c_\alpha V_\alpha \tag{4.14}$$

avec la normalisation $\sum_\alpha c_\alpha^2 = 1$.

On a alors pour les valeurs propres :

$$\tilde{\lambda} = \langle \tilde{V}|K|\tilde{V}\rangle = \sum_\alpha c_\alpha^2 \lambda_\alpha \tag{4.15}$$

Cette relation peut être réécrite immédiatement comme :

$$\sum_{\alpha} c_{\alpha}^2 \left(\tilde{\lambda} - \lambda_{\alpha}\right) = 0 \tag{4.16}$$

Les coefficients c_{α}^2 étant tous positifs, la seule manière de respecter cette identité est d'avoir une partie des valeurs propres λ_{α} plus grandes que $\tilde{\lambda}$, et une autre partie des valeurs propres plus petites. En particulier, une grande valeur propre $\tilde{\lambda}$ (donc une fréquence basse dans le spectre des modes normaux) implique qu'il existe une valeur propre λ_{α} encore plus grande (donc à plus basse fréquence). De plus, s'il y a peu de λ_{α} supérieurs à $\tilde{\lambda}$, les c_{α} associés doivent être grands (en valeur absolue) pour respecter l'égalité 4.16.

Dit autrement, un mode basse fréquence dans le système bidimensionnel implique qu'il existe un mode basse fréquence lui ressemblant dans le système tridimensionnel, car la projection de l'un sur l'autre est élevée.

4.2.2.2 Théorie élastique dans un système projeté

Un autre aspect important à étudier est l'impact de la projection sur la loi de Debye attendue pour le cristal à basse fréquence. Si l'on veut caractériser le pic de bosons, il faut savoir quel est le spectre de référence associé au cristal.

L'approche naïve consiste à considérer que le spectre attendu pour une matrice de covariance calculée dans un plan de coupe bidimensionnel vérifie la loi de Debye pour $d = 2$: $D(\omega) \sim \omega$ pour $\omega \to 0$. Mais une première observation nous fait douter de cette hypothèse : c'est exactement cette dépendance en ω de la densité d'états qui fait que le cristal est instable en dimension deux. Comme on sait, heureusement, que le cristal est stable pour $d = 3$, cette hypothèse ne peut donc pas être la bonne.

Pour dériver la bonne dépendance de la densité de modes aux basses fréquences, on peut utiliser une théorie élastique linéaire et isotrope. L'anisotropie du cristal entre certainement en jeu pour déterminer la densité de modes exacte, mais la loi d'échelle pour les basses fréquences doit être préservée par l'approche isotrope.

Considérons un médium élastique tridimensionnel décrit localement par une déformation u, que l'on prend scalaire (une théorie anisotrope complète exigerait de considérer un vecteur de déformation $\mathbf{u}$). L'énergie de ce système peut s'écrire :

$$U = \frac{A}{2} \int (\nabla u)^2 \mathrm{d}^3\mathbf{x} \tag{4.17}$$

où A est le module élastique. Une transformée de Fourier nous amène à :

$$U = \frac{A}{2} \sum_{k} k^2 |u_k|^2 \tag{4.18}$$

L'équipartition de l'énergie implique alors :

$$\langle |u_k|^2 \rangle_3 = \frac{k_B T}{A k_3^2} \tag{4.19}$$

où l'indice 3 indique la dimension du système que l'on étudie. Cette forme implique pour une onde plane la relation de dispersion usuelle :

$$\omega_3^2 = c^2 k_3^2 \tag{4.20}$$

La corrélation 4.19 possède une dépendance en $1/k^2$, qui, si on prend la transformée de Fourier inverse, nous donne une dépendance spatiale en $1/r$ pour les corrélations du déplacement :

$$\langle u(0)u(r)\rangle_3 = \frac{1}{4\pi A|r|} \tag{4.21}$$

Cette quantité est l'équivalent scalaire de la matrice de covariance. Si on observe un plan de coupe bidimensionnel du système, on observe toujours la même corrélation spatiale Eq. 4.21. Cependant, dans l'espace de Fourier, cela se traduit par :

$$\langle |u_k|^2\rangle_2 = \frac{1}{2A|k_2|} \tag{4.22}$$

qui ne possède plus qu'une dépendance en $1/k$, due à la différence entre les transformées de Fourier tri- et bi-dimensionnelle.
On peut alors effectuer la démarche inverse de celle qui nous a amenés aux corrélations, en cherchant la théorie élastique effective qui produit des corrélations en $1/k$. L'énergie du système doit s'écrire :

$$U_{eff} = \frac{A}{2}\sum_{k_2} 2|k_2||u_{k_2}|_2^2 \tag{4.23}$$

Cette fois, la relation de dispersion pour une onde plane s'écrit :

$$\omega_2^2 = 2A|k_2|, \tag{4.24}$$

ce qui implique une densité d'état :

$$D(\omega_2) \sim \omega_2^3 \tag{4.25}$$

La densité de modes normaux d'un continuum élastique tridimensionnel observé dans un plan de coupe bidimensionnel est donc très différente de celle d'un système vraiment bidimensionnel. Cela a bien sûr des conséquences importantes concernant la définition de l'excès de modes à basse fréquence observé dans un plan de coupe d'une suspension colloïdale amorphe.

4.2.2.3 Système projeté simulé

Nous pouvons confirmer ces résultats en pratiquant des simulations numériques d'un cristal tridimensionnel de sphères dures, pour observer la densité de modes obtenue par la matrice de covariance restreinte à une coupe bidimensionnelle.

Nous avons donc effectué des simulations de type Monte-Carlo sur des cristaux cubiques à faces centrées de $N = 4000, 16384, 32000$ sphères, équilibrés à une fraction volumique $\phi = 0.65$. Pour construire la matrice de covariance, on observe le déplacement des particules le long de plans de coupe d'indices (1,1,1). La densité de modes que l'on obtient est présentée en figure 4.5.

La densité de modes cumulative présente pour les basses fréquences une dépendance en ω^4, comme prévu par la théorie élastique présentée dans la sous-section précédente. Ce comportement s'observe sur une plage qui s'élargit à mesure que la taille du système augmente.

4.3 Résultats expérimentaux

Nous présentons brièvement dans cette section certains des résultats expérimentaux obtenus à l'université d'Amsterdam, qui illustrent les arguments théoriques présentés précédemment.

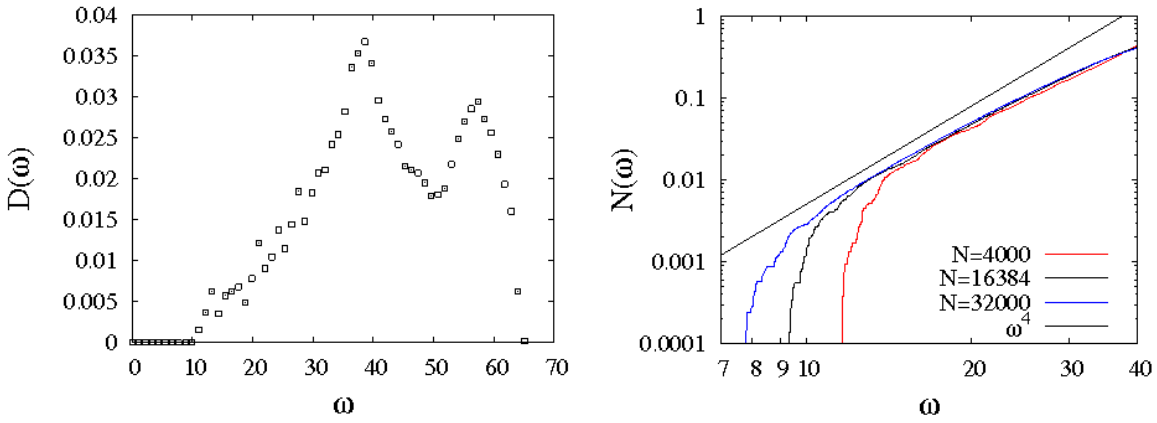


FIGURE 4.5: **A gauche :** La densité de modes normaux obtenue pour un cristal tridimensionnel de $N = 4000$ sphères. **A droite :** La densité de modes cumulative pour une coupe bidimensionnelle du cristal, pour différentes tailles. La nombre de particules indiqué est celui du cristal tridimensionnel complet. La dépendance en ω^4 apparaît de plus en plus prononcée quand la taille augmente, ce qui confirme la validité de la théorie élastique simple pour un système projeté.

4.3.1 Influence du bruit de mesure et de la statistique

L'effet de la statistique pour calculer la matrice de covariance a été observé dans l'analyse des données expérimentales. La figure 4.6 montre les spectres obtenus pour un plan de coupe d'une suspension amorphe contenant $N = 700$ particules, avec différents nombres d'instantanés utilisés pour la moyenne temporelle, compris entre $M = 2000$ et $M = 4500$. La fraction volumique du système est $\phi = 0.58$. On voit clairement apparaître une queue à haute fréquence quand la statistique est faible, conformément à l'observation faite dans la section précédente pour une matrice de bruit pur. On peut aussi noter qu'il n'y a pas de zone sans modes propres autour de la fréquence nulle, comme c'est le cas pour du bruit pur.

4.3.2 Influence de la dimensionnalité

Il a également été possible d'observer expérimentalement la loi de Debye modifiée associée à un système tridimensionnel observé sur une projection bidimensionnelle. Pour une suspension colloïdale cristalline de fraction volumique $\phi = 0.57$, le spectre cumulatif ($N(\omega) = \int_0^\omega D(\omega')\mathrm{d}\omega'$ obtenu est présenté en figure 4.7.

4.4 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'application à l'expérience du calcul des modes normaux de vibration d'un système de sphères dures près de la transition de blocage grâce à la matrice de covariance. Plusieurs difficultés liées à la méthode d'acquisition des données expérimentales ont été mises en évidence. Les principaux défis pour l'analyse des données concernent le bruit de mesure et le fait que la mesure est effectuée dans un plan de coupe bidimensionnel du système expérimental, qui est lui tridimensionnel. Les conséquences de ces contraintes pour le

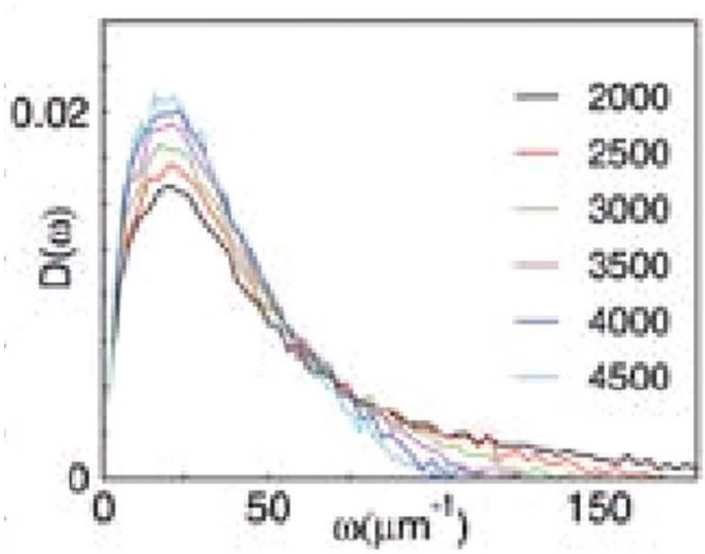


FIGURE 4.6: La densité de modes déduite de la matrice de covariance d'un plan de coupe d'une suspension colloïdale amorphe à $\phi = 0.58$. Le plan de coupe contient $N = 700$ particules. Différentes moyennes temporelles sont tracées, allant de $M = 2000$ à $M = 4500$ instantanés. La queue apparaissant à haute fréquence est la caractéristique d'une statistique trop faible (avec $M \simeq dN = 2N$). En revanche, la partie basse fréquence du spectre montre bien l'existence de véritables modes propres dans cette région, avec une bande de fréquences continue jusqu'à la fréquence nulle.

spectre des modes normaux ont pu être étudiées. A haute fréquence, le bruit de mesure noie les données, qui ne sont fiables qu'au-dessous d'une fréquence limite ω^*. Aux basses fréquences, c'est cette fois la projection qu'implique la microscopie confocale qui modifie qualitativement le spectre mesuré : la loi de Debye naïve n'est plus valable, mais on a montré qu'elle prenait la forme $D(\omega) \sim \omega^3$.

Ces conséquences sur la matrice de covariance ont toutes pu être vérifiées numériquement et expérimentalement. Au moment où la méthode de la matrice de covariance est de plus en plus utilisée pour l'étude de la dynamique des solides amorphes près de leur point de blocage (voir par exemple [82–86]), les quelques remarques présentées dans ce chapitre ont des conséquences pratiques fortes pour l'analyse des données recueillies dans les travaux expérimentaux.

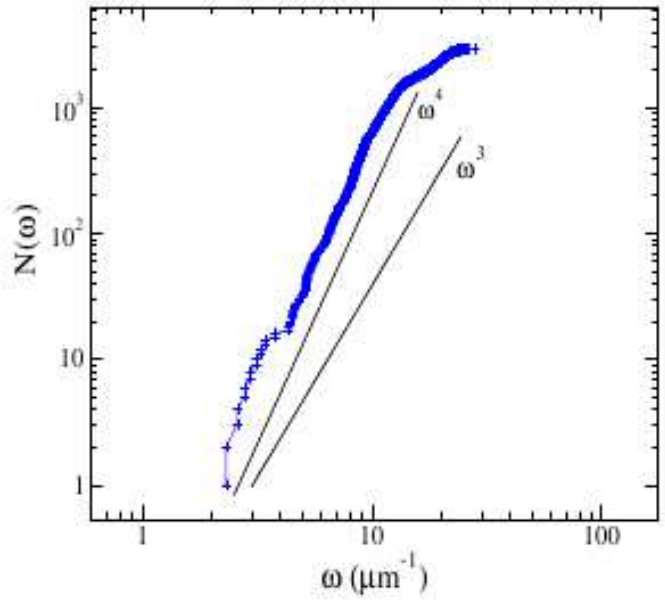


FIGURE 4.7: La densité de modes cumulative déduite de la matrice de covariance d'un plan de coupe d'une suspension colloïdale cristalline à $\phi = 0.57$. Le plan de coupe contient $N = 1386$ particules. On voit apparaître à basse fréquence la loi de Debye modifiée $N(\omega) \sim \omega^4$.

CHAPITRE 5

DU CHAMP MOYEN À LA DIMENSION FINIE : UN MODÈLE AVEC DÉSORDRE GELÉ

LES théories associées à la transition vitreuse, comme la théorie de la transition de premier ordre aléatoire ou la théorie de couplage de modes, sont basées sur des points de vue de type champ moyen. C'est bien évidemment une première approche sensée pour un physicien qui s'intéresse à ce problème. Depuis une vingtaine d'années, on cherche à étendre les concepts apparus dans ces approches au cas de la dimension finie. Mais cette démarche a rencontré d'énormes difficultés, et même si des avancées notables (comme la théorie mosaïque par exemple) ont émergé, la pertinence des concepts de champ moyen en dimension finie est encore loin d'être acceptée, et même acceptable.

Dans ce chapitre, nous développons une tentative pour combler le fossé entre champ moyen et dimension finie. Notre approche est modeste : nous construisons une famille de systèmes modèles de verres structuraux dont la nature, champ moyen ou dimension finie, peut être ajustée continûment grâce à un paramètre facilement contrôlable.

Ce type d'approche existe déjà pour les verres de spins, pour lesquels ont été introduits des modèles à interactions de type Kac [114–117].

Nous montrons que la limite de champ moyen vérifie exactement une approximation de la dynamique similaire, mais pas équivalente, à la théorie de couplage de modes (TCM). La phénoménologie de cette dynamique est cependant la même que celle de la TCM.

5.1 Vers un verre structural modèle

Nous voulons donc développer une famille de modèles dans lequel l'ingrédient qui entraîne une nature de type champ moyen peut être contrôlé de manière continue.

Dans le chapitre 3, nous avons introduit un modèle de verre structural exact en champ moyen. Notre approche a été d'utiliser un réseau de Bethe pour obtenir cette propriété. Il est impossible d'introduire progressivement des aspects de la dimension finie dans ce modèle. Les seuls moyens de le transformer en un modèle non champ moyen sont "brutaux" : travailler dès le départ avec une connectivité $z = N - 1$, ou se restreindre à un réseau de dimension finie,

planaire par exemple. Mais dans ces deux cas, aucun des outils théoriques associés au réseau de Bethe ne peut s'appliquer directement, même pour fournir une description approchée du modèle : on est passé de manière discontinue du champ moyen à la dimension finie.

5.1.1 Verre structural de Kac

Une autre manière de procéder, qui a été la notre initialement, est de s'inspirer des modèles de type Kac, où l'on considère des potentiels d'interaction donc la portée est grande devant une longueur microscopique typique, mais petite devant la taille du système [118, 119]. On peut écrire ces potentiels sous la forme :

$$V_K(r) = \gamma^{-d} v(\gamma^{-1} r) q(r) \tag{5.1}$$

où v et q sont des potentiels à courte portée et γ la portée du potentiel de Kac.

Dans la limite thermodynamique, cette portée d'interaction peut être envoyée à l'infini, ce qui apporte une nature champ moyen au système. Si on réduit progressivement cette portée, on peut graduellement introduire les aspects de la dimension finie. Bien qu'apparemment intuitive, la difficulté de ce type d'approche consiste alors à trouver un potentiel d'interaction qui introduit une frustration suffisante (typiquement grâce à des oscillations, comme le potentiel représenté en figure 5.1) pour engendrer une transition vitreuse, et ce pour toutes les portées d'interaction possibles. En fait, cette tâche s'est avérée très complexe, car ce type de potentiels est très propice à l'apparition d'instabilités dans la phase liquide vers un cristal (voir par exemple le cas du modèle proposé par Dotsenko et Blatter [119] analysé numériquement par Gils et al. [120]) ou vers un liquide modulé, qui se manifeste avant la transition vitreuse potentielle. Cette dernière instabilité est récurrente, et peut avoir plusieurs causes que nous explicitons dans les prochaines sous-sections, toutes reliées au fait qu'un coeur dur est interdit pour préserver le champ moyen.

5.1.1.1 Potentiel catastrophique

Un potentiel d'interaction sans coeur dur peut avoir un comportement pathologique. C'est le cas des "potentiels catastrophiques" dans le sens donné par Ruelle [121], qui sont mal définis dans la limite thermodynamique (avec par exemple une énergie libre non extensive).

Les potentiels d'interaction de pair catastrophiques sont ceux qui violent une des deux conditions équivalentes suivantes pour un système de N particules :

$$\forall \{\mathbf{r}_i\} : \quad \sum_{i,j} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \geq 0 \tag{5.2}$$

où la somme contient les termes d'interaction propre $i = j$, et :

$$\exists A \in \mathbb{R}^+ \quad \text{tel que } \forall \{\mathbf{r}_i\} : \quad \sum_{i \neq j} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \geq -NA \tag{5.3}$$

Cette condition peut-être violée assez facilement, pour des potentiels qui peuvent paraître à première vue inoffensifs. Louis et al. [122] proposent un exemple parlant :

$$V_c(r) = \cos\left[\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\right] \exp\left[-\frac{r^4}{\sigma}\right] \tag{5.4}$$

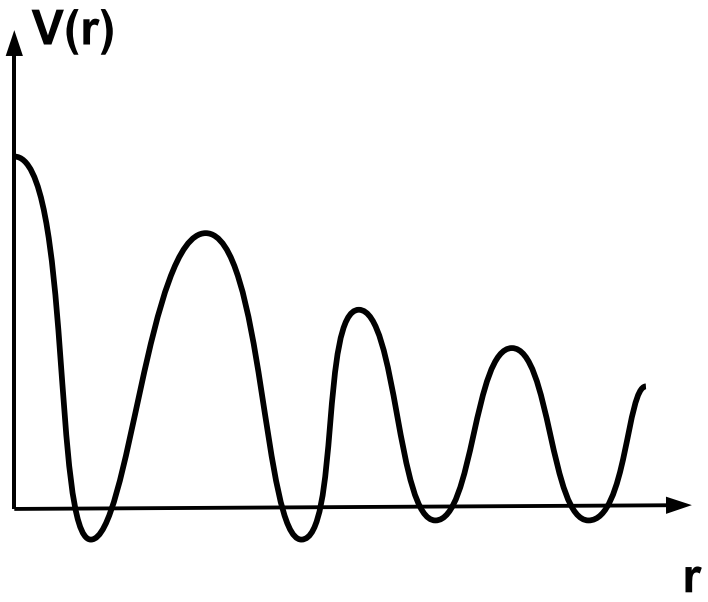


FIGURE 5.1: Un potentiel à longue portée générique qui engendre de la frustration. Ce potentiel est susceptible de générer une transition vitreuse de type champ moyen.

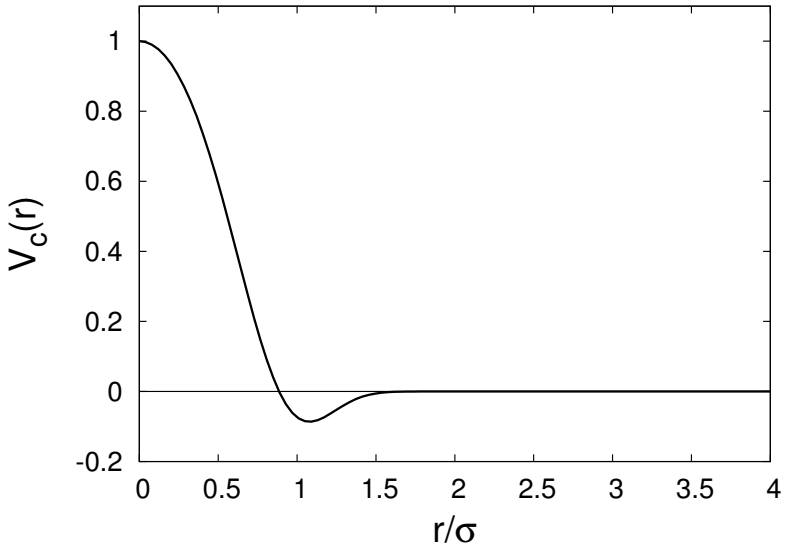


FIGURE 5.2: Un potentiel catastrophique [122], défini par l'équation 5.4. Avec ce potentiel, un cristal cfc avec une occupation extensive par site possède une énergie libre non extensive.

Pour un tel potentiel, représenté en figure 5.2, un cristal cubique à face centrée avec chaque site occupé par une seule particule vérifie $\sum_{i,j} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \simeq -0.07N$. Le résultat empire encore si on considère un cristal pour lequel chaque site contient plusieurs particules (ce qui est possible car il n'y a pas de cœur dur). On peut ainsi toujours diminuer l'énergie en augmentant l'occupation de chaque site, pour arriver à une énergie $\sim N^2$ si chaque site accueille une fraction finie du nombre de particules total.

5.1.1.2 Instabilité de Kirkwood

Si on se restreint à la famille des potentiels "acceptables" du point de vue de leur limite thermodynamique, nous ne sommes pas sauvés pour autant.

Dans la limite de portée infinie, les potentiels de type Kac présentent pour leur phase liquide une fonctionnelle d'énergie libre très simple :

$$F[\rho(\mathbf{x})] = -\int \mathrm{d}\mathbf{x}\rho(\mathbf{x})\left[\ln\rho(\mathbf{x}) - 1\right] - \frac{\gamma^{-d}}{2}\int \mathrm{d}\mathbf{x}\mathrm{d}\mathbf{y}\rho(\mathbf{x})\rho(\mathbf{y})v(\gamma^{-1}|\mathbf{x}-\mathbf{y}|) \tag{5.5}$$

où $\rho(\mathbf{x})$ est la densité de particules au point $\mathbf{x}$.

La phase thermodynamiquement stable correspond au profil de densité $\rho(\mathbf{x})$ qui minimise cette énergie libre. Le minimum doit bien sûr, avant tout, être solution de l'équation de point col :

$$\frac{\delta F}{\delta\rho(\mathbf{x})} = 0 \tag{5.6}$$

La phase liquide uniforme de densité $\overline{\rho}$ est toujours solution de l'équation de point col, mais il faut aussi s'assurer que c'est bien un minimum. Il faut donc vérifier que pour toute perturbation (petite) $\delta\rho(\mathbf{x})$:

$$\int \mathrm{d}\mathbf{x}\mathrm{d}\mathbf{y}\delta\rho(\mathbf{x})\delta\rho(\mathbf{y})\frac{\delta^2 F}{\delta\rho(\mathbf{x})\delta\rho(\mathbf{y})} > 0 \tag{5.7}$$

Par exemple, on peut étudier la stabilité de la phase liquide uniforme vis-à-vis d'une perturbation du type $\rho(\mathbf{x}) = \overline{\rho}(1 + \epsilon\exp(i\mathbf{k}\mathbf{x}))$. La condition de stabilité Eq. 5.7 devient :

$$\frac{\epsilon^2\overline{\rho}^2 V}{2}\mathrm{TF}\left[\frac{\delta^2 F}{\delta\rho(\mathbf{x})\delta\rho(\mathbf{y})}\right](k) = \frac{\epsilon^2\overline{\rho}^2 V}{2}\left[\frac{1}{\overline{\rho}} + \frac{1}{2}\tilde{v}(\gamma k)\right] > 0 \tag{5.8}$$

où $\mathrm{TF}[\bullet] = \tilde{\bullet}$ est la transformée de Fourier.

La phase liquide uniforme ne peut donc être stable que si $\tilde{v}(\gamma k)$ est une fonction positive pour toute valeur de k :

$$\tilde{v}(k) > 0 \quad \forall\, k \tag{5.9}$$

Si ce n'est pas le cas, il existe une densité $\overline{\rho}^*$ qui correspond à une spinodale au delà de laquelle la phase liquide uniforme n'existe plus. Le passage à travers cette spinodale est connu sous le nom d'instabilité de Kirkwood [6, 123–125]. Cette instabilité est en fait très ennuyeuse d'un point de vue pratique, car elle exclut un nombre très important de potentiels qui pourraient être des candidats intéressants pour une transition vitreuse structurale en champ moyen.

Dans le cas où le potentiel ne vérifie pas la condition 5.9, on peut cependant espérer que l'instabilité se manifeste à une densité plus élevée que la densité associée à la transition vitreuse. Malgré de nombreuses tentatives pour trouver un tel cas, nous n'avons pas été capables d'en exhiber un seul, ce qui montre l'omniprésence de cette transition.

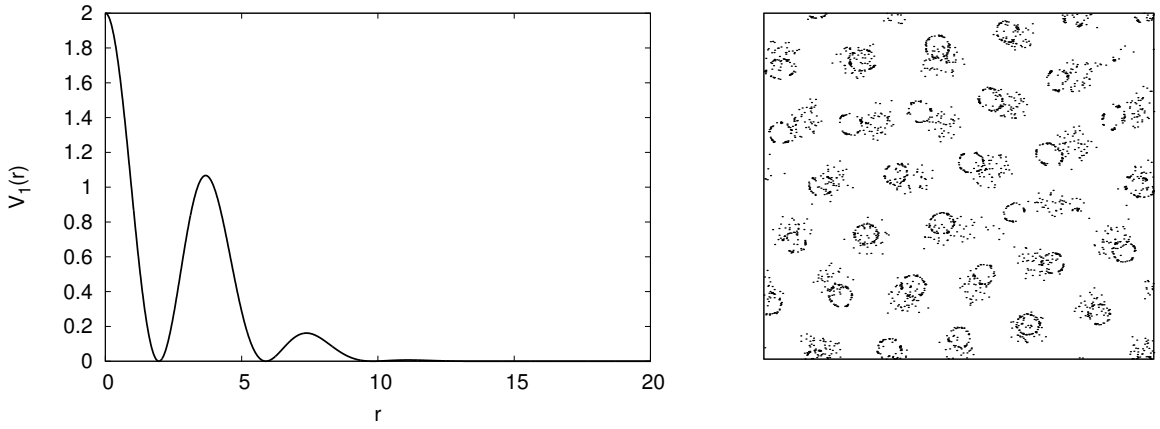


FIGURE 5.3: Pour le potentiel $V_1(r)$ (voir texte pour l'expression analytique), représenté à gauche, le liquide uniforme présente une instabilité vers une phase étrange (à droite), mais une instabilité quand même...

Une autre issue pourrait être de considérer un potentiel dont les parties négatives de la transformée de Fourier disparaissent dans la limite de Kac, rendant inopérant le mécanisme de l'instabilité de Kirkwood. L'espoir est qu'en s'éloignant de la limite de Kac, les termes correctifs suivants de la fonctionnelle d'énergie libre stabilisent le système, même si le potentiel ne vérifie plus la condition 5.9. Cependant, il a été montré que pour des potentiels bornés, l'instabilité de Kirkwood subsiste bien au-delà de la limite de validité de la fonctionnelle d'énergie libre 5.5 [126, 127] [1].

5.1.1.3 Des instabilités, encore et toujours

Éviter l'instabilité de Kirkwood nous impose donc de travailler avec la classe restreinte des potentiels d'interaction qui vérifient la condition 5.9. Mais même au sein de cette classe, *tous* les potentiels induisant de la frustration que l'on a pu tester présentent des instabilités dans la phase liquide lorsqu'on s'éloigne de la limite de Kac (donc avec une portée de potentiel finie).

Par exemple, le potentiel suivant présente ce comportement :

$$V_1(r) = \exp\left(-\gamma^{-2}r^2\right)\left[1+\cos\left(\frac{r}{\sigma}\right)\right] \tag{5.10}$$

Il est facile de vérifier que ce potentiel ne viole pas la condition 5.9. Et il est tout aussi facile de faire une simulation qui montre que la phase liquide est instable au profit d'une phase déroutante en "ronds de fumée", qui est présentée en figure 5.3.

On peut comprendre l'origine physique de ce type d'instabilités par un argument simple. A une densité moyenne $\overline{\rho}$, si le potentiel a une portée γ, une particule dans le système est en interaction avec en moyenne $n = \overline{\rho}\gamma^d$ autres particules. Calculons l'énergie d'une particule en $\mathbf{r}_0 x$:

$$e_0(\mathbf{r}_0) = \sum_{i=1}^{n} V(|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_i|) \tag{5.11}$$

1. Elle est en particulier présente avec la fonctionnelle d'énergie libre obtenue par l'approximation dite hypernetted chain (HNC), qui est une très bonne approximation de la phase liquide de ces systèmes

Comme le potentiel est oscillant, si la portée du potentiel (donc n) est assez grande, cette quantité est une variable aléatoire d'écart-type $\sqrt{n}$. S'il existe une position $\mathbf{r_0}$ pour laquelle l'énergie d'interaction est particulièrement favorable (de l'ordre de $\sqrt{n}$ plus basse que les configurations voisines), on peut imaginer qu'une autre particule (la particule 1 par exemple) vienne se superposer à la première. C'est intéressant énergétiquement car pour la particule 1, le potentiel en $\mathbf{r_0}$ est :

$$\delta e_1 = e_1(\mathbf{r}_0) - e_1(\mathbf{r}_n) = (e_0(\mathbf{r}_0) - V(|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|) + V(0)) - e_1(\mathbf{r}_1) \tag{5.12}$$

ce qui est négatif si $\sqrt{n}$ est suffisamment grand.

On peut réitérer l'opération tant que les coûts énergétiques et entropiques de ces superpositions le permettent. Ainsi, on comprend qu'il est quasiment impossible d'éviter des phases modulées pour des potentiels oscillants sans cœur dur avec une portée conséquente.

Encore une fois, on peut envisager une issue : faire en sorte que les positions énergétiquement favorables pour une particule ne le soient pas pour les autres. Il y a un moyen en principe simple d'imposer cela, c'est d'ajouter de la polydispersité dans le potentiel d'interaction. Mais là encore, la mise en œuvre de cette idée est loin d'être évidente, et il est nécessaire d'ajouter une polydispersité gigantesque pour ne plus observer [2] de phase modulée. Cette solution nous a donc paru insatisfaisante, surtout si l'on considère le fait que dans ce cas-là, toute approche analytique est vouée aux pires difficultés à cause de la polydispersité.

Bien que séduisante et apparemment assez directe, la route vers un potentiel de type Kac qui soit un verre structural champ moyen modèle n'est peut-être pas impraticable, mais elle s'avère en tout cas très complexe à emprunter, et nous n'avons, pour notre part, pas réussi pour l'instant. De manière surprenante quand on y réfléchit, c'est l'aspect oscillatoire, qui est censé apporter de la frustration pour éviter la cristallisation, qui nous fait un pied de nez en amenant de l'ordre dans la phase liquide !

5.1.2 Le modèle

Nous avons donc essayé de mettre en œuvre une autre idée pour développer notre modèle. Si nous n'arrivons pas à obtenir de verre structural modèle dont le comportement champ moyen peut-être obtenu simplement, avec un potentiel d'interaction standard, on peut essayer de se tourner vers le monde des modèles avec désordre gelé. Nous avons déjà montré que cela était possible grâce au désordre apporté par un réseau de Bethe, mais dans cette approche nous sommes incapables de réinjecter la physique de la dimension finie de manière souple.

La solution que nous proposons est la suivante. Nous introduisons une famille de modèles dont le hamiltonien s'écrit :

$$H(\{\mathbf{x}\},\{\mathbf{A}\}) = \sum_{<i,j>} V(\mathbf{x_i} - \mathbf{x_j} - \mathbf{A_{ij}}) \tag{5.13}$$

Dans cette expression, V est un potentiel d'interaction à longue portée, la somme court sur toutes les $N^2/2$ paires de particules, et les vecteurs $\mathbf{A}_{ij}$ sont des variables gelées aléatoires (voilà notre désordre) que l'on prend avec une distribution $P(|\mathbf{A}|)$ qui possède une variance

2. et seulement à un niveau numérique ! Rien ne dit que la phase modulée n'existe pas, on sait seulement qu'elle est difficile à observer. De fait, on a plusieurs fois pendant ce travail été convaincus par un potentiel ou un autre, qui se sont finalement avérés tout aussi instables que les précédents en allant titiller les temps de relaxation longs près de la transition vitreuse...

λ^2. On impose également que $\mathbf{A}_{ij} = -\mathbf{A}_{ji}$. On nomme ces variables gelées des déplacements aléatoires. Leur effet est simple à comprendre : la particule i voit la particule j au "mauvais" endroit, en $\mathbf{x_j} + \mathbf{A_{ij}}$.

Cette idée n'est pas totalement nouvelle. La limite $\lambda \to \infty$ du modèle a été introduite il y a environ cinquante ans par Kraichnan [128].

Par simplicité, nous avons décidé de se limiter, pour V, au potentiel d'interaction de sphères dures de diamètre D :

$$\mathrm{V(u)}= \begin{cases} \infty & \text{si} \quad u > D \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \tag{5.14}$$

Ce choix ne réduit pas la généralité des arguments que l'on va donner par la suite. En fait, n'importe quel potentiel à courte portée peut suivre une analyse comparable à celle que l'on a effectuée dans le cas du potentiel sphères dures (sauf quand l'analyse numérique repose sur la technique du plantage, voir sous-section 5.5.1).

Quand $\lambda = 0$ (donc $P(|\mathbf{A}|) = \delta(|\mathbf{A}|)$), tous les déplacements aléatoires sont nuls, et le modèle revient à un système sans désordre avec un potentiel d'interaction V en dimension d.

A l'opposé, quand $\lambda \to \infty$, une sphère i peut interagir (dans le sens d'"avoir des contacts très régulièrement" grâce à la dynamique microscopique) avec une particule j, même si celle-ci est très éloignée ($|\mathbf{x_i} - \mathbf{x_j}| >> D$), du moment que le déplacement aléatoire ramène la sphère j proche de i (*ie* $|\mathbf{x_i} - \mathbf{x_j} - \mathbf{A_{ij}}| \sim D$). Il faut cependant noter que la sphère i n'interagit qu'avec un nombre *fini* d'autres sphères dans le système, comme c'est le cas pour un modèle sans désordre. La situation est représentée dans la figure 5.4.

Sur cette figure, un autre point important apparaît : les proches voisins j et k d'une sphère i ne sont pas eux-mêmes proches voisins. Cette situation serait en effet très improbable, car il faut remplir simultanément les trois conditions suivantes :

$$\begin{aligned} |\mathbf{x_i} - \mathbf{x_j} - \mathbf{A_{ij}}| &\sim D \\ |\mathbf{x_j} - \mathbf{x_k} - \mathbf{A_{jk}}| &\sim D \\ |\mathbf{x_k} - \mathbf{x_i} - \mathbf{A_{ki}}| &\sim D \end{aligned} \tag{5.15}$$

ce qui revient à une condition sur les déplacements aléatoires :

$$|\mathbf{A_{ij}} + \mathbf{A_{jk}} + \mathbf{A_{ki}}| \sim D \tag{5.16}$$

La vérification de la condition 5.16 est bien sûr très improbable si les déplacements aléatoires ont une longueur typique $\lambda \to \infty$. La situation est résumée en figure 5.5.

C'est précisément ce mécanisme qui rend la limite $\lambda \to \infty$ du modèle exacte en champ moyen. Il implique, de la même manière, que le développement du viriel est naturellement coupé au premier ordre, car les interactions effectives entre plus de deux sphères sont défavorisées par les déplacements aléatoires. Le système, dans cette limite, est donc une réalisation d'un gaz de van der Waals.

Entre ces deux limites, pour λ fini, le modèle à déplacements aléatoires va pouvoir posséder tous les intermédiaires entre le champ moyen et la dimension finie sans désordre gelé.

Nous avons donc réussi à introduire un système modèle pour étudier les liens entre le champ moyen et la dimension finie, au prix bien sûr de l'introduction de désordre gelé. Précisons, une fois de plus, que ce mécanisme pour créer le champ moyen est très général et peut être adapté pour des potentiels autres que les sphères dures. On peut le généraliser, par exemple, à des objets sans symétrie sphérique, en introduisant du désordre orientationnel.

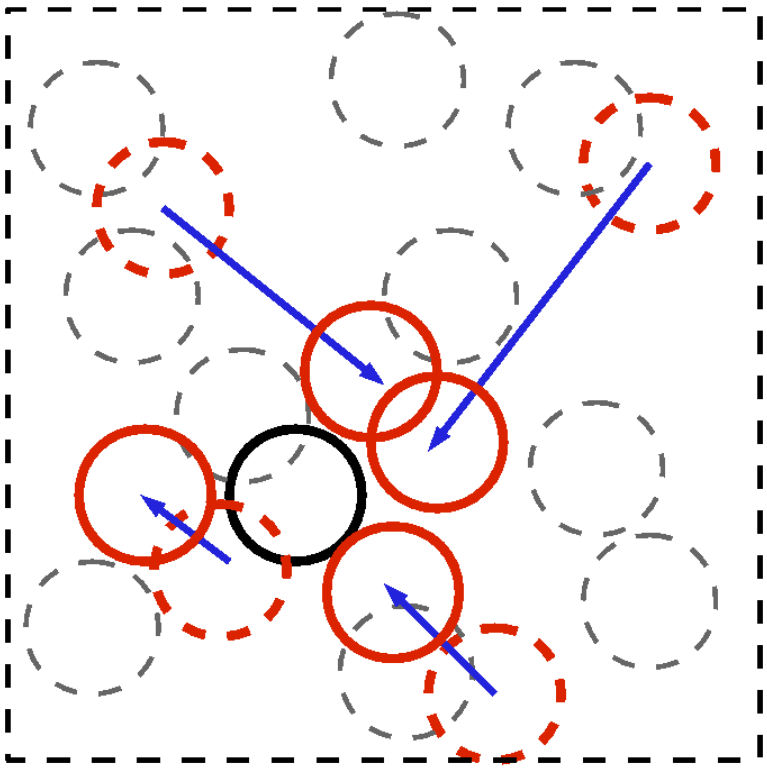


FIGURE 5.4: Si $\lambda \to \infty$, la particule noire peut potentiellement interagir avec chaque particule dans le système, mais de manière effective, les particules proches (vues de la particule noire) sont en nombre fini. On les a représentées en rouge dans cette figure, en pointillé pour leur position réelle, et en trait plein pour leur position vue par la sphère noire. Les autres particules, en gris, sont perçues par la sphère noire comme étant loin, même si leur position non-déplacée est superposée à la particule noire. De même, les sphères rouges ne sont pas superposées entre elles, puisque le déplacement aléatoire associé à chaque paire de particules est différent.

Dans ce travail, nous avons utilisé des sphères dures monodisperses pour la simplicité conceptuelle, et des sphères bidisperses pour pouvoir étudier la transition vitreuse à petit λ, là où les sphères monodisperses cristallisent.

Pour la suite de ce texte, nous fixons, sans perte de généralité, le diamètre des sphères à $D = 1$ dans le cas monodisperse, ce qui nous servira d'échelle de longueur, et à $D_a = 1$ et $D_b = 1.4$ dans le cas des mélanges bidisperses. Comme nous travaillons avec des sphères dures, la température n'est pas un paramètre pertinent. Nous ne la garderons explicite dans les équations que lorsque c'est indispensable (en particulier dans la section 5.4 sur la dynamique), et dans le reste du texte, nous la fixerons à $\beta = (k_B T)^{-1} = 1$ afin d'alléger la notation. Enfin, on note $2^{-d} v_d$ le volume d'une sphère de diamètre 1 en dimension d, et s_d sa surface.

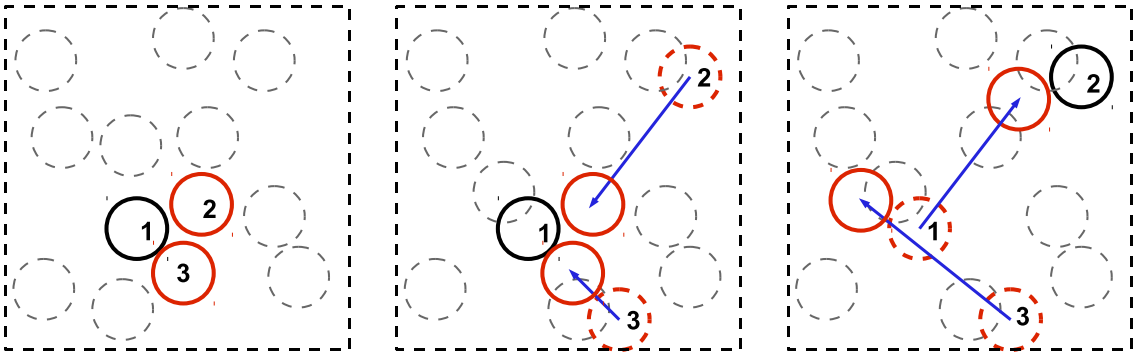


FIGURE 5.5: **A gauche :** Interaction effective entre trois sphères en dimension finie (sans désordre). Ce type d'interaction contribue au développement du viriel au-delà de la première correction au gaz parfait. **Au centre :** La même situation dans le modèle à déplacement aléatoires avec $\lambda \to \infty$, vue par la particule 1. Cette particule perçoit les particules 2 et 3 comme proches. **A droite :** Du point de vue de la particule 2, il n'y a pas d'interaction effective à trois corps, car les déplacements aléatoires déplacent la particule 3 loin de la particule 2.

5.2 Phase liquide en champ moyen

5.2.1 Formalisme grand-canonique et développement de Mayer

Dans cette section, on se limite au cas monodisperse. Encore une fois, les conclusions qualitatives sont directement transposables à un cas plus complexe comme le cas bidisperse.

La fonction de partition canonique du système s'écrit :

$$Z_{\{\mathbf{A}\}} = \int \prod_k d\mathbf{x_k} \exp\left(-\sum_{ij} V(\mathbf{x_i} - \mathbf{x_j} - \mathbf{A_{ij}})\right) \tag{5.17}$$

On voudrait étudier l'entropie $\overline{S}$ de la phase liquide, moyennée sur le désordre. Pour cela, une approximation courante consiste à calculer la fonction de partition moyennée sur le désordre. Cela revient formellement à dire :

$$\overline{S_{\{\mathbf{A}\}}} = \overline{\ln Z_{\{\mathbf{A}\}}} \simeq \ln \overline{Z_{\{\mathbf{A}\}}} = S_{an} \tag{5.18}$$

Cette approximation, dite approximation "annealed" est justifiée si la distribution de $Z_{\{\mathbf{A}\}}$ est suffisamment piquée. C'est une hypothèse loin d'être évidente, qui, même si elle est valable pour de nombreux modèles avec désordre gelé, nécessite d'être confirmée. On le fera ultérieurement, en montrant qu'elle conduit à des résultats en accord avec les simulations numériques dans la phase liquide. A l'inverse, s'il existe une phase de basse température de type vitreuse, on sait d'ores et déjà qu'elle ne sera pas appropriée pour la décrire.

Le problème se limite donc à l'étude de la fonction de partition moyennée sur les déplacements aléatoires :

$$\overline{Z_{\{\mathbf{A}\}}} = \frac{1}{N!} \int \prod_{lm} P(\mathbf{A}_{lm}) d\mathbf{A}_{lm} \int \prod_k d\mathbf{x_k} \exp\left(-\sum_{ij} V(\mathbf{x_i} - \mathbf{x_j} - \mathbf{A_{ij}})\right) \tag{5.19}$$

On a introduit ici un préfacteur $1/N!$, qui est nécessaire pour effectuer la prochaine étape, un développement de Mayer. Nous devons juste nous rappeler d'oter ce facteur à la fin du calcul.

Pour effectuer le développement de Mayer, il faut traduire notre problème dans un formalisme grand-canonique. On introduit alors la fonction de partition dans l'ensemble grand-canonique :

$$\overline{\Theta} = \sum_N z^N \overline{Z_{\{\mathbf{A}\}}} \tag{5.20}$$

où z est l'activité, reliée au potentiel chimique μ par $z = e^{\mu}$. Pour le développement de Mayer, on doit réécrire l'équation 5.19 sous la forme :

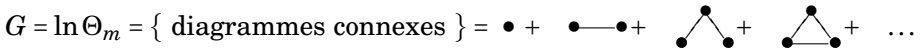
$$\overline{Z_{\{\mathbf{A}\}}} = \int \prod_k d\mathbf{x_k} \prod_{ij} \left[\overline{f}(\mathbf{x_i} - \mathbf{x_j}) + 1\right], \tag{5.21}$$

où $\overline{f}$ est la fonction de Mayer moyennée sur le désordre, qui s'écrit :

$$\overline{f}(\mathbf{x}-\mathbf{y}) = \int d\mathbf{A} P(\mathbf{A}) \left[\exp\left(-V(\mathbf{x}-\mathbf{y}-\mathbf{A})\right) - 1\right] = -\int d\mathbf{A} P(\mathbf{A}) \chi(|\mathbf{x}-\mathbf{y}-\mathbf{A}|), \tag{5.22}$$

avec $\chi(r)$ la fonction de Heaviside telle que $\chi(r) = 1$ si $r < 1$ et $\chi(r) = 0$ sinon.

On peut alors introduire une représentation diagrammatique pour exprimer le potentiel grand-canonique $G = \ln \overline{\Theta}$ de manière standard [87] :

$G = \ln \Theta_m = \{$ diagrammes connexes $\} =$  (5.23)

où les nœuds des diagrammes représentent un facteur z, tandis que les liens représentent des fonctions de Mayer $\overline{f}$.

5.2.2 Équation d'état pour le modèle champ moyen

Dans la limite de champ moyen $\lambda = \infty$, seule la première correction au gaz parfait survit dans le développement de Mayer, comme l'a remarqué Kraichan, en introduisant son modèle [3] [128]. L'entropie peut alors s'exprimer sous forme de fonctionnelle de la densité locale du liquide $\rho(\mathbf{x})$ comme :

$$S_{an}[\rho(\mathbf{x})] = -\int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) \left[\ln \rho(\mathbf{x}) - 1\right] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{x} d\mathbf{y} \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{y}) \overline{f}(\mathbf{x}-\mathbf{y}) + N \ln N \tag{5.24}$$

Formellement, cela se retrouve en remarquant que la fonction de Mayer tend vers zéro pour $\lambda \to \infty$ (car $P(\mathbf{A}) = 1/V$) :

$$\overline{f}(\mathbf{x}-\mathbf{y}) = -v_d/V \tag{5.25}$$

Ainsi, dans le développement de Mayer Eq. 5.23, un diagramme avec n nœuds et m liens vaut $V^{n-m} z^n (-v_d)^m$. Si $m > n$, le diagramme s'annule dans la limite thermodynamique. Si $m = n$, il est sous-extensif. Mais les seuls diagrammes pour lesquels $m < n$ sont les diagrammes en arbre (qui ont $m = n - 1$) :

$\ln \overline{\Theta} =$  (5.26)

L'étape suivante consiste alors à effectuer une transformée de Legendre [87] $z \to \rho$, qui conduit à :

3. Et c'est même pour cela qu'il l'a introduit.

$$\ln \rho(\mathbf{x}) = \ln z + \circ\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\otimes \tag{5.27}$$

où maintenant les nœuds $\otimes$ représentent un facteur $\rho(\mathbf{x})$, et $\circ$ vaut 1. L'équation 5.27 peut-être vue comme la solution de l'équation de col qui minimise la fonctionnelle du potentiel grand-canonique $G[\rho(\mathbf{x})]$, qui, une fois retraduite dans l'ensemble canonique, redonne l'entropie Eq. 5.24.

Dans la phase liquide avec une densité uniforme ρ, l'entropie vaut donc :

$$\frac{S_{an}}{N} = 1 - \ln\rho - \frac{1}{2}\rho v_d + \ln N \tag{5.28}$$

et le système possède une équation d'état très simple, qui prend la forme d'un gaz de van der Waals :

$$P = \rho + \frac{1}{2} v_d \rho^2 \tag{5.29}$$

5.2.3 Champ moyen : formalisme canonique

Dans le cas champ moyen $\lambda \to \infty$, on peut retrouver les résultats précédents dans un formalisme canonique. Nous présentons cette route car elle va s'avérer utile pour aller au-delà de l'approximation annealed, et pour s'attaquer à la dynamique. Cette sous-section va donc servir d'échauffement pour ces problèmes.

Partant de la fonction de partition canonique écrite sous la forme 5.21, on veut passer directement à une théorie des champs impliquant la densité ρ :

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \tag{5.30}$$

En forçant l'introduction de cette densité dans la fonction de partition, on a :

$$\overline{Z_{\{\mathbf{A}\}}} = \int d\mathbf{x_i} \int \mathscr{D}[\rho(\mathbf{x})]\delta\left(\rho(\mathbf{x}) - \sum_i \delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}_i)\right) \exp\left[\frac{1}{2}\int \mathrm{d}\mathbf{x}\mathrm{d}\mathbf{y}\rho(\mathbf{x})\rho(\mathbf{y})\ln[1+\overline{f}(\mathbf{x}-\mathbf{y})]\right] \tag{5.31}$$

Il faut noter que le terme de droite contient des termes d'auto-interaction $i = j$ qui ne sont pas présents à gauche. Mais ces termes sont négligeables dans la limite thermodynamique, car leur nombre est N, alors qu'il y a en tout $N^2/2$ termes.

On peut maintenant exponentier la contrainte imposée par la fonction de Dirac sur ρ, au prix de l'introduction d'un nouveau champ $\hat{\rho}$:

$$\begin{aligned}\overline{Z_{\{\mathbf{A}\}}} = \int \quad & \mathscr{D}[\rho(\mathbf{x})]\mathscr{D}[\hat{\rho}(\mathbf{x})] \\ & \exp\left\{ i\int \mathrm{d}\mathbf{x}\hat{\rho}(\mathbf{x})\rho(\mathbf{x}) + N\ln\int \mathrm{d}\mathbf{x} e^{-i\hat{\rho}(\mathbf{x})} + \frac{1}{2}\int \mathrm{d}\mathbf{x}\mathrm{d}\mathbf{y}\rho(\mathbf{x})\rho(\mathbf{y})\ln[1+\overline{f}(\mathbf{x}-\mathbf{y})]\right\}\end{aligned} \tag{5.32}$$

Il faut remarquer que, pour obtenir cette dernière équation, on a intégré sur les coordonnées originales $\{\mathbf{x_i}\}$, chose qui s'est faite sans douleur grâce à l'introduction du champ $\hat{\rho}$.

Il faut maintenant regarder plus précisément la fonction de Mayer dans la limite champ moyen. Cela a été fait dans l'équation 5.25, où l'on s'aperçoit que cette fonction s'annule dans la limite thermodynamique. On a donc $\ln[1+\overline{f}(\mathbf{x}-\mathbf{y})] \simeq \overline{f}(\mathbf{x}-\mathbf{y})$, et :

$$\begin{aligned}\overline{Z_{\{\mathbf{A}\}}} = \int \quad & \mathscr{D}[\rho(\mathbf{x})]\mathscr{D}[\hat{\rho}(\mathbf{x})] \\ & \exp\left\{ i\int \mathrm{d}\mathbf{x}\hat{\rho}(\mathbf{x})\rho(\mathbf{x}) + N\ln\int \mathrm{d}\mathbf{x} e^{-i\hat{\rho}(\mathbf{x})} + \frac{1}{2}\int \mathrm{d}\mathbf{x}\mathrm{d}\mathbf{y}\rho(\mathbf{x})\rho(\mathbf{y})\overline{f}(\mathbf{x}-\mathbf{y})\right\}\end{aligned} \tag{5.33}$$

Pour avoir le champ moyen, on doit prendre le point col de cette intégrale. Les équations résultant de cette étape sont alors :

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}) &= N\frac{e^{-i\hat{\rho}(\mathbf{x})}}{\int \mathrm{d}\mathbf{x} e^{-i\hat{\rho}(\underline{x})}} \\ \hat{\rho}(\mathbf{x}) &= i\int \mathrm{d}\mathbf{y}\rho(\mathbf{y})\overline{f}(\mathbf{x}-\mathbf{y}) \end{aligned} \tag{5.34}$$

Ainsi, en réinjectant cette solution dans l'expression de la fonction de partition, on obtient, pour l'entropie, la fonctionnelle suivante :

$$S_{an}[\rho(\mathbf{x})] = -\int \mathrm{d}\mathbf{x}\rho(\mathbf{x})\ln\rho(\mathbf{x}) + \frac{1}{2}\int \mathrm{d}\mathbf{x}\mathrm{d}\mathbf{y}\rho(\mathbf{x})\rho(\mathbf{y})\overline{f}(\mathbf{x}-\mathbf{y}) + N\ln N \tag{5.35}$$

qui est bien sûrm à une constante additive près, celle trouvée par le formalisme grand-canonique Eq. 5.24.

5.2.4 Structure de la phase liquide

Tout comme dans les liquides en grande dimension ou avec des interactions de type Kac, la forme très simple du développement de Mayer permet de calculer exactement la structure du liquide. En particulier, la fonction de corrélation de paire prend une forme particulièrement simple. Cette quantité peut être définie comme une dérivée fonctionnelle de l'entropie [87] :

$$\begin{aligned} g(\mathbf{x}-\mathbf{y}) &= \overline{<\delta(\mathbf{x_1}-\mathbf{x})\delta(\mathbf{x_2}-\mathbf{y})>} \\ &= \frac{N(N-1)}{\rho^2 N!\overline{Z_{\{\mathbf{A}\}}}}\int\prod_{lm}P(\mathbf{A}_{lm})d\mathbf{A}_{lm} \\ &\qquad \int\prod_{k}d\mathbf{x_k}\delta(\mathbf{x_1}-\mathbf{x})\delta(\mathbf{x_2}-\mathbf{y})\exp\left(-\sum_{ij}V(\mathbf{x_i}-\mathbf{x_j}-\mathbf{A_{ij}})\right) \\ &= \frac{2}{\rho N}\overline{e}(\mathbf{x_1}-\mathbf{x_2})\frac{\delta\ln\overline{Z_{\{\mathbf{A}\}}}}{\delta\overline{e}(\mathbf{x_1}-\mathbf{x_2})} \end{aligned} \tag{5.36}$$

où $\overline{e} = 1+\overline{f}$. A partir de l'équation 5.24, on obtient alors :

$$g(\mathbf{x}-\mathbf{y}) = 1+\overline{f}(\mathbf{x}-\mathbf{y}) \simeq 1 - v_d P(\mathbf{x}-\mathbf{y}) \tag{5.37}$$

L'équation 5.37 est, sans surprise, équivalente à celle obtenue pour un potentiel de Kac [129]. Quand $\lambda = \infty$, la fonction de corrélation de paire est simplement :

$$g(\mathbf{x}-\mathbf{y}) = 1 \tag{5.38}$$

Cela quantifie l'absence de structure dans le système, qui est due aux déplacements aléatoires, qui lissent totalement la répulsion du coeur dur du potentiel lorsque $\lambda = \infty$. Bien sûr, cela ne signifie pas qu'il existe de vraies superpositions dans le système (on a toujours une énergie nulle). Cette constatation incite à travailler en fait avec une autre fonction de corrélation de

paire, moins triviale, qui est “vue par une particule” :

$$\begin{aligned} g_S(\mathbf{x}-\mathbf{y}) &= \overline{<\delta(\mathbf{x_1}-\mathbf{x})\delta(\mathbf{x_2}+\mathbf{A}_{12}-\mathbf{y})>} \\ &= \frac{N(N-1)}{\rho^2 N! \overline{Z_{\{\mathbf{A}\}}}} \int \prod_{lm} P(\mathbf{A}_{lm}) d\mathbf{A}_{lm} \\ &\qquad \int \prod_k d\mathbf{x_k} \delta(\mathbf{x_1}-\mathbf{x})\delta(\mathbf{x_2}+\mathbf{A}_{12}-\mathbf{y}) \exp\left(-\sum_{ij} V(\mathbf{x_i}-\mathbf{x_j}-\mathbf{A_{ij}})\right) \\ &= \frac{2}{\rho N} \exp\left(-V(\mathbf{x}-\mathbf{y})\right) \frac{\delta \ln \overline{Z_{\{\mathbf{A}\}}}}{\delta \overline{e}(\mathbf{x}-\mathbf{y})} \end{aligned} \tag{5.39}$$

De nouveau, en utilisant l'équation 5.24, on obtient :

$$g_S(\mathbf{x}-\mathbf{y}) = \exp\left(-V(\mathbf{x}-\mathbf{y})\right) = 1-\chi(|\mathbf{x}-\mathbf{y}|) \tag{5.40}$$

Comme pour l'équation d'état, ce résultat est identique à celui obtenu pour des sphères dures dans la limite de dimension infinie.

5.2.5 Au-delà de l'approximation annealed : transitions vitreuses

5.2.5.1 Formalisme général

Pour une discussion générale sur la physique associée à la transition vitreuse dans les modèles de champ moyen, nous renvoyons le lecteur au chapitre 1 et au chapitre 3 pour le cas des modèles à interaction de type sphères dures.

Pour analyser les propriétés du système entre ϕ_d et ϕ_K, où la phase liquide se décompose en un nombre exponentiel d'états, on étudie la fonction de partition de m copies du système original, dans la phase liquide :

$$Z_m = \int \prod_{\alpha=1}^{m} \prod_k \mathrm{d}\mathbf{x_k}^\alpha \exp\left(-\sum_{\alpha=1}^{m} \sum_{ij} V(\mathbf{x_i}^\alpha - \mathbf{x_j}^\alpha - \mathbf{A_{ij}})\right) \tag{5.41}$$

L'idée est la suivante [21–23, 130] : on force les m copies à rester proches les unes des autres en introduisant un couplage entre elles, et on calcule la fonction de partition de ce système couplé. A la fin du calcul, on met le couplage entre les répliques à zéro après avoir pris la limite thermodynamique, et si les répliques restent proches les unes des autres, cela veut dire que l'on a $\phi > \phi_d$ (et donc que le système possède une transition vitreuse dynamique) et que les m copies sont dans le même état métastable.

L'avantage de prendre m répliques (a priori deux suffisent) est que cela permet de remonter aux quantités thermodynamiques intéressantes, l'entropie s et la complexité $\Sigma(s)$ des états métastables. En effet, si toutes les répliques sont dans le même état, on a :

$$\frac{1}{N}\overline{\ln Z_m} = m s(\phi, m) + \Sigma(\phi, m) \tag{5.42}$$

On peut donc remonter aux quantités d'équilibre en étudiant le système répliqué en fixant $m = 1$:

$$\begin{aligned} N s(\phi) &= \left.\frac{\partial \overline{\ln Z_m}}{\partial m}\right|_{m=1} \\ N\Sigma(\phi) &= -m^2 \left.\frac{\partial \overline{\ln Z_m}/m}{\partial m}\right|_{m=1} \end{aligned} \tag{5.43}$$

De manière pratique, la moyenne du logarithme dans l'équation 5.42 est effectuée par la méthode des répliques, qui se base sur l'identité suivante :

$$S_m = \overline{\ln Z_m} = \lim_{n\to 0} \frac{1}{n}\left(\overline{Z_m^n} - 1\right) \tag{5.44}$$

On a donc en quelque sorte répliqué deux fois, la première fois dans le but physique d'explorer les états métastables, la seconde fois pour pouvoir techniquement accéder à l'énergie libre. En observant la structure de $\overline{Z_m^n}$, on s'aperçoit que cela peut être interprété comme la fonction de partition de N 'molécules' $\underline{\mathbf{x_i}} = \{\mathbf{x}_i^1, ..., \mathbf{x}_i^{nm}\}$ constituée de nm sphères :

$$\begin{aligned}\overline{Z_m^n} &= \int \prod_{ij} \mathrm{d}\mathbf{A_{ij}} P(\mathbf{A_{ij}}) \int \prod_{\alpha=1}^{mn} \prod_k \mathrm{d}\mathbf{x_k}^\alpha \exp\left(-\sum_{\alpha=1}^{mn}\sum_{ij} V(\mathbf{x_i}^\alpha - \mathbf{x_j}^\alpha - \mathbf{A_{ij}})\right) \\ &= \int \prod_k \mathrm{d}\underline{\mathbf{x_k}} \prod_{ij} \int \mathrm{d}\mathbf{A_{ij}} P(\mathbf{A_{ij}}) \exp\left(-\sum_{\alpha=1}^{mn}\sum_{ij} V(\mathbf{x_i}^\alpha - \mathbf{x_j}^\alpha - \mathbf{A_{ij}})\right)\end{aligned} \tag{5.45}$$

En utilisant le formalisme canonique décrit dans une sous-section précédente, on est capable d'écrire l'entropie Eq. 5.44 comme une fonctionnelle de la densité de molécules $\rho(\underline{\mathbf{x}})$. Les états métastables du système pour $\phi > \phi_d$ sont alors les minima/maxima (cela dépend de la valeur de m par rapport à 1) de cette entropie en fonction de $\rho(\underline{\mathbf{x}})$, qui vont alors coupler les répliques par groupes de m.

5.2.5.2 Le liquide répliqué

On doit donc étudier la fonction de partition définie en Eq. 5.45.

En introduisant donc $\underline{\mathbf{x_i}} = \{\mathbf{x_i}^1, ..., \mathbf{x_i}^{nm}\}$, on peut voir l'équation 5.45 comme la fonction de partition de N molécules interagissant via un potentiel $\tilde{V}$ tel que :

$$1 + \overline{f}_r(\underline{\mathbf{x}} - \underline{\mathbf{y}}) = \exp\left(-\tilde{V}(\underline{\mathbf{x}} - \underline{\mathbf{y}})\right) = \int P(\mathbf{A}) d\mathbf{A} \exp\left(-\sum_{\alpha=1}^{mn}\sum_{ij} V(\mathbf{x}^\alpha - \mathbf{y}^\alpha - \mathbf{A})\right) \tag{5.46}$$

On peut alors écrire la fonction de partition sous une forme compacte :

$$\overline{Z_m^n} = \int \prod_i d\underline{\mathbf{x_i}} \prod_{ij} \left[1 + \overline{f}_r(\underline{\mathbf{x}} - \underline{\mathbf{y}})\right] \tag{5.47}$$

On aimerait ensuite effectuer un développement de Mayer comme dans le cas non répliqué, mais on ne peut pas ici ajouter le bon facteur combinatoire devant la fonction de partition 5.47, car on ne le connaît pas *a priori*. Il faut alors se tourner vers le formalisme canonique introduit précédemment [4].

On définit alors la densité de molécules $\rho(\underline{\mathbf{x}})$ par :

$$\rho(\underline{\mathbf{x}}) = \sum_i \delta(\underline{\mathbf{x}} - \underline{\mathbf{x_i}}) \tag{5.48}$$

On peut réécrire $\overline{Z_m^n}$ en insérant cette densité. La contrainte Eq.5.48 peut être traitée, comme dans le cas non répliqué, par l'introduction d'un champ $\hat{\rho}(\underline{\mathbf{x}})$. On retrouve alors une fonction

4. Avec l'expérience de ce calcul, on verra comment introduire le bon préfacteur pour pouvoir traiter cette fonction de partition dans le formalisme grand-canonique, qui reste attrayant car plus souple (on n'est par exemple pas limité au champ moyen).

de partition qui à une forme quasi-identique à l'équation 5.32, à la différence que les positions de particules $\mathbf{x}$ sont maintenant des positions de molécules $\overline{\mathbf{x}}$.

Dans le pas suivant, on s'aperçoit à nouveau que la fonction de Mayer tend vers zéro dans la limite thermodynamique :

$$-nm\frac{2^d v_d}{V} \leq \overline{f}_r(\underline{\mathbf{x}}-\underline{\mathbf{y}}) \leq -\frac{2^d v_d}{V} \tag{5.49}$$

ce qui permet de développer le logarithme dans le terme d'interaction. On obtient finalement :

$$\begin{aligned}\overline{Z_m^n} = \int \quad & \mathscr{D}[\rho(\underline{\mathbf{x}})]\mathscr{D}[\hat{\rho}(\underline{\mathbf{x}})] \\ & \exp\left\{ i\int \mathrm{d}\underline{\mathbf{x}}\hat{\rho}(\underline{\mathbf{x}})\rho(\underline{\mathbf{x}}) + N\ln\int \mathrm{d}\underline{\mathbf{x}} e^{-i\hat{\rho}(\underline{\mathbf{x}})} + \frac{1}{2}\int \mathrm{d}\underline{\mathbf{x}}\mathrm{d}\underline{\mathbf{y}}\rho(\underline{\mathbf{x}})\rho(\underline{\mathbf{y}})\overline{f}_r(\underline{\mathbf{x}}-\underline{\mathbf{y}})\right\}\end{aligned} \tag{5.50}$$

A nouveau, le champ moyen est obtenu par le point col, qui s'écrit cette fois :

$$\begin{aligned}\rho(\underline{\mathbf{x}}) &= N\frac{e^{-i\hat{\rho}(\underline{\mathbf{x}})}}{\int \mathrm{d}\underline{\mathbf{x}} e^{-i\hat{\rho}(\underline{\mathbf{x}})}} \\ \hat{\rho}(\underline{\mathbf{x}}) &= i\int \mathrm{d}\underline{\mathbf{y}}\rho(\underline{\mathbf{y}})\overline{f}_r(\underline{\mathbf{x}}-\underline{\mathbf{y}})\end{aligned} \tag{5.51}$$

Ainsi, on obtient l'entropie du liquide répliqué :

$$S_{m,n} = -\int \mathrm{d}\underline{\mathbf{x}}\rho(\underline{\mathbf{x}})\ln\rho(\underline{\mathbf{x}}) + \frac{1}{2}\int \mathrm{d}\underline{\mathbf{x}}\mathrm{d}\underline{\mathbf{y}}\rho(\underline{\mathbf{x}})\rho(\underline{\mathbf{y}})\overline{f}_r(\underline{\mathbf{x}}-\underline{\mathbf{y}}) + N\ln N \tag{5.52}$$

Il est utile d'insister sur la similarité des équations 5.52 et 5.24. L'effet du désordre gelé est le même pour le liquide simple (non répliqué) et pour le liquide répliqué : seules les interactions effectives à deux corps participent à l'entropie, comme pour un système en grande dimension.

5.2.5.3 Transitions vitreuses, ansatz 1-BSR

L'équation 5.51 est très difficile à résoudre analytiquement. Une possibilité pour contourner cette difficulté est de considérer le problème comme variationnel. En effet, la vraie solution 5.51 est un extremum de la fonctionnelle d'entropie du liquide répliqué Eq. 5.52. On peut donc d'abord chercher des extrema de cette fonctionnelle dans un sous-espace (dont le choix va être motivé physiquement) de toutes les densités $\rho(\underline{\mathbf{x}})$ possibles. Ces extrema ne seront, bien sûr, pas solutions des équations 5.51, mais on s'en servira comme des approximations de ces solutions.

Un choix naturel est un ansatz gaussien [26] :

$$\rho(\underline{\mathbf{x}}) = \frac{N}{V^n}\prod_{\gamma=1}^{n}\int d\mathbf{X}_\gamma \frac{1}{(2\pi K)^{md/2}}\exp\left[\sum_{\alpha=\gamma(m-1)+1}^{\gamma m}\frac{(\mathbf{x}^\alpha-\mathbf{X}_\gamma)^2}{2K}\right] \tag{5.53}$$

Cet ansatz traduit deux choses : on cherche des solutions du liquide répliqué qui maintiennent les répliques proches les unes des autres par groupe de m, ce qui va traduire l'existence des états métastables, conformément au programme annoncé précédemment ; et on cherche des solutions qui ne couplent pas les groupes de m répliques entre eux, ce qui veut dire techniquement que l'on fait un ansatz dit 1-BSR.

En insérant l'ansatz dans l'expression de l'entropie Eq. 5.52, on obtient des intégrales exactement similaires à celles qui apparaissent dans un système de sphères dures répliqué (sans

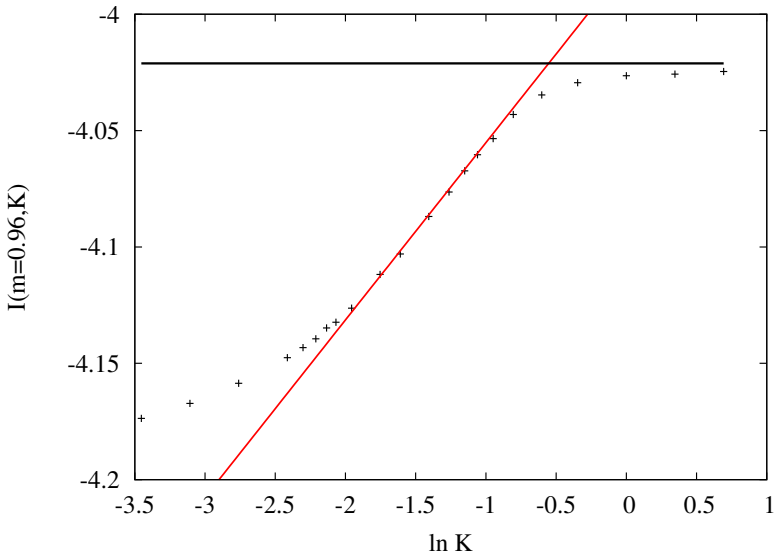


FIGURE 5.6: Analyse numérique de l'équation de col 5.56 pour $m = 0.96$. Les points sont les résultats numériques pour $I(m,K)$. La droite noire est la valeur asymptotique $I(m,+\infty)$ et la solution de l'équation 5.56 correspondant à ϕ_d est représentée par la tangente rouge. La taille des cages K à la transition vitreuse dynamique est donnée par le point d'appui de cette tangente.

désordre). Le calcul a déjà été effectué par Parisi et Zamponi dans ce cas [26]. Nous renvoyons donc le lecteur intéressé par le détail du calcul à l'article original. En déroulant le calcul jusqu'au bout, et en prenant la limite $n \to 0$, on trouve :

$$\frac{S_m}{N} = \ln N + 1 - \ln\rho - \frac{d}{2}(1-m)\ln(2\pi K) + \frac{d}{2}\ln m - \frac{d}{2}(1-m) - \frac{\rho}{2} I(m,K) \tag{5.54}$$

où $I(m,K)$ est l'intégrale :

$$I(m,K) = \int d\mathbf{X}\left[\int d\mathbf{x}d\mathbf{y}\frac{1}{(2\pi K)^d}\exp\left(\frac{(\mathbf{x}-\mathbf{X})^2}{2K}\right)\exp\left(\frac{\mathbf{y}^2}{2K}\right)\chi(\mathbf{x}-\mathbf{y})\right]^m \tag{5.55}$$

Il est possible de calculer cette intégrale numériquement.

L'équation de col dans le sous-espace qu'on a choisi s'écrit alors comme une équation sur K :

$$\frac{d(m-1)}{\rho} = \frac{\partial I(m,K)}{\partial \ln K} \tag{5.56}$$

Transition dynamique La transition vitreuse dynamique intervient lorsque l'on trouve les premières solutions à cette équation pour $m = 1$. On trouve pour le modèle à déplacements aléatoires $\phi_d = 2^{-d}\rho_d \simeq 1.65$ pour $d = 3$ (voir la figure 5.6), valeur proche de la valeur obtenue par la simulation numérique du modèle $\phi_d \simeq 1.82$ (voir la section consacrée à l'analyse numérique).

Les différences entre les valeurs numériques et analytiques peuvent s'expliquer par l'approximation gaussienne que l'on a effectuée. Il serait intéressant d'essayer de dépasser ce résultat en considérant les moments d'ordre supérieur dans l'ansatz sur la densité de molécules.

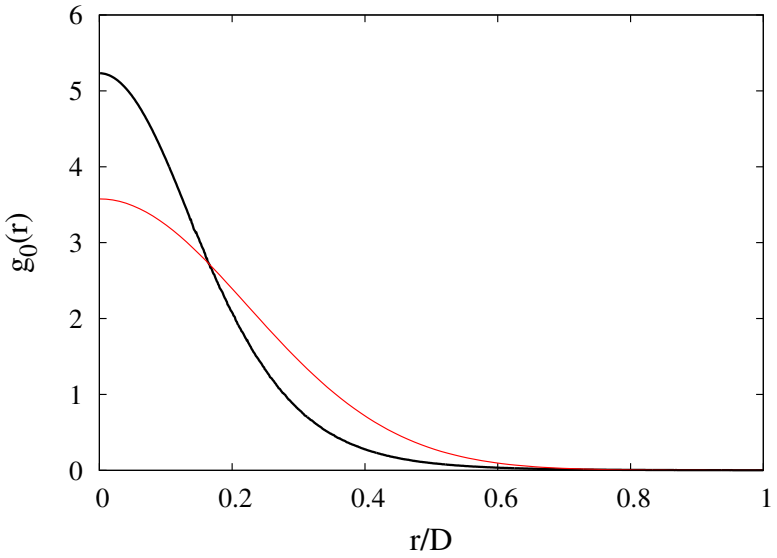


FIGURE 5.7: Le profil de densité d'une particule dans sa cage, défini en Eq. 5.57, à la densité de transition vitreuse dynamique, obtenu par simulation (en noir) et par l'analyse du liquide répliqué (en rouge). La taille des cages à la transition est assez bien respectée, mais la forme du profil est nettement non gaussienne dans les simulations.

La figure 5.7 nous montre la quantité :

$$g_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} < \sum_i \delta\left[(\mathbf{x}_i - < \mathbf{x}_i >) - \mathbf{r}\right] > \tag{5.57}$$

Cette quantité est nulle si l'on est à une fraction volumique inférieure à la transition vitreuse, et elle est le profil de densité d'une particule dans la cage formée par ses voisines pour une fraction volumique plus grande [5]. On montre dans cette figure le résultat numérique obtenu à la densité $\phi_d = 1.82$, et le résultat analytique pour la densité de transition prédite $\phi_d = 1.65$, qui est une gaussienne de largeur K. On constate que la valeur de K à la transition se compare également bien à la valeur de la largeur de cage trouvée numériquement, mais la vraie forme du profil de densité est assez éloignée de la gaussienne.

Transition statique En ce qui concerne la transition thermodynamique, il est évident à partir de l'expression de l'entropie du liquide répliqué 5.54 que la complexité va être dominée par le terme en $\ln N$:

$$\Sigma(\phi) = \ln N + O(1) \tag{5.58}$$

Ce terme ne vient pas de l'approximation gaussienne, il est simplement une traduction de la discernabilité des particules. Physiquement, dans un modèle sans désordre gelé (où les particules sont indistinguables), un état est constitué d'un groupe de configurations qui peut être divisé en un ensemble de $\ln N$ sous-groupes qui sont tous identiques à des permutations de particules près. Ces sous-groupes peuvent être considérés comme appartenant au même état,

5. On peut voir cette quantité comme étant la limite à temps long de la fonction de corrélation de van Hove incohérente.

car *dynamiquement*, passer de l'un à l'autre requiert un temps de l'ordre du temps typique de permutation entre deux particules, qui reste court quel que soit l'état du système [6]. Dans le modèle à déplacements aléatoires, ce n'est plus vrai, au moins dans le cas $\lambda = \infty$. Permuter deux particules n'est pas possible, car elles ont des déplacements aléatoires différents, et avec probabilité 1, la permutation créerait des superpositions. Seules des permutations impliquant un nombre extensif de particules peuvent potentiellement être acceptables sans violer la condition de non-superposition. Mais ces permutations ne peuvent se faire dynamiquement que sur des échelles de temps de l'ordre du temps de relaxation structurale, par définition.

La densité où intervient la transition de Kauzmann (définie par le point où s'annule la complexité) est aussi, en conséquence, d'ordre $\ln N$. La transition vitreuse statique est donc repoussée à densité infinie dans la limite thermodynamique.

On peut s'en convaincre en calculant la complexité par l'équation 5.43, à partir du résultat 5.54 pour l'entropie (avec $K^*(\phi)$ la solution de l'équation de col 5.56) :

$$\Sigma(\phi) = \ln N + 1 - \ln\rho - \frac{d}{2}\left[\ln\left(2\pi K^*(\phi)\right) + 2\right] - 2^{d-1}\phi + \frac{\rho}{2}\left.\frac{\partial I(m, K^*(\phi))}{\partial m}\right|_{m=1} \tag{5.59}$$

Ce terme $\ln N$ dans la densité de Kauzmann, qui peut paraître étonnant, n'est pas un artefact de notre calcul. On peut en fait montrer (le lecteur intéressé par les détails est renvoyé à l'annexe A) qu'il existe des configurations jusqu'à des fractions volumiques $\phi \sim \ln N$.

5.3 Phase liquide proche du champ moyen

Dans cette section, nous allons étudier quelques propriétés de la statique du liquide proche du champ moyen, c'est-à-dire dans la limite des grands λ.

5.3.1 Équivalence avec un modèle de Kac

Il faut remarquer que l'équation d'état obtenue pour $\lambda = \infty$ (gaz parfait plus première correction du viriel) est celle que l'on retrouve pour des sphères dures en dimension infinie [131] [132] [133]. Cela démontre à nouveau la nature champ moyen de la limite $\lambda \to \infty$.

Cette connexion entre deux manières d'obtenir la limite de champ moyen (imposer $d \to \infty$ ou introduire des déplacements aléatoires avec une portée $\lambda \to \infty$) peut être rapprochée d'une connexion similaire dans les systèmes avec des potentiels de type Kac [134]. Cette analogie peut être poursuivie en remarquant qu'on peut construire une équivalence explicite entre le modèle à déplacements aléatoires et un modèle de type Kac dans la phase de basse densité (le liquide), quand la portée λ est grande mais finie.

Dans ce cas, la transformée de Fourier de la fonction de Mayer définie par l'équation 5.22 est le produit d'une fonction de Bessel ayant une portée ~ 1 avec la transformée de Fourier $\tilde{P}$ de la distribution des déplacements aléatoires, qui a une portée $\sim 1/\lambda$:

$$\tilde{f}(k) = -(2\pi)^{d/2}\tilde{P}_\lambda(k)\frac{J_{\frac{d}{2}}(k)}{k^{d/2}} \tag{5.60}$$

Ainsi, tant que $\lambda >> 1$, on a :

$$\overline{f}(r) \simeq -v_d P(r) = -\gamma^{-d} K(\gamma^{-1} r) \tag{5.61}$$

6. C'est vrai même dans un cristal.

où K est une fonction positive, bornée, et de portée courte.

Cette fonction a, de manière évidente, une portée $\gamma^{-1} \sim \lambda$, car $\lambda >> 1$. Ainsi, l'équation 5.24 peut s'écrire :

$$S_{an}[\rho(\mathbf{x})] = -\int d\mathbf{x}\rho(\mathbf{x})[\ln\rho(\mathbf{x})-1] - \frac{\gamma^{-d}}{2}\int d\mathbf{x}d\mathbf{y}\rho(\mathbf{x})\rho(\mathbf{y})K(\gamma^{-1}|\mathbf{x}-\mathbf{y}|) \tag{5.62}$$

Cette forme est exactement celle de la fonctionnelle obtenue dans l'approximation dite de champ moyen dans le cas d'un potentiel de Kac K (avec une température $\beta = 1$), qui devient exacte dans la limite de Kac $\gamma \to \infty$ [135].

Il faut faire deux remarques au sujet de cette équivalence. Tout d'abord, elle n'est valable que dans la phase liquide, car elle provient de l'approximation annealed. Dans un système avec un potentiel de Kac borné, la densité peut prendre des valeurs arbitrairement grandes, avec seulement un coût entropique, car il n'y a pas de contraintes stériques. Ce n'est pas le cas pour le modèle à déplacements aléatoires, même si les contraintes stériques peuvent devenir négligeables dans la limite thermodynamique (voir section précédente et l'annexe A).

La seconde remarque concernant l'équivalence avec un modèle de Kac est qu'elle n'est valable que pour la statique du liquide. D'ailleurs, dans la suite de ce travail, nous allons montrer numériquement et analytiquement que, pour notre modèle avec une distribution gaussienne des déplacements aléatoires, il existe une transition vitreuse dynamique à grande densité. A l'inverse, le modèle de Kac qui lui est équivalent pour la statique, qui est le modèle à coeur gaussien [136], présente un comportement trivial de gaz parfait dans la limite de haute densité [136] [137].

Enfin, la fonctionnelle Eq. 5.24 ressemble à la fonctionnelle utilisée dans la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (TFD) [138, 139], et semble apparaître naturellement pour λ grand, qui correspond à un modèle de dimension finie (avec certes un fort goût champ moyen). Le fait que la TFD soit réalisée par un modèle de dimension finie est intéressant. Il y a par exemple eu de nombreuses tentatives de description de la transition vitreuse par l'étude des minima amorphes de la fonctionnelle de la TFD (voir par exemple [140–152]).

5.3.2 Le retour de l'instabilité de Kirkwood

Si λ est grand mais fini, on peut prendre la fonctionnelle Eq. 5.24 comme une bonne approximation de la phase liquide. Il faut cependant se rappeler des enseignements de la sous-section 5.1.1, en particulier sur l'instabilité de Kirkwood.
La condition de stabilité 5.9 s'écrit pour le modèle à déplacements aléatoires :

$$-\tilde{f}(\mathbf{k}) = (2\pi)^{d/2}\tilde{P}_\lambda(k)\frac{J_{\frac{d}{2}}(k)}{k^{d/2}} \geq 0, \qquad \forall k. \tag{5.63}$$

En figure 5.8 est représentée une configuration dense (au-delà de l'instabilité de Kirkwood) du modèle en $d = 3$ avec une distribution des déplacements aléatoires uniforme sur une boule de rayon λ, qui ne vérifie donc pas la condition 5.63. On voit apparaître des modulations de taille caractéristique λ dans la densité du liquide.

Il faut donc choisir finement la distribution des déplacements aléatoires pour obtenir cette propriété. Plusieurs possibilités s'offrent à nous. Le choix le plus sûr est bien sûr $\tilde{P}_\lambda(k) = J_{\frac{d}{2}}(k)\tilde{a}(\lambda k)$, avec $\tilde{a}(k)$ une fonction positive quelconque de portée ~ 1. La facteur $J_{\frac{d}{2}}(k)$ élimine naturellement les valeurs négatives de l'autre fonction de Bessel dans 5.63 (elle peut

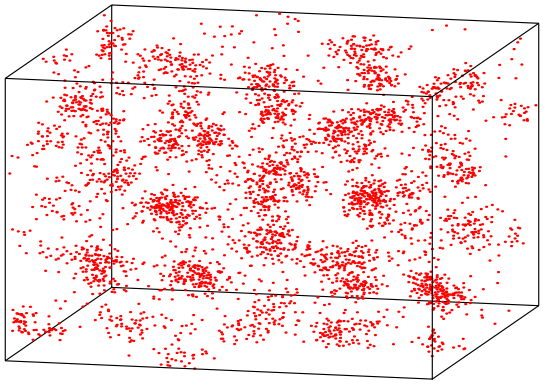


FIGURE 5.8: Phase liquide modulée dans le modèle à déplacements aléatoires, due à l'instabilité de Kirkwood. Cette instabilité peut être évitée par un choix judicieux de la distribution des déplacements aléatoires. Ici, cette distribution est prise uniforme sur une boule de rayon $\lambda = 2$. Le nombre de sphères est $N = 4000$.

d'ailleurs être remplacée par toute autre fonction qui remplit ce rôle), tandis que la fonction $\tilde{a}$ assure que la portée de la distribution P_λ soit bien d'ordre λ.

La solution que nous avons choisi est une alternative plus simple. En constatant que les premières parties négatives de la fonction de Bessel $J_{\frac{d}{2}}(k)$ apparaissent pour $k \sim 1$, il suffit, tant que $\lambda >> 1$ de choisir pour $\tilde{P}_\lambda(k)$ (qui est de portée λ^{-1}) une fonction positive. Notre choix pour la suite de ce travail a été simplement une gaussienne :

$$P_\lambda(\mathbf{A}) = \frac{1}{(2\pi\lambda)^d} \exp\left(-\frac{|\mathbf{A}|^2}{2\lambda^2}\right) \tag{5.64}$$

Cette forme permet de vérifier la condition 5.63 pour $\lambda >> 1$ Il faudra bien sûr s'assurer que l'instabilité de Kirkwood ne réapparaît pas pour des valeurs de λ plus faibles. On a pu vérifier par des simulations numériques que ce n'était pas le cas [7].

5.3.3 Correction à l'équation d'état du champ moyen

Quand $\lambda >> 1$, on peut considérer les corrections à l'équation d'état au delà de la première correction du viriel. Dans l'expansion de Mayer, en suivant le même argument qui nous a conduit à ne conserver que les diagrammes en arbre dans 5.23, on voit que les premiers diagrammes sous-dominants sont ceux qui contiennent autant de nœuds que de liens ($m = n$), qui sont les diagrammes avec une seule boucle. Une fois effectuée la transformée de Legendre $z \to \rho$, ces diagrammes supplémentaires contribuent sous la forme de diagrammes en anneaux :

7. Ce point est d'ailleurs surprenant quand on sait la difficulté pour éviter les instabilités de type Kirkwood pour un potentiel plus classique (voir la sous-section 5.1.1). Parfois la physique nous épargne...

$$S_{an} = N\ln N - \int \mathrm{d}\mathbf{x}\rho(\mathbf{x})\left[\ln\rho(\mathbf{x})-1\right] + \otimes\!\!-\!\!\otimes + \text{} + \text{} + \text{} + \ldots \tag{5.65}$$

Leur resommation, qui est simplement une série géométrique, a été effectuée par Montroll et Mayer [153] :

$$\frac{S_{an,\lambda}}{N} = \ln N + 1 - \ln\rho - \frac{1}{2}\rho v_d + \frac{1}{2}\frac{1}{(2\pi)^d}\rho^2 \int \Omega_d k^{d-1} dk \frac{\left[\tilde{f}(k)\right]^3}{1-\rho\tilde{f}(k)} \tag{5.66}$$

qui donne, pour $\lambda >> 1$:

$$\begin{aligned}\frac{S_{an,\lambda}}{N} &= \ln N + 1 - \ln\rho - \frac{1}{2}\rho v_d - \frac{1}{2}\frac{1}{(2\pi)^d}\rho^2 \int \Omega_d k^{d-1} dk \frac{\left[v_d\tilde{P}_\lambda(k)\right]^3}{1+\rho v_d\tilde{P}_\lambda(k)} \\ &= \ln N + 1 - \ln\rho - \frac{1}{2}\rho v_d - \frac{1}{2}\frac{1}{(2\pi)^d\lambda^d}\rho^2 I_{31}(\rho)\end{aligned} \tag{5.67}$$

Dans cette dernière équation, nous avons introduit le facteur géométrique (indépendant de λ) :

$$I_{ab}(\rho) = \int \Omega_d k^{d-1} dk \frac{\left[v_d\tilde{P}_1(k)\right]^a}{\left[1+\rho v_d\tilde{P}_1(k)\right]^b} \tag{5.68}$$

Ainsi, l'équation d'état est, à l'ordre des anneaux :

$$P = \rho + \frac{1}{2}\rho^2 v_d + \frac{\rho^3}{(2\pi)^d\lambda^d}\left[I_{31}(\rho) - \frac{\rho}{2}I_{42}(\rho)\right] \tag{5.69}$$

Cette expression donne une évaluation quantitative de la manière avec laquelle le système s'éloigne du champ moyen. En particulier, le facteur λ^{-d} qui apparaît devant la correction provenant des diagrammes en anneaux dépend directement et de manière assez forte de la dimension. Déjà pour $d = 3$, la correction introduite par les anneaux est inférieure à 1% pour $\phi = 1$ jusqu'à des portées aussi petites que $\lambda = 1$.

5.3.4 Liquide répliqué au-delà du champ moyen

Nous pouvons effectuer un travail similaire au niveau du liquide répliqué, pour accéder aux propriétés de la transition vitreuse près du champ moyen. La transition statique ne va pas nous intéresser ici car elle présente la même pathologie (une divergence logarithmique dans la limite thermodynamique) qu'en champ moyen (voir l'équation 5.58).

La démarche pour accéder à la transition vitreuse dynamique pour λ fini est, dans le principe, équivalente à celle que l'on a suivi en champ moyen : on doit étudier le liquide répliqué avec n groupes de m répliques couplées, en appliquant un ansatz de type 1-BSR pour résoudre l'équation de col sur la densité de molécules $\rho(\underline{\mathbf{x}}$. Bien sûr, ici, contrairement au cas champ moyen, l'ansatz 1-BSR n'est pas exact [8]. Mais il devrait donner des résultats corrects si l'on est proche du champ moyen.

8. En champ moyen, l'ansatz gaussien est une approximation, mais la nature 1-BSR de la vraie solution est, elle, exacte. Ici, postuler un ansatz 1-BSR (gaussien ou pas) est déjà faire une approximation.

5.3.4.1 Formalisme grand-canonique

Pour aller au-delà du champ moyen, le formalisme canonique que l'on avait employé pour obtenir l'équation 5.52 est trop rigide. On aimerait pouvoir, comme dans le cas du liquide non-répliqué, exploiter les outils du développement de Mayer. Il faut donc passer dans un formalisme grand-canonique. On va, pour cela, exploiter ce qu'on a appris en champ moyen.

En effet, on s'est aperçu dans la sous-section 5.2.5 que, dans le cadre d'une brisure de symètrie des répliques à un pas, la fonction de partition $\overline{Z_m^n}$ se factorise naturellement en $\overline{Z_m^n} = \overline{Z_m}^n$. En conséquence, on avait donc simplement pour l'entropie 1-BSR :

$$S_m = \ln \overline{Z_m} \tag{5.70}$$

De plus, on a constaté avec l'équation 5.54 que S_m contenait un terme $\ln N$ dû à la discernabilité des particules dans le système. Ce terme est important, car c'est lui qui nous donne le bon préfacteur multiplicatif devant la fonction de partition pour pouvoir travailler en grand-canonique.

En effet, souvenons-nous du cas non répliqué avec l'équation 5.19. Nous avions dû introduire un terme $1/N!$ devant la fonction de partition pour pouvoir pratiquer un développement de Mayer, qui, pour pouvoir effectuer la transformée de Legendre de l'activité vers la densité, doit porter sur un système avec une entropie extensive. Cela ne posait pas de problème particulier car ce terme pouvait être enlevé sans risque à la fin du calcul, sachant qu'il ferait apparaître le terme dû à la discernabilité dans l'entropie finale 5.24, qui est justement le seul à ne pas être extensif. Mais, dans le cas répliqué, cette démarche était plus hasardeuse, car il était difficile de déviner a priori quel terme non-extensif allait introduire la discernabilité dans S_m. Avec le recul du calcul par le formalisme canonique, on sait donc qu'il faut résoudre en grand-canonique la fonction de partition suivante :

$$\Theta_m = \sum_N \frac{z^{mN}}{N!} \overline{Z_m} \tag{5.71}$$

On peut alors effectuer le développement de Mayer usuel. La seule différence avec le cas non-répliqué est que l'on travaille avec des molécules (contenant m sphères cette fois) à la place de particules. Le résultat pour le potentiel grand-canonique est formellement le même :

$$G_m = \ln \overline{\Theta} = \{ \text{ diagrammes connexes } \} =$$



(5.72)

avec • qui représente un z^m et le double lien $=$ est une fonction de Mayer répliquée $\overline{f}_{r,m}$ définie par [9] :

$$1 + \overline{f}_{r,m}(\underline{\mathbf{x}} - \underline{\mathbf{y}}) = \exp\left(-\tilde{V}(\underline{\mathbf{x}} - \underline{\mathbf{y}})\right) = \int P(\mathbf{A}) d\mathbf{A} \exp\left(- \sum_{\alpha=1}^{mn} \sum_{ij} V(\mathbf{x}^\alpha - \mathbf{y}^\alpha - \mathbf{A}) \right) \tag{5.73}$$

5.3.4.2 Ansatz gaussien, resommation des anneaux

Champ moyen La première chose que l'on peut remarquer en partant de 5.72 est qu'en utilisant les inégalités 5.49, on peut suivre le même raisonnement que pour le liquide non-répliqué : seuls les arbres contribuent dans le développement de G, et en repassant dans le

9. C'est la fonction de Mayer 5.46 avec $n = 1$, car on a pu se débarasser de n dès le début.

formalisme canonique, un seul diagramme contribue à l'entropie :

$$S_m = \ln N - \int \mathrm{d}\underline{\mathbf{x}} \rho(\underline{\mathbf{x}}) \ln \rho(\underline{\mathbf{x}}) + \otimes\!\!=\!\!=\!\!\otimes \tag{5.74}$$

où $\otimes$ est un facteur $\rho(\underline{\mathbf{x}})$. Ce résultat est bien celui trouvé avec le formalisme canonique. En injectant l'ansatz gaussien 5.53 (avec $n = 1$, puisqu'on n'a plus qu'un groupe de m répliques), on retrouve bien l'entropie 5.54.

λ fini, développement en taille de cage. Toujours comme pour le liquide non-répliqué, la contribution suivante à l'entropie hors champ moyen est due aux diagrammes en anneaux.

Notre but est de calculer leur contribution en les resommant, puis de chercher l'extremum de l'entropie répliquée S_m en fonction du champ de densité $\rho(\underline{\mathbf{x}})$. Malheureusement, ce n'est pas possible pour un ρ quelconque, nous avons déjà rencontré ce problème en champ moyen. Nous devons encore une fois nous donner un ansatz gaussien pour ρ.

Avec cet ansatz, il n'est cependant possible d'effectuer la resommation qu'avec un développement au premier ordre en taille de cage $\sqrt{K}$ [154]. On montre en annexe que le résultat pour l'entropie répliquée s'écrit, au premier ordre en λ^{-d} :

$$\frac{S_m}{N} = \ln N + 1 - \ln\rho - 2^{d-1}\phi - \frac{d}{2}\left[(1-m)\ln(2\pi K) + \ln m + (m-1)\right] - 2^d \rho\sqrt{K} Q_m s_d \left(1 + \phi \frac{v_d}{\lambda^d} M(\phi)\right) \tag{5.75}$$

où $M(\phi)$ est une fonction indépendante de λ :

$$M(\phi) = \frac{\Omega_d}{(2\pi)^d} \int k^{d-1} dk \tilde{P}_1(k) \frac{\left[\tilde{P}_1(k)\right]^2 \left[3 + 2\rho v_d \tilde{P}_1(k)\right]}{\left[1 + \rho v_d \tilde{P}_1(k)\right]^2} \tag{5.76}$$

Malheureusement, le développement au premier ordre en la taille des cages nous a fait perdre la capacité à localiser la transition vitreuse dynamique. En effet, l'équation de col

$$\left.\frac{\partial S_m}{\partial K}\right|_{m=1} = 0 \tag{5.77}$$

admet toujours une solution avec l'expression 5.75, et ce même pour des densités arbitrairement petites. Cette pathologie est directement reliée au développement en $\sqrt{K}$. En fait, il est facile de vérifier que ce problème se manifeste aussi en champ moyen si on écrit l'équation de col pour K après avoir développé l'entropie 5.54 au premier ordre en $\sqrt{K}$.

En ce qui concerne la transition statique, elle est comme en champ moyen située à des fractions volumiques de l'ordre de $\ln N$ en raison de la discernabilité. Cependant, il y a ici un problème, car contrairement au cas champ moyen, il est clair que le système doit avoir une fraction volumique maximale finie dans la limite thermodynamique. La fraction volumique de Kauzmann, si elle existe, ne peut donc pas se trouver à l'infini. Tout cela vient de la difficulté à donner un sens à ce terme $\ln N$ dans l'entropie. Alors qu'en champ moyen on pouvait le justifier par la séparation dynamique entre deux configurations équivalentes à une permutation près, on ne peut ici que constater que cet argument doit s'écrouler pour des déplacements aléatoires petits. En effet, comment imaginer que pour $\lambda = 10^{-5}$ on puisse avoir une différence d'un terme $\ln N$ dans la complexité par rapport au cas $\lambda = 0$? Physiquement, les deux situations doivent être quasi indistinguables... On est donc ici tombé dans une forme du fameux paradoxe de Gibbs, le problème de la continuité de l'entropie lors du passage entre distinguabilité et indistinguabilité [10], mais nous n'en avons malheureusement pas trouvé de solution dans notre cas.

10. Le débat est d'ailleurs toujours présent sur ce sujet, voir par exemple [155–159].

5.4 Dynamique d'équilibre de la phase liquide en champ moyen

On veut dans cette section étudier la dynamique du modèle à déplacements aléatoires dans la limite $\lambda = \infty$. Nous allons nous concentrer ici sur une dynamique stochastique purement dissipative, la dynamique de Langevin, dont on peut écrire l'équation du mouvement sous la forme :

$$\dot{\mathbf{x}}_i(t) = -\sum_{j\neq i} \nabla_i V(\mathbf{x}_i(t) - \mathbf{x}_i(t) - \mathbf{A}_{ij}) + \boldsymbol{\eta}_i(t) \tag{5.78}$$

Dans cette équation, les vecteurs $\boldsymbol{\eta}_i$ sont des bruits blancs gaussiens de variance $2T$:

$$< \boldsymbol{\eta}_i(t)\boldsymbol{\eta}_j(t') >= 2Td\delta_{ij}\delta(t-t') \tag{5.79}$$

La dynamique de Langevin est de manière générale très difficile à résoudre. Cependant, dans le cas d'un modèle avec désordre gelé, comme c'est le cas pour le modèle à déplacements aléatoires , l'étude de la dynamique de la phase liquide va se faire en moyennant sur le désordre, ce qui apporte d'énormes simplifications au problème. Cela peut paraître paradoxal, mais un modèle avec désordre gelé a bien souvent une dynamique plus simple qu'un modèle sans désordre. Ce fait est déjà bien connu dans le contexte de la turbulence [160] et de la dynamique des systèmes vitreux [64], où les approximations de type couplage de modes sont réalisées exactement dans des modèles avec désordre gelé. Cette propriété est en quelque sorte le pendant du mécanisme qui conduit le désordre à simplifier l'étude de la statique dans la phase liquide.

Nous allons montrer dans cette section comment dériver la dynamique d'équilibre du modèle dans sa limite de champ moyen. Nous présentons tout d'abord un formalisme bien connu, le formalisme de Martin-Siggia-Rose, qui permet d'exprimer la dynamique de Langevin en terme d'intégrales de chemin. Puis nous montrons comment cette formulation mène à une équation exacte et remarquablement simple pour la dynamique du modèle, grâce au désordre. Cette équation est cependant encore trop complexe pour être capable de calculer des observables, et nous montrons donc dans la dernière sous-section comment donner une solution approchée à cette équation qui permette d'accéder à des quantités physiques intéressantes.

5.4.1 Dynamique de Langevin et intégrale de chemin

Il est possible de réécrire la dynamique de Langevin sous une forme plus adaptée au traitement analytique que l'équation du mouvement 5.78, grâce au formalisme de Martin-Siggia-Rose/DeDominicis-Janssen [161–164]. L'idée est de regarder l'aspect statistique de la dynamique, ce qui permet de décrire la dynamique en terme d'intégrales de chemin. En définissant $\mathcal{P}(\{\mathbf{x}^0\},\{\mathbf{x}^\tau\},\tau)$ comme étant la probabilité d'avoir une particule en $\mathbf{x}_1^0$ au temps $t=0$ et en $\mathbf{x}_1^\tau$ au temps $t=\tau$, une autre particule en $\mathbf{x}_2^0$ et $\mathbf{x}_2^\tau$, etc, on peut exprimer directement cette quantité sous forme d'une intégrale de chemin comme étant la fraction de toutes les trajectoires qui mènent de $\{\mathbf{x}^0\}$ à $\{\mathbf{x}^\tau\}$ avec l'équation du mouvement 5.78. Ces trajectoires sont celles qui ont le "bon" bruit pour aller entre ces deux points :

$$\mathcal{P}(\{\mathbf{x}^0\},\{\mathbf{x}^\tau\},\tau) \sim \int_{\{\mathbf{x}(0)\}=\{\mathbf{x}^0\}}^{\{\mathbf{x}(\tau)\}=\{\mathbf{x}^\tau\}} \prod_i \mathrm{D}[\boldsymbol{\eta}_i] e^{\frac{1}{2}\int_0^\tau \mathrm{d}t \sum_i \frac{\boldsymbol{\eta}_i(t)^2}{2T}} \tag{5.80}$$

où le facteur de proportionnalité entre les deux membres de l'équation est simplement la normalisation.

On peut alors effectuer un changement de variables des bruits $\{\boldsymbol{\eta}\}$ vers les positions $\{\mathbf{x}\}$ en utilisant l'équation du mouvement :

$$\mathcal{P}(\{\mathbf{x}^0\},\{\mathbf{x}^\tau\},\tau) \sim \int_{\{\mathbf{x}(0)\}=\{\mathbf{x}^0\}}^{\{\mathbf{x}(\tau)\}=\{\mathbf{x}^\tau\}} \prod_i \mathrm{D}[\mathbf{x}_i] e^{\frac{1}{4T}\int_0^\tau \mathrm{d}t \sum_i \left(\dot{\mathbf{x}}_i + \sum_{j\neq i} \nabla_i V\right)^2} \tag{5.81}$$

Comme pour tout changement de variable, il faut se préoccuper du Jacobien, pour lequel nous avons une liberté de choix, qui provient de la manière de discrétiser le temps dans l'équation du mouvement pour construire l'intégrale de chemin. Nous avons ici adopté pour la discrétisation la convention dite d'Itô, qui donne un Jacobien de 1.

En effectuant maintenant une transformation d'Hubbard-Stratonovich, on introduit des trajectoires fantômes $\{\hat{\mathbf{x}}_i(t)\}$, intégrées sur l'axe imaginaire :

$$\mathcal{P}(\{\mathbf{x}^0\},\{\mathbf{x}^\tau\},\tau) = \int_{\{\mathbf{x}(0)\}=\{\mathbf{x}^0\}}^{\{\mathbf{x}(\tau)\}=\{\mathbf{x}^\tau\}} \prod_i D[\mathbf{x}_i(t),\hat{\mathbf{x}}_i(t)] e^{\int_0^\tau \mathrm{d}t\left[\sum_i \hat{\mathbf{x}}_i\left(\dot{\mathbf{x}}_i + \sum_{j\neq i}\nabla_i V\right) + T\hat{\mathbf{x}}_i^2\right]} \tag{5.82}$$

Avec ces quelques manipulations, on est donc arrivé au résultat final de cette sous-section :

$$\mathcal{P}(\{\mathbf{x}^0\},\{\mathbf{x}^\tau\},\tau) = \int_{\{\mathbf{x}(0)\}=\{\mathbf{x}^0\}}^{\{\mathbf{x}(\tau)\}=\{\mathbf{x}^\tau\}} \prod_i D[\mathbf{x}_i(t),\hat{\mathbf{x}}_i(t)] \exp\left[-\mathcal{S}[\{\mathbf{x}_i(t)\},\{\hat{\mathbf{x}}_i(t)\}]\right], \tag{5.83}$$

avec l'action $\mathcal{S}[\{\mathbf{x}_i(t)\},\{\hat{\mathbf{x}}_i(t)\}]$, qui s'écrit :

$$\begin{aligned}\mathcal{S}[\{\mathbf{x}_i(t)\},\{\hat{\mathbf{x}}_i(t)\}] \;&= \int_0^\tau \mathrm{d}t \left[\sum_i \left(\dot{\mathbf{x}}_i(t)\hat{\mathbf{x}}_i(t) + T\hat{\mathbf{x}}_i(t)\hat{\mathbf{x}}_i(t)\right)\right] \\ &\quad + \int_0^\tau \mathrm{d}t \left[\frac{1}{2}\sum_{<ij>} \left(\hat{\mathbf{x}}_i(t)\nabla_i V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j - \mathbf{A}_{ij})\right) + \hat{\mathbf{x}}_j(t)\nabla_j V(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i - \mathbf{A}_{ji})\right)\right]\end{aligned} \tag{5.84}$$

Nous avons choisi de symétriser le terme d'interaction dans cette action, pour des raisons qui vont devenir claires par la suite.

Nous sommes donc arrivés à exprimer la dynamique de Langevin sous forme d'intégrales de chemin a priori plus simples à exploiter que l'équation du mouvement originale. Cela s'est essentiellement fait au prix de l'introduction de trajectoires fantômes $\{\hat{\mathbf{x}}(t)\}$.

Pour tenter de saisir le sens physique de ces nouvelles trajectoires, on peut remarquer la chose suivante : si on avait effectué la même démarche à partir d'une équation de Langevin avec des champs extérieurs :

$$\dot{\mathbf{x}}_i(t) = -\sum_{j\neq i} \nabla_i V(\mathbf{x}_i(t) - \mathbf{x}_i(t) - \mathbf{A}_{ij}) + \boldsymbol{\eta}_i(t) + \mathbf{h}_i(t), \tag{5.85}$$

on aurait trouvé pour le poids associé à un couple de chemins $\{\mathbf{x}\},\{\hat{\mathbf{x}}\}$ la valeur :

$$Q[\{\mathbf{x}_i(t)\},\{\hat{\mathbf{x}}_i(t)\}] = \exp\left[-\mathcal{S}[\{\mathbf{x}_i(t)\},\{\hat{\mathbf{x}}_i(t)\}] - \sum_i \hat{\mathbf{x}}_i(t)\mathbf{h}_i(t)\right]. \tag{5.86}$$

Ainsi, le poids donné à une trajectoire $\{\mathbf{x}\}$ en présence de champs extérieurs $\{\mathbf{h}\}$, qui est obtenue simplement en sommant sur les trajectoires $\{\hat{\mathbf{x}}\}$, est :

$$Q[\{\mathbf{x}_i(t)\},\{\mathbf{h}_i(t)\}] = \int \prod_i D[\hat{\mathbf{x}}] e^{\hat{\mathbf{x}}_i(t)\mathbf{h}_i(t)} e^{-\mathcal{S}[\{\mathbf{x}_i(t)\},\{\hat{\mathbf{x}}_i(t)\}]} \tag{5.87}$$

Finalement, on constate que le poids associé à un couple de trajectoires $\{\mathbf{x}\},\{\hat{\mathbf{x}}\}$ *sans* champs extérieurs est la transformée de Fourier du poids attribué à une trajectoire $\{\mathbf{x}\}$ *avec* des champs extérieurs.

5.4.2 Fonction de partition dynamique

5.4.2.1 Dérivation de l'action

Comme on veut étudier la dynamique de la phase liquide, on va, comme dans le cas de la statique, effectuer la moyenne sur le désordre gelé directement sur le propagateur $\mathcal{P}(\{\mathbf{x}^0\},\{\mathbf{x}^\tau\},\tau)$. On va également intégrer les positions initiales (qui sont pesées avec une distribution plate, ce qui revient à se limiter à la dynamique d'équilibre du système) et finales pour obtenir une fonction de partition dynamique :

$$Z_{N,\tau}\int \mathrm{d}\mathbf{A}_{ij}P(\mathbf{A}_{ij})\int\prod_i d\mathbf{x}_i^0 d\mathbf{x}_i^\tau \mathcal{P}(\{\mathbf{x}^0\},\{\mathbf{x}^\tau\},\tau) \tag{5.88}$$

Le but est de se rapprocher d'une fonction de partition statique "classique", afin de tirer parti des puissants outils que nous offre la physique statistique d'équilibre. Dans ce but, on définit le potentiel :

$$\Phi[\mathbf{x}_i,\hat{\mathbf{x}}_i]=\int_0^\tau \mathrm{d}t\left[(\dot{\mathbf{x}}_i(t)\hat{\mathbf{x}}_i(t)+T\hat{\mathbf{x}}_i(t)\hat{\mathbf{x}}_i(t))\right], \tag{5.89}$$

et en exploitant l'analogie entre l'action d'une trajectoire et le hamiltonien d'une configuration, on peut définir une "fonction de Mayer dynamique" :

$$1+\overline{f}_d[\mathbf{x}_i,\hat{\mathbf{x}}_i,\mathbf{x}_j,\hat{\mathbf{x}}_j]=\int d\mathbf{A}_{ij}P(\mathbf{A}_{ij})e^{-\int_0^\tau \mathrm{d}t\left[\frac{1}{2}(\hat{\mathbf{x}}_i(t)\nabla_i V(\mathbf{x}_i-\mathbf{x}_j-\mathbf{A}_{ij}))+\hat{\mathbf{x}}_j(t)\nabla_j V(\mathbf{x}_j-\mathbf{x}_i-\mathbf{A}_{ji}))\right]} \tag{5.90}$$

Cela nous permet de réécrire $Z_{N,\tau}$ sous la forme d'une fonction de partition d'un liquide en présence d'un potentiel extérieur Φ (qui n'a bien évidemment rien à voir avec les champs $\mathbf{h}$ de la sous-section précédente) :

$$Z_{N,\tau}\int\prod_i\left(D[\mathbf{x}_i,\hat{\mathbf{x}}_i]e^{-\Phi[\mathbf{x}_i(t),\hat{\mathbf{x}}_i(t)]}\right)\prod_{ij}\left(1+\overline{f}_d[\mathbf{x}_i(t),\hat{\mathbf{x}}_i(t),\mathbf{x}_j(t),\hat{\mathbf{x}}_j(t)]\right) \tag{5.91}$$

Il faut noter que dans cette expression, l'intégrale de chemins est maintenant effectuée sur des trajectoires avec des conditions aux limites libres.
Arrivé à ce stade, il est tentant d'appliquer le même formalisme canonique que dans le cas statique. L'étape suivante est donc d'introduire un champ de densité :

$$\rho[\mathbf{x}(t),\hat{\mathbf{x}}(t)]=\sum_i\delta[\mathbf{x}(t)-\mathbf{x}_i(t)]\delta[\hat{\mathbf{x}}(t)-\hat{\mathbf{x}}_i(t)] \tag{5.92}$$

Le delta de Dirac δ est à comprendre ici au sens d'une distribution sur l'espace des trajectoires. On peut insérer ce champ dans la fonction de partition et on obtient (on a omis les dépendances temporelles pour alléger la notation) :

$$\prod_i e^{-\Phi[\mathbf{x}_i,\hat{\mathbf{x}}_i]}=\exp\left[-\int D[\mathbf{x}]D[\hat{\mathbf{x}}]\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]\Phi[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]\right], \tag{5.93}$$

et :

$$\begin{aligned}\prod_{i\neq j}\left(1+\overline{f}_d[\mathbf{x}_i,\hat{\mathbf{x}}_i,\mathbf{x}_j,\hat{\mathbf{x}}_j]\right)= \quad &\exp\left[\frac{1}{2}\int D[\mathbf{x}]D[\hat{\mathbf{x}}]D[\mathbf{y}]D[\hat{\mathbf{y}}]\right.\\ &\left.\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]\rho[\mathbf{y},\hat{\mathbf{y}}]\ln\left(1+\overline{f}_d[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}},\mathbf{y},\hat{\mathbf{y}}]\right)\right].\end{aligned} \tag{5.94}$$

Il faut remarquer que comme dans le cas statique, le membre de droite contient, par le produit $\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]\rho[\mathbf{y},\hat{\mathbf{y}}]$, des termes d'interaction propre, qui ne sont pas présents à droite, car la somme y est prise sur $i \neq j$. Mais ces termes additionnels sont négligeables, car ils sont $N/2$ fois moins nombreux que les termes d'échange.

D'autre part, comme pour la statique, en observant la fonction $\overline{f}_d$ définie par l'équation Eq. 5.90, on s'aperçoit que dans l'intégrale sur le désordre, l'intégrande est 1 si les deux trajectoires n'interagissent pas, et 0 sinon. Les trajectoires n'interagissent que si le déplacement aléatoire qui leur est associé les amènent proches l'une de l'autre (à une distance égale au diamètre des sphères). Si les trajectoires explorent un volume fini entre $t = 0$ and $t = \tau$ (*ie* si τ n'est pas trop grand, et plus précisément petit devant le temps qu'il faut pour visiter ergodiquement l'espace des phases), l'intégrande ne vaut 0 que pour un volume fini dans le volume d'intégration. Comme la distribution du désordre donne un poids $P(\mathbf{A}) = 1/V$ à chacun des points dans ce volume, cela implique que $\overline{f}_d$ est d'ordre Γ/V, où Γ est le volume couvert par les deux trajectoires durant un intervalle de temps τ. On a donc, dans la limite thermodynamique, $\ln(1+\overline{f}_d) \simeq \overline{f}_d$. Encore une fois, le désordre nous simplifie la vie, et, comme dans le cas statique, ce n'est pas une surprise.

On peut maintenant imposer la relation Eq. 5.92 via :

$$\delta\Big[\rho[\mathbf{x}(t),\hat{\mathbf{x}}(t)] - \sum_i \delta[\mathbf{x}(t)-\mathbf{x}_i(t)]\delta[\hat{\mathbf{x}}(t)-\hat{\mathbf{x}}_i(t)]\Big] = \int D\left[\hat{\rho}[\mathbf{x}(t),\hat{\mathbf{x}}(t)]\right] e^{i\int D[\mathbf{x}(t)]D[\hat{\mathbf{x}}(t)]\rho[\mathbf{x}(t),\hat{\mathbf{x}}(t)]\hat{\rho}[\mathbf{x}(t),\hat{\mathbf{x}}(t)] - i\hat{\rho}[\mathbf{x}(t),\hat{\mathbf{x}}(t)]\sum_i \delta[\mathbf{x}(t)-\mathbf{x}_i(t)]\delta[\hat{\mathbf{x}}(t)-\hat{\mathbf{x}}_i(t)]} \tag{5.95}$$

et on va intégrer sur les $\mathbf{x}_i(t)$ et $\hat{\mathbf{x}}_i(t)$. On obtient alors (en omettant les dépendance temporelles des trajectoires pour alléger la notation) :

$$\begin{aligned} Z_{N,\tau} = \int D[\rho]D[\hat{\rho}]\exp\Big\{ & i\int D[\mathbf{x}]D[\hat{\mathbf{x}}]\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]\hat{\rho}[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}] + N\ln\int D[\mathbf{x}]D[\hat{\mathbf{x}}]e^{-i\hat{\rho}[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]} \\ & - \int D[\mathbf{x}]D[\hat{\mathbf{x}}]\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]\Phi[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}] + \frac{1}{2}\int D[\mathbf{x}]D[\hat{\mathbf{x}}]D[\mathbf{y}]D[\hat{\mathbf{y}}]\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]\rho[\mathbf{y},\hat{\mathbf{y}}]\overline{f}_d[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}},\mathbf{y},\hat{\mathbf{y}}]\Big\} \end{aligned} \tag{5.96}$$

5.4.2.2 Solution de champ moyen

Pour avoir la dynamique à un niveau champ moyen, il suffit de prendre le point col de cette intégrale. Cela s'écrit pour ρ et $\hat{\rho}$:

$$\begin{aligned} \rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}] &= N\frac{e^{-i\hat{\rho}[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]}}{\int D[\mathbf{x}]D[\hat{\mathbf{x}}]e^{-\hat{\rho}[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]}}, \\ \hat{\rho}[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}] &= i\Big[\Phi[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}] - \int D[\mathbf{y}]D[\hat{\mathbf{y}}]\rho[\mathbf{y},\hat{\mathbf{y}}]\overline{f}_d[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}},\mathbf{y},\hat{\mathbf{y}}]\Big]. \end{aligned} \tag{5.97}$$

Cela donne une équation fermée, exacte, sur la densité de trajectoires $\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]$:

$$\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}] = \frac{1}{\mathcal{N}}e^{-\Phi[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]+\int D[\mathbf{y}]D[\hat{\mathbf{y}}]\rho[\mathbf{y},\hat{\mathbf{y}}]\overline{f}_d[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}},\mathbf{y},\hat{\mathbf{y}}]} \tag{5.98}$$

On peut réinsérer les équations de col dans la fonction de partition 5.96, pour obtenir une fonctionnelle d'"énergie libre" (qu'on peut voir aussi comme une action) $\mathcal{F} = -\frac{1}{N}\ln Z$ qui s'écrit :

$$\begin{aligned}\mathcal{F}[\rho] = & \int D[\mathbf{x}]D[\hat{\mathbf{x}}]\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]\ln[\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]] + \int D[\mathbf{x}]D[\hat{\mathbf{x}}]\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]\Phi[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}] \\ & -\frac{1}{2}\int D[\mathbf{x}]D[\hat{\mathbf{x}}]D[\mathbf{y}]D[\hat{\mathbf{y}}]\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]\rho[\mathbf{y},\hat{\mathbf{y}}]\overline{f}_d[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}},\mathbf{y},\hat{\mathbf{y}}]\end{aligned} \tag{5.99}$$

L'équation 5.98 est a priori (très) difficile à résoudre. Il faut remarquer que c'est l'exact pendant des équations de col 5.51 qu'on avait obtenu dans la statique. Formellement, la différence principale est que le rôle de l'indice de réplique est maintenant joué par le temps. L'équation 5.98 est ainsi une version continue de l'équation 5.51. Au niveau de la statique déjà, la vraie solution des équations de col était inaccessible. Ici, la complexité d'un objet tel que $\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]$ rend le problème définitivement hors de portée sans une percée analytique conséquente. Cependant, tout comme dans la statique, on peut essayer, en première approximation, de trouver de manière variationnelle des extrema de l'énergie libre Eq. 5.98, dans un sous-espace bien choisi de l'ensemble des $\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]$ possibles. Les prochaines sous-sections sont consacrées à la recherche d'une telle solution.

5.4.2.3 Notation super-symétrique

On peut, pour alléger la notation, qui va, sinon, devenir illisible après l'introduction de l'ansatz, introduire un super-champ [165]. Il faut pour cela introduire deux "temps" supplémentaires, sous la forme de variables de Grassmann θ et $\overline{\theta}$: $t \to a = (t,\theta,\overline{\theta})$. Les trajectoires $\mathbf{x}(t)$ et $\hat{\mathbf{x}}(t)$ peuvent alors être contenues dans un super-champ $\psi(a)$:

$$\psi(a) = \mathbf{x}(t) + \theta\overline{\theta}\hat{\mathbf{x}}(t) \tag{5.100}$$

Ainsi, en définissant l'opérateur D_a par :

$$D_a^{(2)} = T\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\overline{\theta}} + \theta\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial t} - \frac{\partial}{\partial t} \tag{5.101}$$

on a :

$$\int \mathrm{d}a\mathrm{d}b\delta(b-a)D_a(\psi(a)-\psi(b))^2 = \Phi[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}] \tag{5.102}$$

De même :

$$\begin{aligned}1+\overline{f}_d[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}},\mathbf{x}',\hat{\mathbf{x}}'] &= \int \mathrm{d}\mathbf{A}P(\mathbf{A})\exp\left\{-\frac{1}{2T}\int_0^\tau \mathrm{d}t\hat{\mathbf{x}}(t)\nabla_{\mathbf{x}}V(\mathbf{x}-\mathbf{y}-\mathbf{A})) + \hat{\mathbf{y}}(t)\nabla_{\mathbf{y}}V(\mathbf{y}-\mathbf{x}-\mathbf{A})\right\} \\ &= \int \mathrm{d}\mathbf{A}P(\mathbf{A})\exp\left\{-\frac{1}{2T}\int \mathrm{d}aV\left(\psi(a)-\psi'(a)-\mathbf{A}\right)\right\} \\ &= 1+\overline{f}_d[\psi,\psi']\end{aligned} \tag{5.103}$$

On peut ainsi réécrire l'action sous une forme particulièrement simple :

$$\begin{aligned}\mathcal{F}[\rho[\psi]] = & \int \mathrm{D}\psi\rho[\psi]\ln[\rho[\psi]] + \int \mathrm{D}\psi\rho[\psi]\int \mathrm{d}a\mathrm{d}b\delta(b-a)D_a(\psi(a)-\psi(b))^2 \\ & -\frac{1}{2}\int \mathrm{D}\psi\int \mathrm{D}\psi'\rho[\psi]\rho[\psi']\overline{f}_d[\psi,\psi']\end{aligned} \tag{5.104}$$

L'intérêt de cette notation n'est bien sûr pas évident pour l'instant, mais elle va grandement faciliter l'introduction d'un ansatz pour la densité de trajectoire ρ.

5.4.3 Ansatz gaussien dynamique

5.4.3.1 Définitions

Physiquement, l'ansatz le plus simple que l'on puisse proposer pour la probabilité , définie par l'équation (5.87), est une forme gaussienne [166] :

$$Q[\{\mathbf{x}_i(t)\},\{\mathbf{h}_i(t)\}] \sim e^{-\frac{1}{2}\sum_i \int \mathrm{d}t_a \mathrm{d}t_b [A_1(t_a,t_b)\mathbf{h}_i(t_a)\mathbf{h}_i(t_b)+A_2(t_a,t_b)\mathbf{h}_i(t_a)\mathbf{x}_i(t_b)+A_3(t_a,t_b)\mathbf{x}_i(t_a)\mathbf{x}_i(t_b)]} \tag{5.105}$$

En terme des trajectoires $\mathbf{x}(t)$ et $\hat{\mathbf{x}}(t)$, cela revient à effectuer un ansatz gaussien également pour $\rho[\psi]$. Cet ansatz doit être invariant par une translation globale de $\mathbf{x}(t)$, car c'est une symétrie de la phase liquide à l'équilibre. Cela se fait de la manière suivante :

$$\rho[\psi] = \frac{\sqrt{2}}{V\sqrt{\det \mathcal{B}}} \int \mathrm{d}\bar{\mathbf{x}} \exp\Big[-\int \mathrm{d}a\mathrm{d}b \mathcal{B}^{-1}(a,b)(\psi(a)-\bar{\mathbf{x}})(\psi(b)-\bar{\mathbf{x}})\Big] \tag{5.106}$$

Il faut noter l'analogie avec l'ansatz 5.53 que l'on a fait dans le cas du liquide répliqué. Ici encore, tout se passe comme si on avait pris la limite continue de l'ansatz 5.53.
On définit le super-corrélateur $\mathcal{B}$ comme étant :

$$\mathcal{B}(a,b) = <(\psi(a)-\psi(b))^2> \tag{5.107}$$

qui, pour des raisons de symétrie (explicitées en annexe), se décompose à l'équilibre en :

$$\mathcal{B}(a,b) = B(t_a,t_b) + \overline{\theta}_a\theta_a\theta_a R(t_b,t_a) - \overline{\theta}_b\theta_b R(t_a,t_b) \tag{5.108}$$

avec B et R les corrélation et réponse suivantes :

$$\begin{aligned} B(t_a,t_b) &= <(\mathbf{x}(t_a)-\mathbf{x}(t_b))^2> \\ R(t_a,t_b) &= 2<\mathbf{x}(t_a)\hat{\mathbf{x}}(t_b)> \end{aligned} \tag{5.109}$$

A l'équilibre ces deux quantités sont également reliées par le théorème de fluctuation-dissipation :

$$R(t_a,t_b) = -\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}B(t_a,t_b)}{\mathrm{d}t_a}\theta(t_a-t_b) \tag{5.110}$$

Les super-corrélateurs $\mathcal{B}$ et $\mathcal{B}^{-1}$ sont inverses l'un de l'autre au sens de la convolution :

$$\int \mathrm{d}c \mathcal{B}(a,c)\mathcal{B}^{-1}(c,b) = \delta(a-b) = (\theta_a-\theta_b)(\overline{\theta}_a-\overline{\theta}_b)\delta(t_a-t_b) \tag{5.111}$$

On vérifie aisément que ces définitions sont cohérentes :

$$\mathcal{B}(a,b) = \int \mathrm{D}\psi\,(\psi(a)-\psi(b))^2\rho[\psi] \tag{5.112}$$

5.4.3.2 Dynamique dans l'approximation gaussienne

En injectant cet ansatz dans l'action 5.104, puis en prenant le point col de cette action, on obtient une équation auto-consistante et fermée sur la fonction de corrélation $B(t_a,t_b)$. Le détail de la dérivation d'une telle équation est assez long et est donc reporté dans l'annexe 5.8. Le résultat est le suivant :

$$\frac{\partial B(t_a,t_b)}{\partial t_a} = -R(t_b,t_a) + \int \mathrm{d}t_c \Sigma_R(t_a,t_c) B(t_c,t_b) + 2T \tag{5.113}$$

avec :

$$\Sigma_R(t_a,t_b) = \frac{2}{T}\left(R^{-1} \otimes \frac{\partial}{\partial t_{a'}} \langle \mathbf{x}(t_{a'})\mathbf{x}(t_{b'})\theta(t_{a'}-t_{b'})\rangle_{int} \otimes R^{-1}\right)(t_a,t_b) \tag{5.114}$$

et :

$$\langle \bullet \rangle_{int} = \int \mathrm{D}\psi \int \mathrm{D}\psi' \bullet \rho[\psi]\rho[\psi']N\overline{f}_d[\psi,\psi'] \tag{5.115}$$

L'équation 5.113 décrit donc la dynamique d'équilibre du modèle à déplacements aléatoires en champ moyen. On peut noter la ressemblance formelle avec l'équation de couplage de modes schématique : c'est une équation intégro-différentielle fermée et auto-consistante sur la corrélation $B(t_a,t_b)$. Le terme de mémoire est cependant différent de celui de la TMC. Ici, physiquement, le coeur du terme de mémoire correspond au calcul de la moyenne le long d'une trajectoire de $\mathbf{x}(t).\mathbf{x}(t')$ dans un bain de trajectoires $\mathbf{y}(t)$ qui interagissent avec $\mathbf{x}(t)$ avec un poids $\overline{f}_d$ qui ne laisse apparaître dans la moyenne que les trajectoires qui touchent $\mathbf{x}(t)$ dans l'intervalle de temps $[0,\tau]$, comme cela est représenté schématiquement en figure 5.9.

5.5 Phase liquide : résultats numériques

Pour pouvoir étudier en détail le modèle au delà du champ moyen, il faut recourir à des simulations numériques.

Nous avons utilisé deux algorithmes de Monte-Carlo très simples, un premier isobare-isotherme pour l'étude de l'équation d'état, et un second isovolumique-isotherme pour accéder à la dynamique près de la transition vitreuse.

Nous avons travaillé sur des systèmes de 864 particules [11]. Quand nous avons étudié un système bidisperse (pour les simulations à λ petit), nous avons utilisé un mélange 50 :50 de particules de diamètre 1 et 1.4, un choix standard pour un système de sphères dures tridimensionnel qui présente facilement (sans cristallisation) une transition vitreuse [33, 167].

Nous exposons brièvement dans cette section quelques résultats numériques obtenus dans la phase liquide du système, essentiellement pour attester de la validité de l'approche analytique dans cette phase. L'enseignement principal de ces simulations est que le comportement champ moyen est obtenu pour des valeurs du paramètre de contrôle λ assez faibles. En fait, pour $\lambda = 1$ (c'est-à-dire des déplacements aléatoires dont la taille typique est d'un diamètre de particule), le système est très difficilement distinguable de la limite champ moyen $\lambda \to \infty$.

5.5.1 Particularités des simulations dans le cas champ moyen

Dans la limite champ moyen $\lambda = \infty$, on peut générer des configurations d'équilibre dans la phase liquide *à n'importe quelle densité* tant que cette phase est la phase d'équilibre du système. Cela est possible grâce à la technique dite du plantage [168, 169].

Générer une configuration d'équilibre dans un modèle avec désordre gelé se fait généralement de la manière suivante : on choisit une configuration du désordre (ici les déplacements aléatoires), on cherche ensuite les configurations des degrés de liberté compatibles avec ce désordre, *ie* qui conduisent à $H(\{\mathbf{x}\},\{\mathbf{A}\}) = 0$, et on doit ensuite, avec une dynamique physique

11. car ce nombre est compatible avec l'existence d'un cristal cfc avec des conditions aux limites cubiques périodiques sans défaut. Nous ne défavorisons ainsi pas la cristallisation pour λ fini grâce aux conditions aux limites.

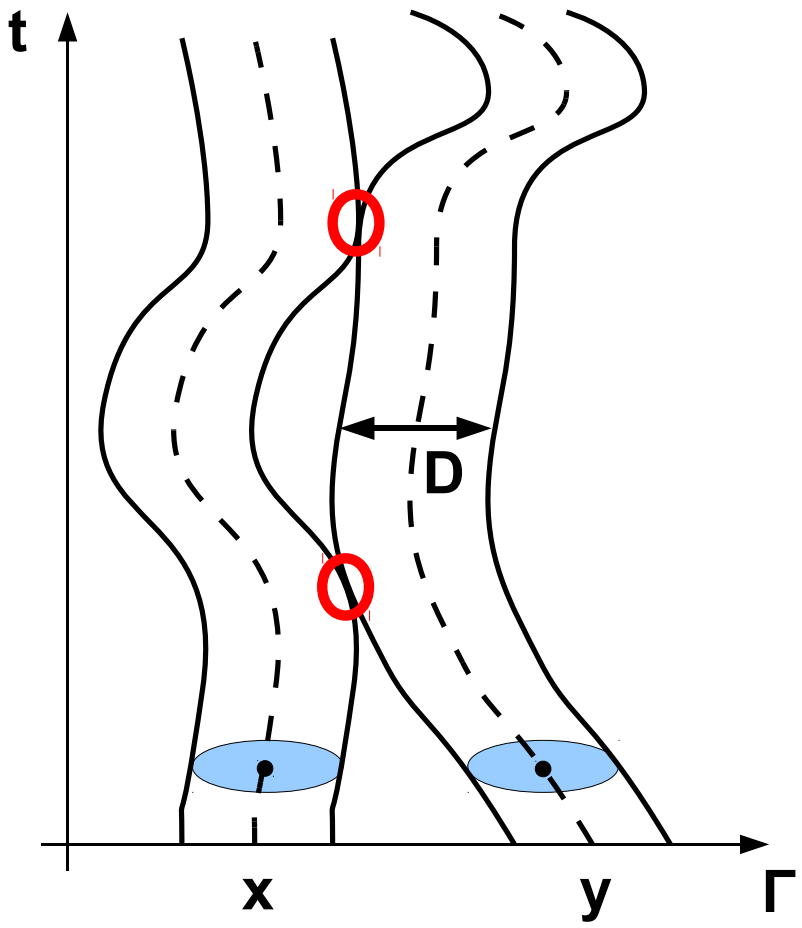


FIGURE 5.9: Les paires de trajectoires qui ont un poids non nul dans le terme de mémoire de la dynamique Eq. 5.113 sont celles qui se touchent (en rouge sur la figure) pendant l'intervalle de temps $[0, \tau]$.

ou stochastique avec bilan détaillé, laisser le système explorer l'espace des phases de manière suffisamment complète pour pouvoir affirmer que le système a atteint l'équilibre. Cette dernière étape peut prendre un temps extrêmement long si le temps de relaxation du système est grand (comme par exemple près d'une transition vitreuse).

Pour un problème avec du désordre gelé champ moyen, si l'approximation "annealed" est exacte ($\overline{\ln Z} = \ln \overline{Z}$), on peut créer une instance à l'équilibre thermodynamique de manière bien plus simple : en choisissant *d'abord* une configuration aléatoire pour les degrés de liberté, *puis* en cherchant une réalisation du désordre compatible avec cette configuration... et c'est tout. On n'a, en particulier, pas besoin de faire évoluer le système à l'aide d'une dynamique, le système est naturellement déjà à l'équilibre [168, 169].

Dans notre modèle, cela signifie que l'on peut générer une configuration d'équilibre tant que l'expression de l'entropie Eq. 5.24 est valable, c'est-à-dire tant que le liquide constitue la phase d'équilibre. C'est extrêmement intéressant dans le cas où le modèle présente une

transition vitreuse qui suit un scénario de type $1-BSR$. En effet, cela veut dire qu'on peut obtenir une configuration d'équilibre pour des fractions volumiques plus grandes que celle de la transition vitreuse dynamique ϕ_d [12], car tant que l'on n'a pas dépassé la transition vitreuse thermodynamique à ϕ_K, c'est toujours la phase liquide qui est la phase d'équilibre.

Nous allons montrer par la suite que le modèle à déplacements aléatoires présente une transition vitreuse dynamique à une densité ϕ_d. On peut, grâce au plantage, générer une configuration d'équilibre plus dense que ϕ_d pour un système de 1000 sphères en quelques dizaines de secondes sur un ordinateur de bureau...

5.5.2 Équation d'état

D'ores et déjà au niveau de l'équation d'état, on peut remarquer que le système se comporte de manière champ moyen pour des déplacements aléatoires de longueur typique aussi faible que $\lambda = 1$. Comme le montre la figure 5.10, l'éventail des équations d'état possibles entre le champ moyen Eq. 5.29 et Carnahan-Starling (qui est une bonne approximation de l'équation d'état de sphères dures en $d = 3$) est entièrement parcouru pour des valeurs de λ inférieures à 1. Sur cette figure, on a également représenté l'équation d'état calculée avec les diagrammes en anneau Eq. 5.69. Comme expliqué dans la section précédente, cette forme ne présente pas de différences significatives avec l'équation d'état champ moyen pour $\lambda > 1$. De manière assez surprenante, elle décrit relativement bien le comportement du système jusqu'à $\lambda = 0.5$, ce qui est bien au-delà du domaine de validité de l'approximation à l'ordre des diagrammes en anneaux a priori.

Comme nous travaillons ici avec des sphères monodisperses, nous avons également vérifié à l'aide de ces simulations la présence d'une transition vers une phase cristalline. Nous n'observons rien de tel dès que λ est supérieur à 0.15. Pour des déplacements aléatoires plus petits, une transition de premier ordre est visible, avec une amplitude qui s'accentue quand λ diminue.

5.5.3 Fonction de corrélation de paire

On compare la fonction de corrélation de paire obtenue par les simulations numériques avec les résultats analytiques de la section 5.2. Dans la figure 5.11, on montre que pour $g_S(\mathbf{x}-\mathbf{y})$ (Eq. 5.39), les deux approches coïncident pour $\lambda = \infty$.

On voit, de plus, apparaître peu à peu la structure du liquide quand on diminue la valeur de λ.

5.6 Transition vitreuse dynamique

Dans cette section, nous montrons que pour $d = 3$, on observe numériquement la présence d'une transition vitreuse dynamique à une pression ϕ_d, et nous étudions quelques observables dynamiques près de cette transition.

Notre modèle permet d'étudier plusieurs aspects centraux de la dynamique près de la transition vitreuse. Le principal intérêt est bien sûr de pouvoir suivre l'évolution qualitative de la dynamique entre le champ moyen et la dimension finie, en étudiant la transition pour différentes valeurs du paramètre λ. En particulier, on peut se demander si on observe bien la

12. Dans une région où le temps de relaxation est infini ! Cette méthode permet donc d'obtenir des configurations que l'on ne peut pas obtenir normalement, même si l'on est très riche et très patient.

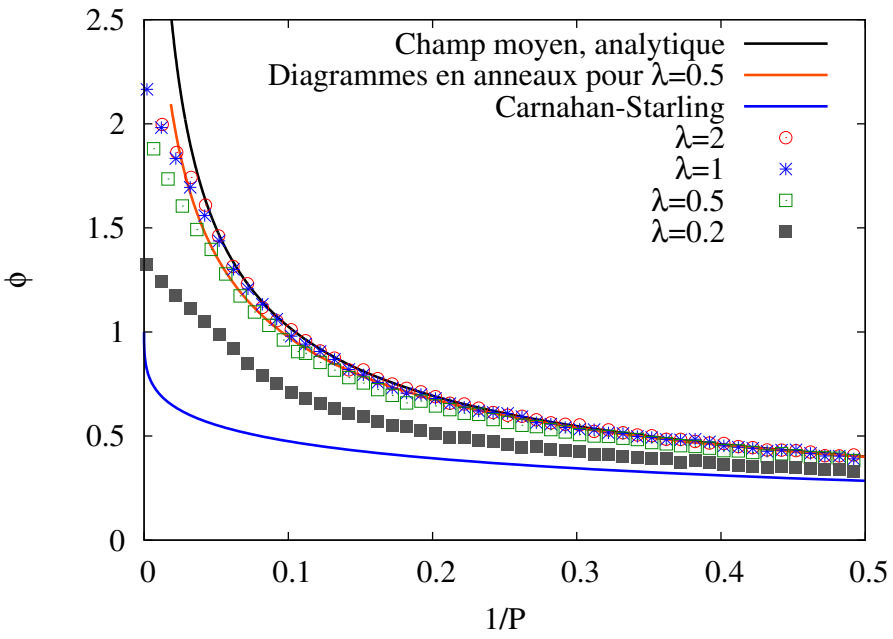


FIGURE 5.10: L'équation d'état du modèle à déplacements aléatoires pour différentes valeurs de λ. Les lignes pleines sont les résultats attendus dans le cas champ moyen Eq. 5.29 (analytique), et pour un système de sphères dures monodisperses en $d = 3$ (pour lequel on a choisi l'équation d'état empirique de Carnahan-Starling). Les points sont les résultats de simulations numériques. Les courbes numériques sont identiques à l'équation champ moyen pour $\lambda > 1$, sauf à grande densité où on n'arrive plus à équilibrer le système à cause de la présence d'une transition vitreuse dynamique, étudiée dans la section suivante.

phénoménologie de la TCM attendue dans le cas champ moyen, et si elle est observée, savoir quelle en est la part qui résiste au passage à la dimension finie. Par exemple, existe-t-il une partie de la divergence de la viscosité, ni trop loin ni trop près de la transition vitreuse, qui est due à un résidu de la transition de couplage de modes, comme cela est souvent avancé dans la littérature ? Ou est-ce que cette phénoménologie TCM apparente n'est qu'un artefact de l'ajustement des données expérimentales (qui rappelons-le se fait avec deux paramètres ajustables, le point de transition TCM et l'exposant de la divergence, ce qui est beaucoup [13]) ?

Une autre possibilité offerte par notre modèle est l'étude de configurations d'équilibre au-delà de la transition vitreuse dynamique, grâce à la technique du plantage décrite dans la section précédente. Nous nous intéressons par exemple dans cette section au comportement de la susceptibilité dynamique à travers la transition vitreuse dynamique.

D'autres possibilités, que nous n'avons pas explorées jusqu'ici, sont offertes : l'étude du vieillissement dans le cas d'un verre champ moyen, l'étude de la transition de blocage pour des

13. Pour s'en convaincre, le lecteur curieux peut essayer d'ajuster une partie de la divergence en 0 de la fonction $f(x) = \exp(1/x)$ avec une loi de puissance du type $g(x) = (x - x_c)^{-a}$, en jouant sur x_c et a. Il est aisé de trouver un ajustement convenable sur plus de dix décades en $f(x)$, pour peu que l'on accepte un exposant a assez grand. Avec un exposant "raisonnable", par exemple $a = 3$ (qui est une valeur typique prédite par la TCM), on peut encore trouver un ajustement sur trois décades, ce qui est comparable à ce qui est souvent décrit comme une partie de divergence due au couplage de modes dans de nombreux travaux expérimentaux ou numériques.

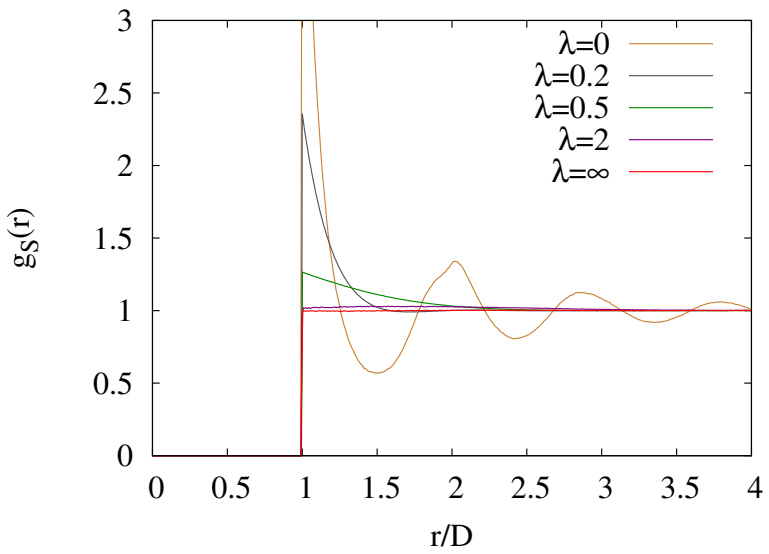


FIGURE 5.11: Fonction de corrélation de paire $g_S(\mathbf{x}-\mathbf{y})$ (Eq. 5.39) du modèle à déplacements aléatoires pour différentes valeurs de λ, à fraction volumique égale. La limite champ moyen $\lambda \to \infty$ respecte bien le résultat 5.39. On voit progressivement apparaître la structure usuelle des sphères dures pour $d = 3$ quand on diminue la portée du désordre.

densités plus grandes que celle des états de seuil (voir le chapitre 3), etc...

5.6.1 Existence d'une transition vitreuse dynamique

Pour mettre en évidence la transition vitreuse, nous étudions trois observables standard : le temps de relaxation structurale τ_α, le coefficient de diffusion D, et la susceptibilité dynamique $\chi_4(t)$.

5.6.1.1 Temps de relaxation

Le temps de relaxation est obtenu à l'aide de la fonction de corrélation à deux points (mesurée à l'équilibre) suivante :

$$C(q,t) = \frac{1}{3N}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\alpha=1}^{d}\cos\left(\mathbf{q}(\mathbf{x}_i^\alpha(0)-\mathbf{x}_i^\alpha(t))\right) \tag{5.116}$$

Dans ce travail, nous nous sommes limités à un vecteur d'onde de norme $q = \pi$. Le temps de relaxation est défini par l'intermédiaire du réechellement temporel qui donne la meilleure superposition temps-densité pour la relaxation α. Cette procédure est montrée dans la figure 5.12 dans le cas champ moyen.

Le temps de relaxation présente une dépendance de type super-Arrhenius avec la fraction volumique (Fig. 5.13), et semble diverger pour une valeur finie de la fraction volumique (ou de manière équivalente, à une valeur finie de la pression), ce qui est caractéristique d'un verre fragile. Ce phénomène est indépendant de la portée du désordre. En passant de $\lambda = \infty$ à $\lambda = 0.2$, la pression de transition vitreuse p_d augmente d'au plus 50%, tandis que la fraction volumique

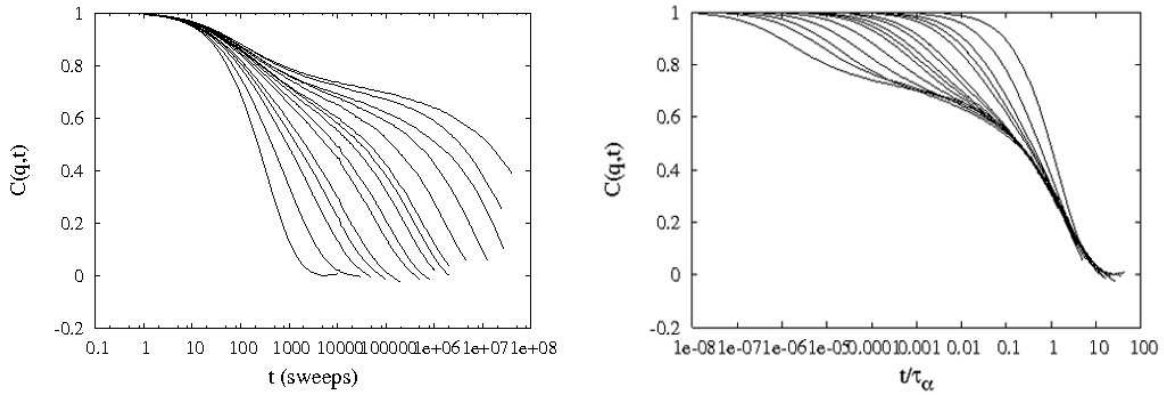


FIGURE 5.12: **A gauche :** La fonction de corrélation Eq. 5.116 pour le modèle à déplacements aléatoires dans le cas champ moyen et pour des fractions volumiques comprises entre $\phi = 0.531$ et $\phi = 1.7478$. Un plateau se développe quand on augmente la densité, et la longueur de ce plateau augmente rapidement, un phénomène caractéristique près d'une transition vitreuse. **A droite :** A la sortie du plateau, la relaxation α peut être réchellée par le temps de relaxation τ_α. Pour les grandes densités, on observe la superposition temps-densité.

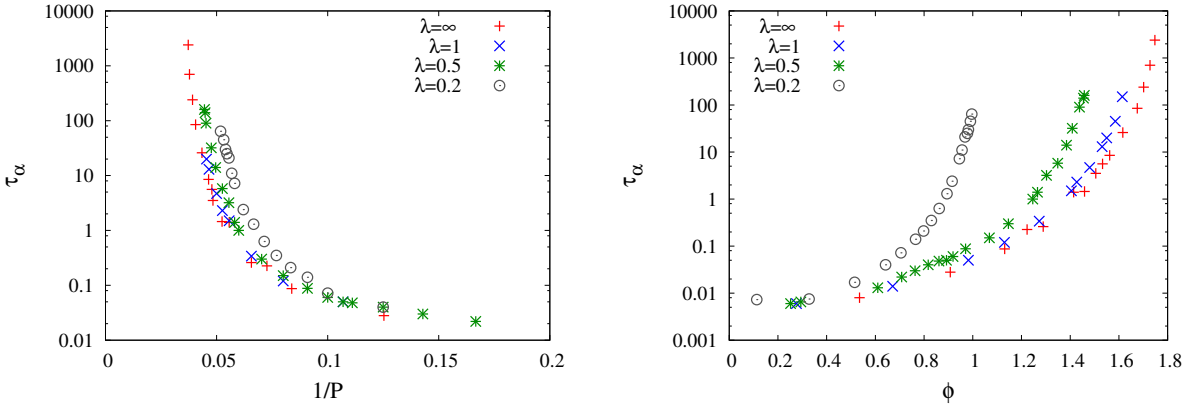


FIGURE 5.13: **A gauche :** Le temps de relaxation τ_α en fonction de la pression pour différentes valeurs de λ. La relaxation semble clairement diverger à pression finie. La pression de divergence diminue continûment quand λ augmente. **A droite :** Le temps de relaxation en fonction de la fraction volumique . La transition vitreuse semble ici aussi se déplacer selon la valeur de λ.

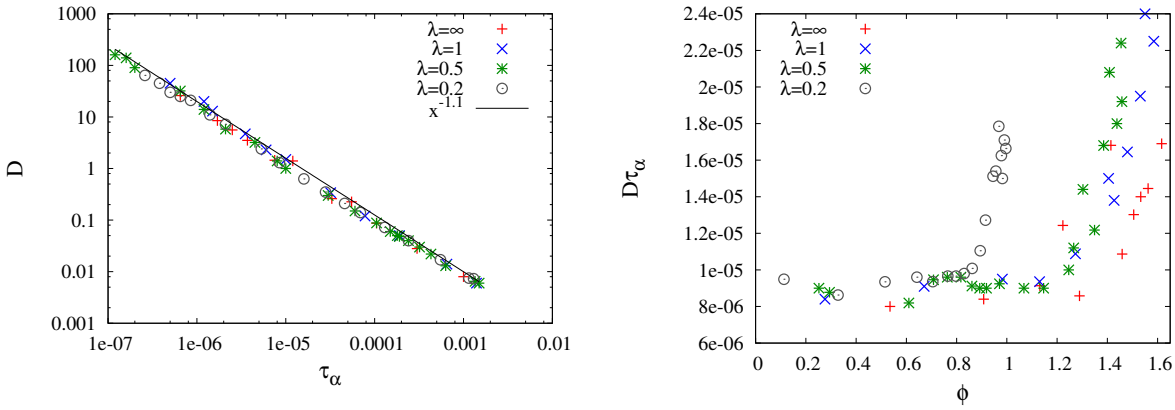


FIGURE 5.14: **A gauche :** Le coefficient de diffusion en fonction du temps de relaxation pour différentes valeurs de λ. Le coefficient de diffusion indique une transition vitreuse pour la même fraction volumique que le temps de relaxation . **A droite :** Évolution du produit $D\tau_\alpha$ avec la fraction volumique . La relation de Stokes-Einstein prédit un produit $D\tau_\alpha$ constant.

ϕ_d à la transition diminue presque d'un facteur 2. Cette évolution doit être rapprochée de la différence dans l'équation d'état du liquide entre ces deux valeurs de portée du désordre.

5.6.1.2 Coefficient de diffusion

Une divergence comparable est observée pour le coefficient de diffusion D, défini par :

$$D = \lim_{t\to+\infty} \frac{1}{2Ndt} \sum_i (\mathbf{x}_i(t) - \mathbf{x}_i(0))^2 \tag{5.117}$$

Dans la figure 5.14, on a tracé la relation entre D et τ_α qui montre un léger écart à la relation de Stokes-Einstein ($D \sim \tau_\alpha^{-1}$), ce qui est fréquemment observé dans les liquides surfondus. A la différence des courbes précédentes, il faut noter ici que cette relation ne présente pas de dépendance en λ, ce qui est remarquable, car l'écart à la relation de Stokes-Einstein est souvent expliqué par la présence d'hétérogénéités dans le système, qui, elles, dépendent de λ comme on va le montrer par la suite.

5.6.1.3 Susceptibilité dynamique

Comme nous sommes en présence d'un verre fragile, il est naturel de s'intéresser à la susceptibilité dynamique $\chi_4(t)$. On la définit ici comme la variance de la corrélation 5.116 :

$$\chi_4(t) = N(< C(q,t)^2 > - < C(q,t) >^2) \tag{5.118}$$

Nous savons que cette quantité doit, en s'approchant de la transition vitreuse (par le côté $\phi < \phi_d$), développer un maximum sur une échelle de temps $\sim \tau_\alpha$. La valeur de ce maximum doit également augmenter fortement en se rapprochant de la transition. Pour des fractions volumiques supérieures à la transition, on s'attend à ce que $\chi_4(t)$ soit une fonction croissante qui sature à un plateau sur une échelle de temps $\sim \tau_\beta$. Ici aussi, la hauteur de ce plateau augmente quand on se rapproche de la transition. Pour des valeurs de λ finies, nous ne pouvons pas accéder à de telles valeurs de fraction volumique en étant à l'équilibre, car le temps de

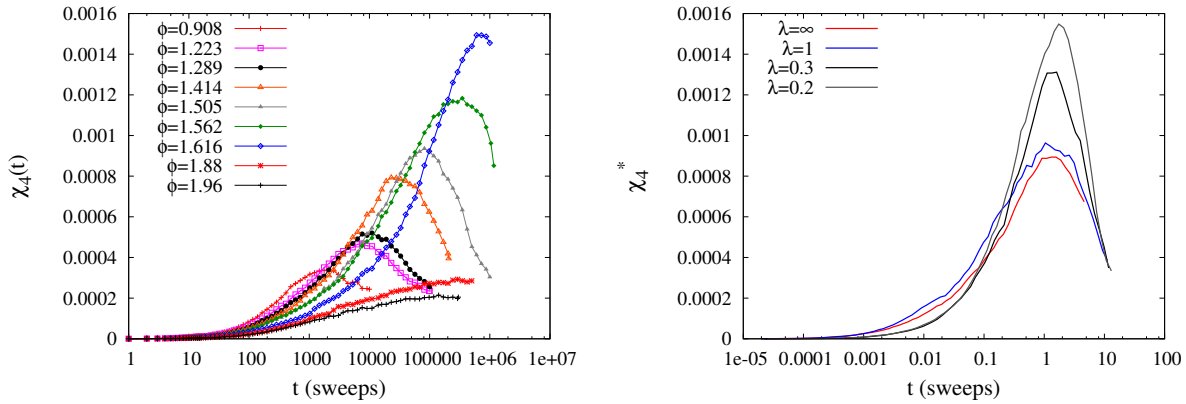


FIGURE 5.15: **A gauche :** La susceptibilité dynamique $\chi_4(t)$ (Eq. 5.118) pour le modèle à déplacements aléatoires en champ moyen ($\lambda = \infty$) pour plusieurs fractions volumiques . La position du maximum ($\sim \tau_\alpha$) et sa hauteur augmentent rapidement quand on s'approche de la transition vitreuse. **A droite :** $\chi_4(t)$ pour différentes valeurs de la portée du désordre λ pour des valeurs de temps de relaxation similaires. Passer de $\lambda = \infty$ à $\lambda = 1$ n'a pas d'impact sur les hétérogénéités dynamiques. Pour des valeurs de λ plus faibles, ces hétérogénéités augmentent fortement.

relaxation est infini. Cependant, quand $\lambda \to \infty$, on peut utiliser la méthode du plantage pour générer une configuration d'équilibre et ainsi étudier le comportement de $\chi_4(t)$ dans cette région.

Un résultat typique que l'on obtient dans la limite de champ moyen pour la susceptibilité dynamique est représenté en figure 5.15. Les deux comportements attendus (au-dessous et au-dessus de la transition vitreuse) sont bien observés, ce qui montre qu'on a bien localisé la transition. La fraction volumique pour laquelle le changement de comportement de $\chi_4(t)$ intervient correspond au point où temps de relaxation et coefficient de diffusion divergent. On peut aussi évaluer la localisation de ce point en cherchant le point de divergence du maximum χ_4^*. Nous avons donc tracé la dépendance de χ_4^* avec la fraction volumique dans la figure 5.16. On peut remarquer que dans le cas champ moyen, on observe la divergence des deux côtés de la transition vitreuse.

La dépendance de $\chi_4(t)$ en λ (pour des temps de relaxation égaux) est, elle aussi, un témoin du caractère champ moyen du système jusqu'à des valeurs de portée du désordre $\lambda \simeq 1$ (voir la figure 5.15 sur ce point). En s'éloignant du champ moyen, la hauteur du maximum de $\chi_4(t)$ dépend de λ, et indique une nette augmentation des hétérogénéités dynamiques quand on se rapproche de la dimension finie. Ce comportement est cohérent avec l'idée que les hétérogénéités sont inhibées par le désordre à longue portée, qui corrèle excessivement le système sur des volumes $\sim \lambda^d$

Le point peut-être le plus frappant de cette étude quantitative de la transition vitreuse est que le comportement champ moyen n'est pas très éloigné du modèle en $d = 3$ dans le sens où, pour un désordre de portée aussi faible que $\lambda = 1$, le système se comporte comme son équivalent champ moyen $\lambda = \infty$. Cette constatation doit être relativement indépendante du potentiel V que l'on a choisi. Cela veut donc dire qu'on peut très facilement amener un système vers le champ moyen en ajoutant du désordre gelé par le biais de déplacements aléatoires.

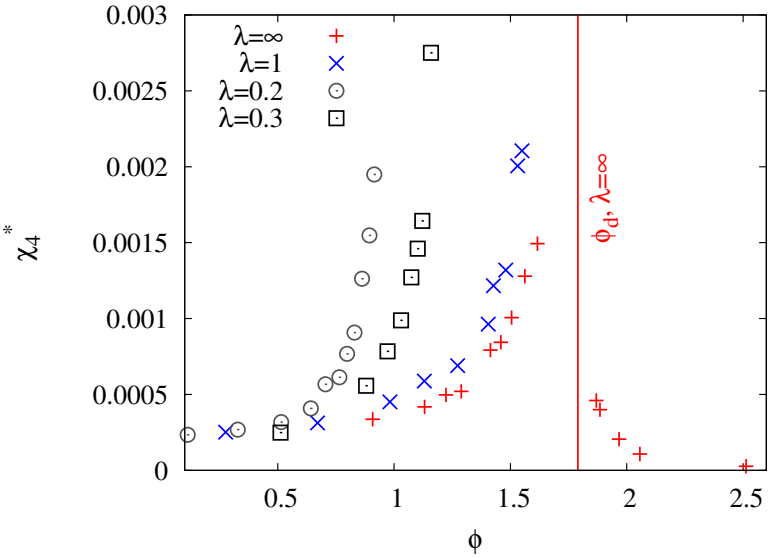


FIGURE 5.16: Maximum de la susceptibilité dynamique χ_4^* en fonction de la fraction volumique pour plusieurs valeurs de λ. La divergence indique le point de transition vitreuse. Elle peut être observée des deux côtés de cette transition dans le cas champ moyen.

5.6.2 Approche de la transition

Dans cette section, nous analysons la transition vitreuse du modèle à déplacements aléatoires sous l'angle de la TCM. L'idée générale est de soumettre la TCM, ou plus exactement sa phénoménologie (nous allons d'ailleurs parler par la suite simplement de TCM, mais il faudra entendre à chaque fois "phénoménologie TCM"), présentée dans le chapitre 1, à l'épreuve de la comparaison avec les simulations numériques d'un système modèle. En particulier, nous voulons savoir si la TCM est vérifiée pour le modèle dans la limite de champ moyen, et si c'est le cas, suivre l'évolution de cette phénoménologie lors du passage à la dimension finie. Autrement dit, la TCM est-elle une théorie valable du champ moyen, et si oui, que nous dit-elle sur la dimension finie ?

Avant de rentrer dans le détail de ce travail, il faut insister sur le fait que stricto sensu, la TCM n'est pas une description exacte de la dynamique de notre modèle. Mais ce qui nous intéresse ici, c'est la phénoménologie associée à cette théorie, qui elle est conjecturée comme ayant une validité très générale en champ moyen. Pour une discussion détaillée de la dynamique exacte du modèle, nous renvoyons le lecteur à la section 5.4.

5.6.2.1 Divergence du temps de relaxation

L'aspect de la phénoménologie TCM que nous avons décidé d'étudier est une prédiction centrale de cette théorie, qui est connue pour ne pas être vérifiée pour les verres de dimension finie : dans la TCM, le temps de relaxation τ_α diverge de manière algébrique avec la distance à la transition vitreuse à ϕ_c :

$$\tau_\alpha \sim \left(\frac{\phi - \phi_c}{\phi_c}\right)^{-\gamma} \tag{5.119}$$

Pour tester ce comportement, nous avons simplement ajusté nos valeurs de temps de relaxation avec les deux paramètres libres ϕ_c et γ. En pratique, c'est une tâche difficile [14] à cause de la liberté permise par ces deux paramètres. Pour réduire l'espace des paramètres disponibles pour cet ajustement, nous avons également essayé d'ajuster la dépendance du maximum de la susceptibilité dynamique χ_4^* avec τ_α, qui fait également intervenir l'exposant γ. En effet, dans la TCM, χ_4^* est prédit diverger comme $\chi_4^*(\phi) \sim \left(\frac{\phi-\phi_c}{\phi_c}\right)^{-1}$ près de la transition, pour une dynamique Monte-Carlo à volume fixé [15] [170]. Ainsi, nous pouvons avoir une mesure indépendante de γ en utilisant la relation $\chi_4^* \sim \tau_\alpha^{1/\gamma}$ s'il y a une région de fraction volumique pour laquelle la TCM s'applique. Cette mesure présente cependant une incertitude non négligeable, à cause de la difficulté à obtenir des mesures précises de χ_4^*. Il faut en effet pouvoir accumuler une statistique importante pour obtenir la variance χ_4 de la fonction de corrélation $C_q(t)$, et le maximum de cette variance se situe sur des temps longs de l'ordre de τ_α. Nous retenons, pour le couple $\{\phi_c, \gamma\}$, les valeurs qui donnent le meilleur ajustement aux données pour les deux relations précédentes.

Nous insistons sur le fait que cette analyse est soumise aux mêmes objections que celles qui conduisent à questionner la vérification d'un régime de type TCM dans les courbes de relaxation de verres en dimension finie. Ce que nous voulons faire ici, c'est appliquer la même "recette" et voir si en s'approchant du champ moyen, les choses vont en s'améliorant (par exemple voir si le régime TCM se développe), voire suivent parfaitement la phénoménologie TCM. Si c'est le cas, c'est une indication forte que l'observation du régime TCM hors champ moyen n'est pas un artefact de la méthode d'ajustement.

5.6.2.2 Sphères monodisperses

Les résultats sont exposés en figures 5.17 et 5.18. On obtient un excellent accord avec la TCM sur 6 décades de temps de relaxation dans la cas du modèle champ moyen, qui correspond aux limites de ce que nous avons pu atteindre numériquement. De notre point de vue, la TCM semble donc parfaitement valide dans la limite champ moyen.

Pour des valeurs finies de λ cependant, on peut observer une déviation au comportement de type TCM quand on s'approche de la transition. Ce fait est déjà bien connu dans le cas limite $\lambda = 0$ des sphères dures bidisperses en dimension trois [167]. La divergence TCM est évitée et la transition vitreuse se situe à des densités supérieures à ϕ_c.

Cela semble conforter l'idée que la TCM donne des résultats qualitativement corrects en champ moyen ; alors qu'en dimension finie, elle est observée à des distances ni trop importantes ni trop faibles de la transition. De manière intéressante, et c'est là tout l'attrait du modèle à déplacements aléatoires, la transition entre le champ moyen et la dimension finie a l'air de s'effectuer de manière continue. De $\lambda = \infty$ à $\lambda = 1$, le système se comporte selon la phénoménologie TCM dans la limite de nos capacités numériques. Si on décroît graduellement λ entre $\lambda = 1$ et $\lambda = 0.2$, la plage sur laquelle la divergence de type TCM est observée se restreint continûment. Le point important cependant est que la divergence TCM observée à $\lambda = 0.2$ semble être le résidu de la divergence TCM du champ moyen $\lambda = \infty$.

Le modèle à déplacements aléatoires accrédite l'hypothèse du résidu en dimension finie la transition TCM qui n'est vérifiée strictement qu'en champ moyen. Pour conforter ce résultat, il

14. On renvoie à la discussion au début de ce chapitre.

15. L'exposant de la divergence dépend de l'ensemble considéré et de la dynamique. Cette subtilité est due au fait que $\chi_4(t)$ est une quantité intégrée sur l'ensemble du système.

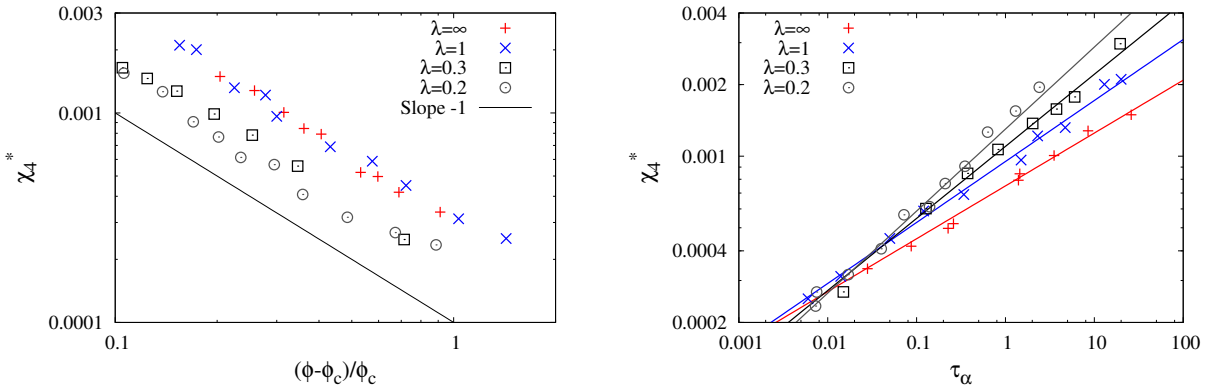


FIGURE 5.17: **A gauche :** Maximum de la susceptibilité dynamique χ_4^* en fonction de la distance à la transition vitreuse dynamique pour différentes valeurs de λ. La phénoménologie TCM $\left(\frac{\phi-\phi_c}{\phi_c}\right)^{-1}$ est clairement observable. **A droite :** χ_4^* en fonction de τ_α dans le même régime. La relation en loi de puissance prédite par la TCM semble être vérifiée pour toutes nos valeurs de λ. On peut donc se servir de cette relation pour restreindre la plage d'exposants γ compatibles avec la TCM. Il faut cependant noter que l'incertitude sur l'exposant est conséquente.

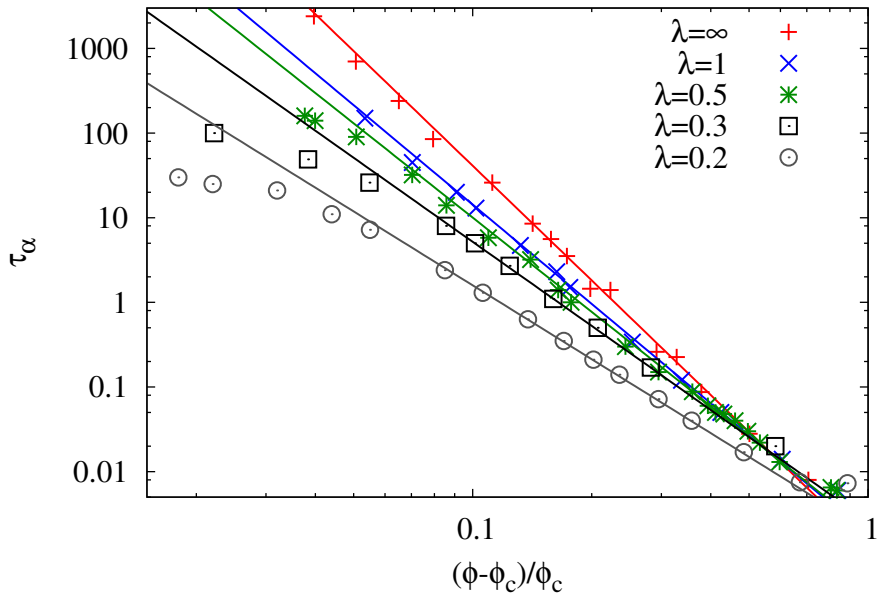


FIGURE 5.18: τ_α en fonction de $\frac{\phi-\phi_c}{\phi_c}$ pour les valeurs de ϕ_c et γ (ce dernier étant contraint d'être compatible avec l'ajustement de la figure 5.17) donnant la plage de fractions volumiques montrant la phénoménologie TCM la plus étendue. L'accord avec la TCM est parfait pour λ plus grand que 0.5, tandis que pour $\lambda = 0.2$, la phénoménologie TCM n'est plus vérifiée à haute densité et la transition en ϕ_c semble être évitée.

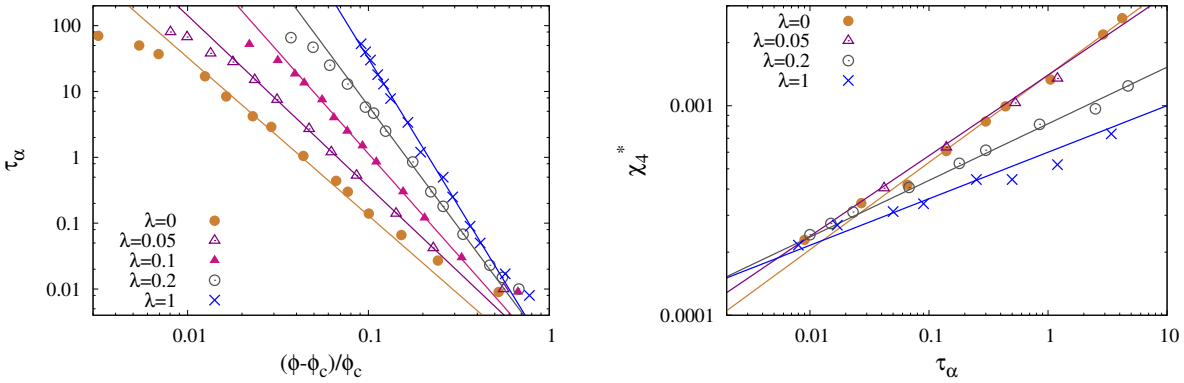


FIGURE 5.19: **A gauche :** Le temps de relaxation τ_α en fonction de la distance à la transition TCM $\frac{\phi-\phi_c}{\phi_c}$ pour un couple de paramètres $\{\phi_c, \gamma\}$ donnant la plage de densité présentant une phénoménologie TCM la plus large possible. L'accord avec cette phénoménologie est parfait jusqu'à des valeurs de λ aussi basses que 0.5. Pour $\lambda = 0.2$, la transition TCM est évitée, et on a $\phi_g > \phi_c$.

est tentant de s'intéresser à la situation pour des déplacements aléatoires de taille inférieure à $\lambda = 0.2$, pour arriver jusqu'au "véritable" modèle de dimension finie, à $\lambda = 0$. Cela est malheureusement impossible dans le cas de sphères monodisperses, pour lesquelles la cristallisation entre en jeu pour $\lambda \lesssim 0.15$. La solution de ce problème est bien sûr de travailler avec des mélanges bidisperses, ce que nous faisons dans la sous-section suivante.

5.6.2.3 Sphères bidisperses

Pour compléter les résultats obtenus avec un système monodisperse, nous étudions un système bidisperse pour des valeurs de λ inférieures à 1 (valeur pour laquelle le système se comporte comme dans la limite champ moyen, au moins pour les temps de relaxation accessibles par nos simulations).

Nous avons donc effectué exactement la même analyse que dans le cas monodisperse. Les résultats sont exposés dans la figure 5.19. On peut observer que les conclusions tirées du cas monodisperse sont encore plus claires avec le système bidisperse. En terme de temps de relaxation, la divergence algébrique de la TCM est suivie sur à peine deux décades pour $\lambda = 0$. Dès que les déplacements aléatoires sont ajoutés, l'accord avec la TCM s'améliore, et on peut l'observer sur presque quatre décades pour $\lambda = 1$, ce qui correspond à nos limites de calcul.

5.6.2.4 Évolution du champ moyen à la dimension finie

Divergence du temps de relaxation Pour souligner le fait que la partie de divergence de type TCM dans la limite de dimension finie est un résidu de la véritable transition TCM de champ moyen, nous pouvons étudier l'évolution des paramètres ϕ_c et γ entre $\lambda = \infty$ et $\lambda = 0$.

Le résultat est exposé en figure 5.20. On peut observer que ces deux paramètres se comportent de manière continue et monotone entre le champ moyen et la dimension finie. Les valeurs évoluent de manière sensible, mais on peut noter que l'on retrouve les valeurs connues

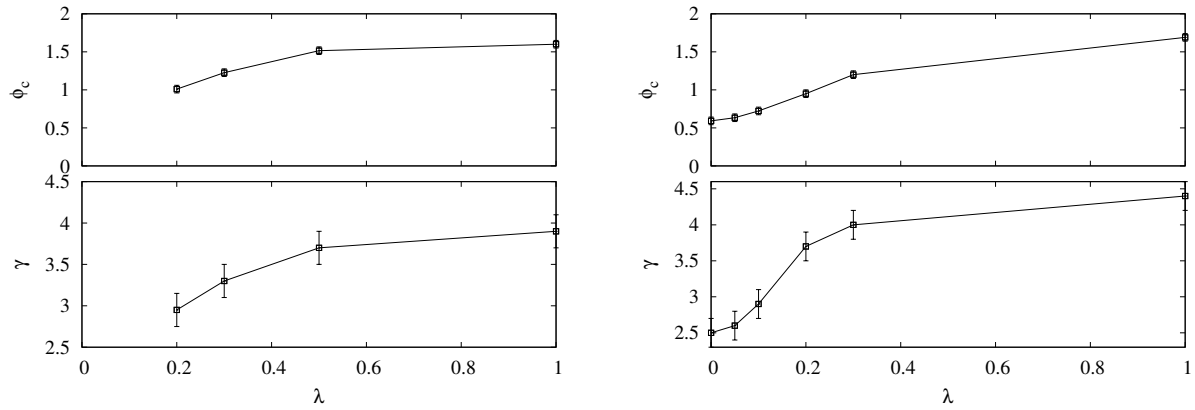


FIGURE 5.20: En haut, les densités de transition de couplage de modes déduites des courbes de relaxation, en fonction de λ. En bas, l'exposant γ de la TCM. Ces deux quantités se modifient de manière sensible entre les limites champ moyen et dimension finie, mais l'évolution est continue et monotone. Cela plaide en faveur de l'idée selon laquelle la plage de divergence de type TCM observée dans les courbes de temps de relaxation pour le système de dimension finie est bien un résidu de la transition champ moyen.

dans la limite $\lambda = 0$, à la fois pour les sphères dures monodisperses [171] et pour le mélange bidisperse [167].

Corrélation $C(q,t)$ Un autre aspect que nous avons étudié est la forme des courbes de relaxation de la corrélation $C(q,t)$, qui sont représentées pour les cas mono- et bidisperse pour différentes valeurs de λ à temps de relaxation similaire en figure 5.21.

Ces courbes évoluent entre $\lambda = \infty$ et $\lambda = 0$, avec en particulier une relaxation β qui s'allonge quand λ diminue. De nouveau, le cas $\lambda = 1$ a un comportement identique au cas $\lambda = \infty$, ce qui est une autre indication que pour cette portée de désordre, le système a déjà un comportement de type champ moyen.

Pour des λ plus faibles, l'allongement de la relaxation β est tel qu'il devient difficile de la séparer de la relaxation α, et le plateau dans la relaxation n'est plus bien défini. Cependant, cet aspect doit être très dépendant de la dynamique utilisée pour la simulation. De fait, il est bien connu que la dynamique Monte-Carlo conduit à une relaxation β beaucoup plus longue qu'une dynamique moléculaire (voir par exemple [50]). A l'inverse, la relaxation α présente une forme qui évolue très peu avec λ dans le cas monodisperse. On peut tout juste remarquer une augmentation de la pente de cette relaxation pour des petites valeurs de λ, qui apparaît plus clairement dans le cas bidisperse, car on a alors accès à des valeurs de λ arbitrairement petites.

5.7 Densité de seuil

Il y a une dizaine d'années, Sastry *et al.* ont découvert une nouvelle échelle de température $T_{on} > T_g$ dans les liquides surfondus, la température dite de seuil [172]. Une équivalence entre cette température et la température de la transition de couplage de modes T_c a été conjecturée plus récemment par Brumer et Reichman [173]. Nous montrons dans cette section, à l'aide de

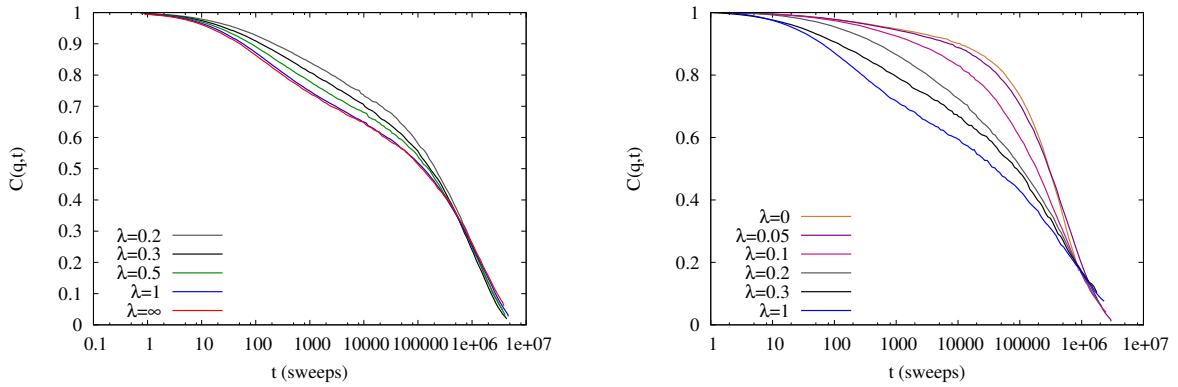


FIGURE 5.21: Courbes de relaxation $C(q,t)$ pour différentes valeurs de portée des déplacements aléatoires λ, et pour des temps de relaxation similaires. **A gauche :** Cas monodisperse. La principale évolution observée en variant λ est un allongement de la relaxation β. **A droite :** Cas bidisperse. L'évolution constatée pour le cas monodisperse est ici amplifiée. La relaxation α, elle aussi, marque une évolution pour des valeurs de λ très petites, en devenant plus pentue.

la limite de champ moyen du modèle à déplacements aléatoires , que cette conjecture n'est pas valable pour notre modèle.

5.7.1 Structures inhérentes

5.7.1.1 Définition

Le concept de température de seuil est intimement lié à celui de structure inhérente [174]. Si on considère un système de N particules avec un potentiel d'interaction donné, dans l'ensemble canonique, une structure inhérente est simplement un minimum local de la surface d'énergie potentielle définie sur l'espace dN-dimensionnel des configurations du système. A chacune de ces structures inhérentes, on peut associer un bassin de l'espace des configurations associé, tel qu'à partir de tout point dans ce bassin, une procédure de minimisation de l'énergie potentielle (par exemple par descente de gradient) conduit à la même structure inhérente. A l'inverse, tout point dans l'espace des configurations est rattaché à une structure inhérente unique.

5.7.1.2 Application aux sphères dures

Il est possible de généraliser le concept de structure inhérente aux systèmes de sphères dures. Il suffit de considérer non pas le paysage d'énergie potentielle, mais le paysage pseudo-énergétique. Dans ce cas, une structure inhérente est un minimum du potentiel pseudo-énergétique, et est associée de manière unique à un bassin par le biais d'une procédure de minimisation pseudo-énergétique (par exemple avec l'algorithme SDMK) [173].

5.7.2 Température de seuil

Sastry *et al.* [172] ont remarqué que dans un mélange bidisperse de Lennard-Jones, l'énergie des structures inhérentes associées à des configurations d'équilibre à une température T

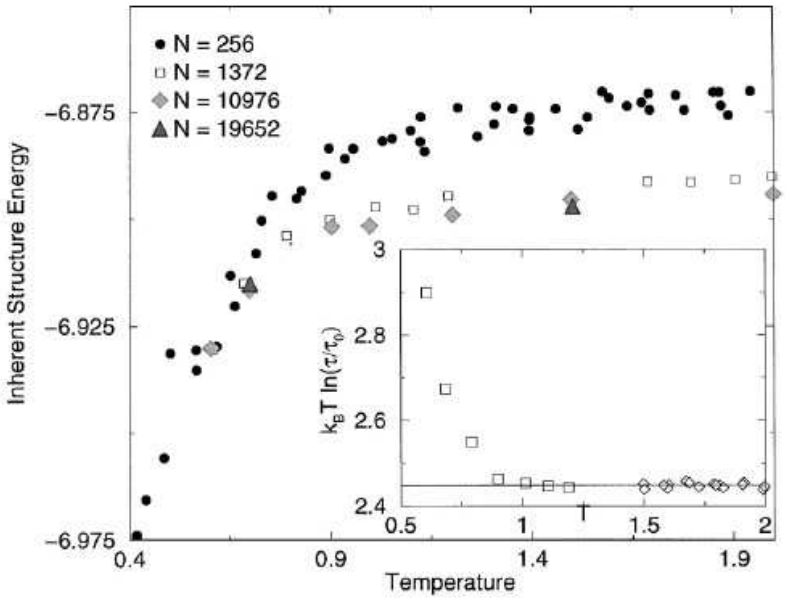


FIGURE 5.22: De [175]. Energie de la structure inhérente en fonction de la température du liquide. La température de seuil T_{on} correspond au point où l'on observe un changement de comportement. En encadré, la déviation à une relaxation de type Arrhenius $\tau = \tau_0 \exp(-E/k_B T)$ ajustée sur les données de haute température. Le changement de comportement est exactement à T_{on}.

présente un changement de comportement entre un régime quasi constant au-dessus d'une température T_{on} et un régime où il y a une dépendance (presque linéaire) avec la température de départ (voir la figure 5.22). Ils ont alors argumenté que cette température correspondait au point auquel la dynamique commençait à être fortement influencée par le paysage énergétique. Cette image est renforcée par le fait que le point où la relaxation commence à être non-exponentielle (super-Arrhenius) correspond exactement à T_{on}.

Brumer et Reichman ont, plus tard, identifié T_{on} et la température de la transition TCM [16] T_c, en comparant les deux températures dans de nombreux systèmes modèles [173]. A nouveau, l'idée est que la TCM prédit un arrêt de la dynamique au point où le système doit passer des barrières énergétiques pour restaurer l'ergodicité, car la TCM est fondamentalement une théorie de champ moyen. Cette interprétation est donc cohérente avec celle de Sastry *et al.*. Brumer et Reichman poussent l'argument jusqu'au bout et prédisent que, pour un modèle de champ moyen, comme $T_c = T_g$, alors $T_{on} = T_g$: la température de seuil doit s'identifier avec la température de transition vitreuse en champ moyen. Ils notent d'ailleurs que cette prédiction se vérifie pour le p-spin.

Encore une fois, le concept de température de seuil peut être adapté aux modèles avec des interactions de sphères dures, en raisonnant sur le potentiel pseudo-énergétique. Pour ces systèmes, on a donc affaire à une "densité de seuil". Brumer et Reichman eux-mêmes ont observé que cette densité existait bien pour un système de sphères dures en dimension trois.

16. Il s'agit ici de la température TCM calculée, pas celle obtenue par ajustement aux données comme cela a été fait dans la section précédente par exemple.

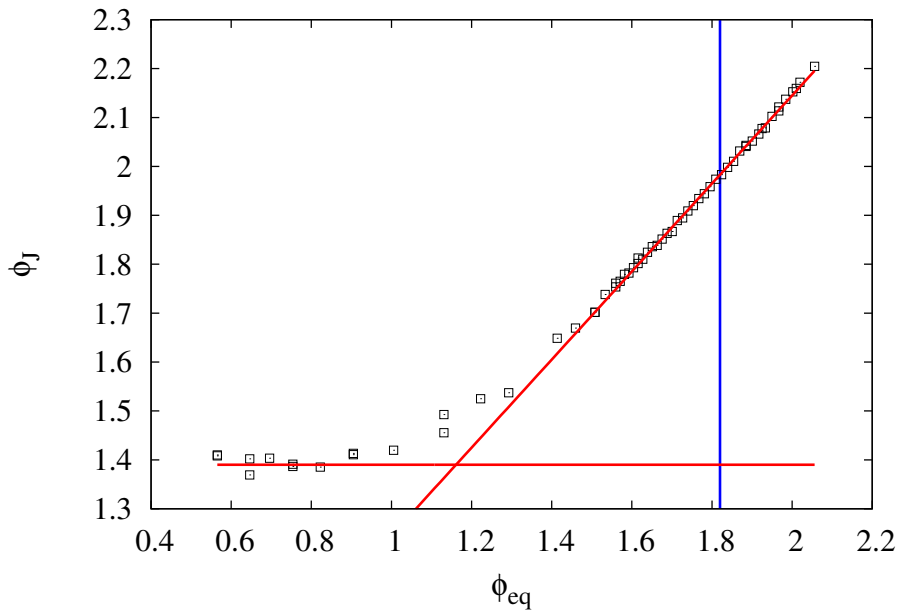


FIGURE 5.23: Densité de la structure inhérente ϕ_J en fonction de la densité du liquide à l'équilibre ϕ_{eq}. La densité de seuil ϕ_0, où l'on observe un changement de comportement, est nettement différente de la densité ϕ_g du point de transition vitreuse dynamique, indiquée ici par la ligne verticale bleue. On peut essayer de donner une valeur plus précise à ϕ_0 en prolongeant les deux comportements linéaires observés des deux côtés de ϕ_0, comme on l'a fait ici avec les ajustements en rouge.

5.7.3 Résultats numériques

Comme nous avons une réalisation de verre structural de type champ moyen avec le modèle à déplacements aléatoires avec $\lambda = \infty$, on peut se demander si l'on vérifie bien $\phi_{on} = \phi_g$ pour ce système.

Nous appliquons donc l'algorithme SDMK (à la manière d'O'Hern) à des réalisations du modèle à déplacements aléatoires dans sa limite de champ moyen équilibrées à différentes densités ϕ_{eq}. Nous avons représenté en figure 5.23 la densité de blocage ϕ_J obtenue après application de cet algorithme en fonction de la densité ϕ_{eq}. On voit très clairement apparaître le changement de comportement correspondant à la densité de seuil.

La transition dynamique pour le modèle en champ moyen se situe à $\phi_g = 1.82$ en $d = 3$ (voir section précédente). Nous trouvons pour la densité de seuil $\phi_0 \simeq 1.15$. Comme ϕ_g est une quantité bien définie en champ moyen, on peut affirmer avec certitude que les deux fractions volumiques sont différentes.

Cependant, la densité de seuil coïncide bien avec le point où la corrélation $C(q,t)$ (Eq. 5.116) commence à présenter une amorce de plateau de relaxation β (voir figure 5.12, qui marque un changement qualitatif vers une dynamique influencée par le paysage (pseudo-)énergétique. Cela suggère donc de reconsidérer les liens entre paysage énergétique et transition TCM.

5.8 Conclusion

Nous avons introduit une famille de modèles de verre structural, le modèle à déplacements aléatoires, qui permet d'étudier la transition vitreuse lors du passage du champ moyen à la dimension finie.

La limite champ moyen du modèle est accessible analytiquement et révèle des propriétés intéressantes.

Dans ce régime, la statique de la phase liquide est particulièrement simple, avec une équation d'état de type van der Waals (le terme de gaz parfait plus le premier terme du développement du viriel), similaire aux systèmes en grande dimension et aux systèmes de type Kac. La dynamique, quant à elle, réalise exactement une approximation qui est l'équivalent dynamique du développement du viriel au premier ordre. Cette dynamique est, dans son principe, comparable à l'approximation de couplage de modes (TCM), avec l'avantage que l'on a pu construire une famille de modèles qui, dans une limite de champ moyen, la réalise exactement. Nous montrons à l'aide de simulations numériques qu'elle exhibe une transition vitreuse dynamique, avec des lois d'échelles qualitativement similaires à celles de la TCM. Le modèle à déplacements aléatoires est donc un exemple concret de modèle de verre structural qui dans la limite de champ moyen montre une phénoménologie de type TCM. D'un point de vue analytique, nous n'avons pas résolu les équations dynamiques. Il serait évidemment intéressant de tenter de les résoudre. La méthode la plus immédiate serait sûrement d'adapter la technique utilisée pour résoudre numériquement les équations de la TCM, bien que la forme des équations que l'on a est sensiblement plus complexe. Nous avons cependant pu déterminer indépendamment de ces équations la localisation de la transition vitreuse dynamique par un calcul de répliques. Une autre voie d'exploration serait de généraliser l'approximation dynamique. La direction la plus naturelle est de tenter de développer un formalisme grand-canonique pour étudier la dynamique (nous avons dans ce travail utilisé un formalisme canonique), puis de procéder à un véritable "développement de viriel dynamique". On peut alors envisager de rajouter terme à terme les ordres du développement pour améliorer l'approximation. Enfin, cette voie peut aussi ouvrir la possibilité d'exploiter les outils diagrammatiques de la théorie des liquides, en particulier les schémas de resommation, qui sont très bien connus pour la statique des liquides.

L'autre intérêt de cette famille de modèles est d'offrir un cadre naturel d'étude de la transition vitreuse lors du passage du champ moyen à la dimension finie. Nous avons effectué ce travail numériquement, en nous focalisant plus particulièrement sur l'évolution de la phénoménologie TCM en s'éloignant du champ moyen. Ce travail a permis de confirmer que la partie de divergence algébrique du temps de relaxation en fonction de la fraction volumique dans le modèle de dimension finie est bien un résidu de la divergence algébrique qu'on observe cette fois en totalité en champ moyen. D'un point de vue pratique, cette observation donne une "recette" systématique pour extrapoler les paramètres de cette divergence pour un modèle de dimension finie : en étudiant le même modèle avec des déplacements aléatoires, on peut suivre la divergence TCM depuis le cas $\lambda = \infty$ vers les valeurs de λ finies. Les valeurs du point de divergence de couplage de modes et de l'exposant sont les extrapolations à portée nulle des valeurs obtenues avec des déplacements aléatoires.

Enfin, la limite de champ moyen du modèle à déplacements aléatoires nous a permis de tester la conjecture de Brumer et Reichman concernant l'égalité entre la température de seuil introduite par Sastry et la température de couplage de modes. On n'a pu démontrer sans ambiguïté que ces deux échelles de températures sont différentes.

Annexe A : sur la densité maximale du modèle à déplacements aléatoires en champ moyen

Le modèle à déplacements aléatoires pour $\lambda \to \infty$, a une densité qui diverge pour $P \to \infty$ dans la limite thermodynamique, ce qui est assez inusuel.

Pour le comprendre, on peut proposer l'algorithme d'addition séquentielle de particules suivant :

i) En partant d'une configuration de N sphères dans un volume V, on génère N déplacements aléatoires,

ii) On cherche ensuite une position dans le système pour laquelle il est possible d'ajouter sans créer de superpositions une $(N+1)^{ème}$ sphère qui interagit avec les autres via les N déplacements aléatoires générés en *i)*,

ii) Si une telle position existe, on y place la sphère $N+1$ et on retourne à *i)*.

On peut évaluer la densité jusqu'à laquelle cet algorithme peut marcher. Si $\lambda = \infty$, la sphère $N+1$ perçoit les positions des autres sphères comme complètement aléatoires. Dans ce cas, la probabilité pour qu'une position $\mathbf{x}$ satisfasse la contrainte de non-superposition imposée par les N autres sphères est simplement :

$$P_N(\mathbf{x})\left(1-\frac{v_d}{V}\right)^N \simeq e^{\frac{Nv_d}{V}} = e^{-\phi} \tag{5.120}$$

Dans ce cas, le volume accessible pour placer la sphère $N+1$ est $Ve^{-\phi}$. On ne peut placer cette sphère que si ce volume est extensif. L'algorithme s'arrête donc quand ce volume devient de l'ordre de v_d (ou tout autre volume non-extensif). Si l'on note ϕ_{max} la fraction volumique pour laquelle cela arrive, on a :

$$e^{\phi_{max}} \sim \frac{v_d}{V}, \tag{5.121}$$

ce qui revient à :

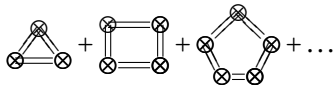
$$\phi_{max} \sim \ln\frac{V}{v_d} = \ln N - \ln(\ln N) + \ln(\ln(\ln N)) \tag{5.122}$$

Il est donc possible de générer des configurations de densité arbitrairement grande dans la limite thermodynamique. En particulier, il est intéressant de constater que cet algorithme s'arrête pour des densités qui sont de l'ordre de celle de la transition vitreuse statique.

Nous avons implémenté cet algorithme pour $d = 1$. Les résultats sont présentés dans la figure 5.24. On observe bien la dépendance en $\ln N$ de ϕ_{max}.

Annexe B : liquide répliqué à l'ordre des anneaux

On veut calculer l'éntropie du système répliqué à l'ordre des anneaux :

$$S_{an} = N\ln N - \int d\mathbf{x}\rho(\mathbf{x})\left[\ln\rho(\mathbf{x})-1\right] +$$  $$+\ldots \tag{5.123}$$

avec l'ansatz gaussien pour les vertex $\rho(\underline{\mathbf{x}})$:

$$\rho(\underline{\mathbf{x}}) = \frac{N}{V}\int d\mathbf{X}\frac{1}{(2\pi K)^{md/2}}\exp\left[\sum_{\alpha=1}^{m}\frac{(\mathbf{x}^\alpha-\mathbf{X})^2}{2K}\right] \tag{5.124}$$

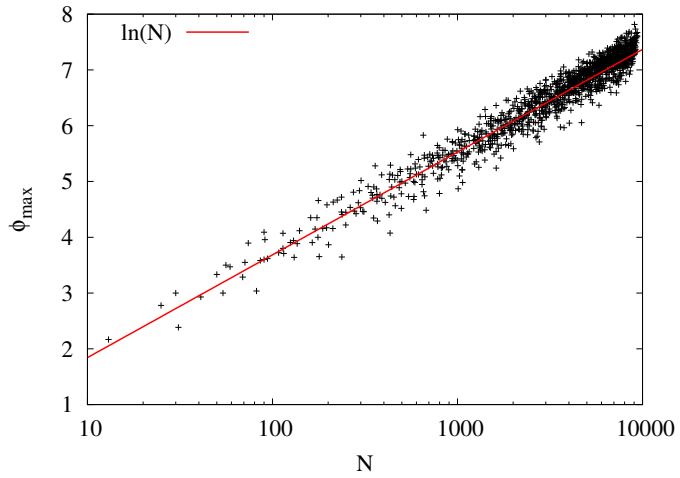


FIGURE 5.24: La fraction volumique ϕ_{max} (voir texte) en fonction de N, pour une implémentation de l'algorithme d'addition séquentielle de sphères en $d = 1$. La dépendance logarithmique de l'équation 5.122 apparaît clairement. Les corrections sous-dominantes ne sont par contre pas accessibles.

On peut en fait montrer qu'avec cet ansatz, pour tout développement de Mayer, l'entropie du système répliqué est au premier ordre en $\sqrt{K}$ [154] :

$$\begin{aligned} S_m[\rho(\underline{\mathbf{x}})] &= S_{an}[\rho = N/V] - N\frac{d}{2}\left[(1-m)\ln(2\pi K) + \ln m + (m-1)\right] + \Delta S[\rho(\underline{\mathbf{x}})] \\ \Delta S[\rho(\underline{\mathbf{x}})] &= \int d\mathbf{X} d\mathbf{Y} \frac{\delta S_{an}}{\delta \overline{f}(\mathbf{X}-\mathbf{Y})} R(\mathbf{X}-\mathbf{Y}) \end{aligned} \tag{5.125}$$

où S_{an} et $\overline{f}$ sont respectivement l'entropie et la fonction de Mayer 5.22 du liquide non-répliqué, et R est :

$$R(\mathbf{X}-\mathbf{Y}) = \int d\underline{\mathbf{a}} d\underline{\mathbf{b}} \hat{\rho}(\underline{\mathbf{a}}) \hat{\rho}(\underline{\mathbf{b}}) \overline{f}_r(\mathbf{X}+\underline{\mathbf{a}}, \mathbf{Y}+\underline{\mathbf{b}}) - \overline{f}(\mathbf{X}-\mathbf{Y}) \tag{5.126}$$

Pour nous, cette dernière fonction peut se réécrire en faisant sortir la moyenne sur le désodre de la fonction de Mayer :

$$R(\mathbf{X}-\mathbf{Y}) = \int P(\mathbf{A}) d\mathbf{A} \tilde{R}(\mathbf{X}-\mathbf{Y}-\mathbf{A}) \tag{5.127}$$

Avec l'ansatz gaussien sur $\rho(\underline{\mathbf{x}})$, on peut montrer que le terme $\tilde{R}$ vaut au premier ordre en $\sqrt{K}$ (voir l'annexe A de [154] pour le détail du calcul) :

$$\tilde{R}(\mathbf{X}-\mathbf{Y}-\mathbf{A}) = 2\sqrt{K} Q_m \delta(|\mathbf{X}-\mathbf{Y}-\mathbf{A}| - D) \tag{5.128}$$

Ainsi :

$$R(\mathbf{X}-\mathbf{Y}) \simeq 2^d \sqrt{K} Q_m s_d P(|\mathbf{X}-\mathbf{Y}|) \tag{5.129}$$

Il nous faut maintenant calculer la dérivée fonctionnelle $\frac{\delta S_{an}}{\delta \overline{f}_{an}(\mathbf{X}-\mathbf{Y})}$. Si l'on prend l'ordre 0 en λ^{-d} (c'est-à-dire si on se place dans le cas champ moyen), S_{an} est comme attendu l'expression 5.24. Si on veut aller à l'ordre 1, on doit prendre en compte les diagrammes en anneaux et

donc utiliser pour S_{an} l'expression 5.65. Dans ce cas :

$$\begin{aligned}\frac{\delta S_{an}}{\delta \bar{f}(\mathbf{x}-\mathbf{y})} &= -\frac{\rho^2}{2}\left(1+\frac{\rho}{(2\pi)^d}\int d\mathbf{k}e^{-i\mathbf{k}.(\mathbf{x}-\mathbf{y})}\frac{\left[\tilde{f}(\mathbf{k})\right]^2(3-2\rho\tilde{f}(\mathbf{k}))}{\left[1-\rho\tilde{f}(\mathbf{k})\right]^2}\right)\\ &= -\frac{\rho^2}{2}\left(1+\frac{\rho}{(2\pi)^d}\int d\mathbf{k}e^{-i\mathbf{k}.(\mathbf{x}-\mathbf{y})}C(|\mathbf{k}|)\right)\end{aligned} \tag{5.130}$$

Finalement, en utilisant les équations 5.129 et 5.130, $\Delta S[\rho(\underline{\mathbf{x}})]$ devient :

$$\begin{aligned}\Delta S[\rho(\underline{\mathbf{x}})] &= -2^d N\rho\sqrt{K}Q_m s_d\left(1+\frac{\rho}{(2\pi)^d}\int\int d\mathbf{X}d\mathbf{k}P(|\mathbf{X}|)e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{X}}C(|\mathbf{k}|)\right)\\ &= -2^d N\rho\sqrt{K}Q_m s_d\left(1+\frac{\rho}{(2\pi)^d}\int d\mathbf{k}\tilde{P}(|\mathbf{k}|)C(|\mathbf{k}|)\right)\end{aligned} \tag{5.131}$$

En utilisant le fait que $\tilde{P}_\lambda(|\mathbf{k}|) = e^{-\lambda^2\mathbf{k}^2/2}$, on peut exprimer $\Delta S[\rho(\underline{\mathbf{x}})]$ à l'ordre dominant en λ^{-d} :

$$\Delta S[\rho(\underline{\mathbf{x}})] = -2^d N\rho\sqrt{K}Q_m s_d\left(1+\phi\frac{v_d}{\lambda^d}M(\phi)\right) \tag{5.132}$$

où $M(\phi)$ est une fonction indépendante de λ :

$$M(\phi) = \frac{\Omega_d}{(2\pi)^d}\int k^{d-1}dk\tilde{P}_1(k)\frac{\left[\tilde{P}_1(k)\right]^2\left[3+2\rho v_d\tilde{P}_1(k)\right]}{\left[1+\rho v_d\tilde{P}_1(k)\right]^2} \tag{5.133}$$

On obtient donc finalement pour l'entropie du liquide répliqué à l'ordre des anneaux :

$$\frac{S_m}{N} = \ln N+1-\ln\rho-2^{d-1}\phi-\frac{d}{2}\left[(1-m)\ln(2\pi K)+\ln m+(m-1)\right]-2^d\rho\sqrt{K}Q_m s_d\left(1+\phi\frac{v_d}{\lambda^d}M(\phi)\right) \tag{5.134}$$

ce qui est le résultat 5.75.

On vérifie que pour $\lambda\to\infty$, on retrouve bien l'entropie répliquée en champ moyen 5.54 au premier ordre en $\sqrt{K}$. En effet, au premier ordre en $\sqrt{K}$, la fonction $I(m,K)$ apparaissant dans l'équation 5.54 devient :

$$I(m,K) = v_d\left(2dQ_m\sqrt{K}-1\right) \tag{5.135}$$

avec :

$$Q_m = \int_{-\infty}^{+\infty}du\left[\left(\frac{1}{2}(1+\mathrm{erf}(u))\right)^m-\frac{1}{2}(1+\mathrm{erf}(u))\right], \tag{5.136}$$

la fonction erf étant la fonction erreur définie par :

$$\mathrm{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x\exp(-t^2)dt \tag{5.137}$$

Annexe C : quelques propriétés des super-corrélateurs

Symétries

Considérons un super-corrélateur à deux points $\mathcal{K}(a,b)$ construit à partir de super-champs ψ du type [17]

$$\psi(a) = x(t_a) + \theta\overline{\theta}_a\hat{x}(t_a). \tag{5.138}$$

$\mathcal{K}(a,b)$ possède quatre composantes [18] :

$$\mathcal{K}(a,b) = \mathcal{K}_B(t_a,t_b) + \theta_a\overline{\theta}_a\mathcal{K}_R(t_a,t_b) + \theta_b\overline{\theta}_b\mathcal{K}_R(t_b,t_a) + \theta_a\overline{\theta}_a\theta_b\overline{\theta}_b\mathcal{K}_D(t_a,t_b) \tag{5.139}$$

où $\mathcal{K}_B(a,b)$ et $\mathcal{K}_R(a,b)$ sont respectivement la composante de corrélation et la composante de réponse du super-corrélateur.

Dans un sens formel, ce super-corrélateur peut être vu comme étant une (super)matrice de la forme :

$$\mathcal{K} = \begin{pmatrix} \mathcal{K}_B & \mathcal{K}_R \\ \mathcal{K}_R^\dagger & \mathcal{K}_D \end{pmatrix} \tag{5.140}$$

agissant sur des vecteurs $(x,\hat{x})$.
La causalité implique que [176] :

$$\begin{array}{ll} \mathcal{K}_D(t_a,t_b) = 0 & \forall t_a,t_b \\ \mathcal{K}_R(t_a,t_b) = 0 & \text{si } t_a < t_b \end{array} \tag{5.141}$$

On se ramène donc à :

$$\mathcal{K}(a,b) = \mathcal{K}_B(t_a,t_b) - \overline{\theta}_a\theta_a\mathcal{K}_R(t_b,t_a) - \overline{\theta}_b\theta_b\mathcal{K}_R(t_a,t_b) \tag{5.142}$$

A l'équilibre, la corrélation et la réponse sont invariantes par translation du temps et satisfont de plus le théorème de fluctuation-dissipation :

$$\mathcal{K}_R(t_a - t_b) = -\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}\mathcal{K}_B(t_a - t_b)}{\mathrm{d}t_a}\theta(t_a - t_b) \tag{5.143}$$

Supercalcul

Composition On peut définir deux produits entre super-corrélateurs. Le premier est le produit de convolution :

$$\left[\mathcal{K}^{(1)} \otimes \mathcal{K}^{(2)}\right](a,b) = \int \mathrm{d}c\,\mathcal{K}^{(1)}(a,c)\mathcal{K}^{(2)}(c,b) \tag{5.144}$$

Le second est le produit de Hadamard :

$$\left[\mathcal{K}^{(1)} \bullet \mathcal{K}^{(2)}\right](a,b) = \mathcal{K}^{(1)}(a,b)\mathcal{K}^{(2)}(a,b) \tag{5.145}$$

17. On doit même en général rajouter des fermions aux super-champs, lorsqu'on traite des équations stochastiques sous la forme d'intégrales de chemin (ils apparaissent au moment du changement de variables du bruit vers les coordonnées, pour exprimer le déterminant). L'équation de Langevin avec la convention d'Itô a la délicatesse de pouvoir se passer de ces champs supplémentaires. Quand ils sont présents, ils apparaissent comme des termes linéaires en θ et $\overline{\theta}$. Les propriétés des super-corrélateurs associés sont très ressemblantes à celle que l'on expose ici (voir le chapitre 16 de [165]).

18. 16 si on a des fermions.

Ces deux produits sont associatifs et commutatifs, et leurs résultats sont encore des super-corrélateurs à deux points qui vérifient la propriété 5.142, avec :

$$\begin{aligned}
\left[\mathcal{K}^{(1)}\otimes\mathcal{K}^{(2)}\right]_B(t_a,t_b) &= \int \mathrm{d}t_c \left[\mathcal{K}_R^{(1)}(t_a,t_c)\mathcal{K}_B^{(2)}(t_c,t_b)+\mathcal{K}_B^{(1)}(t_a,t_c)\mathcal{K}_R^{(2)}(t_b,t_c)\right] \\
\left[\mathcal{K}^{(1)}\otimes\mathcal{K}^{(2)}\right]_R(t_a,t_b) &= \int \mathrm{d}t_c \mathcal{K}_R^{(1)}(t_a,t_c)\mathcal{K}_R^{(2)}(t_c,t_b) \\
\left[\mathcal{K}^{(1)}\bullet\mathcal{K}^{(2)}\right]_B(t_a,t_b) &= \mathcal{K}_B^{(1)}(t_a,t_b)\mathcal{K}_B^{(2)}(t_a,t_b) \\
\left[\mathcal{K}^{(1)}\bullet\mathcal{K}^{(2)}\right]_R(t_a,t_b) &= \mathcal{K}_R^{(1)}(t_a,t_b)\mathcal{K}_B^{(2)}(t_a,t_b)+\mathcal{K}_B^{(1)}(t_a,t_b)\mathcal{K}_R^{(2)}(t_a,t_b)
\end{aligned} \tag{5.146}$$

De plus, ces produits conservent l'invariance par translation dans le temps et le théorème de fluctuation-dissipation.

Inversion Les supercorrélateurs peuvent admettre un inverse au sens de la convolution. Dans ce cas :

$$\int \mathrm{d}c\mathcal{K}(a,c)\mathcal{K}^{-1}(c,b) = \delta(a-b) = (\theta_a-\theta_b)(\overline{\theta}_a-\overline{\theta}_b)\delta(t_a-t_b) \tag{5.147}$$

L'inversion conserve elle aussi la structure de super-corrélateur 5.142, l'invariance par translation dans le temps et le théorème de fluctuation-dissipation.
A l'équilibre, il est aisé de montrer que :

$$\begin{aligned}
\mathcal{K}_B^{-1} &= -\left(\mathcal{K}_R\right)^{-1}\otimes\mathcal{K}_B\otimes\left(\mathcal{K}_R\right)^{-1} \\
\mathcal{K}_R^{-1} &= \left(\mathcal{K}_R\right)^{-1}
\end{aligned} \tag{5.148}$$

Fonctions On utilise dans ce manuscrit le logarithme d'un super-corrélateur, qui peut être défini par son développement en série de convolutions. On peut, de même, définir d'autres fonctions (exponentielle, etc). Elles héritent, bien sûr, des propriétés du produit de convolution.

Trace, déterminant La (super)trace d'un super-corrélateur est simplement :

$$\mathrm{Tr}\mathcal{K} = \int \mathrm{d}a\mathcal{K}(a,a) \tag{5.149}$$

Le (super)déterminant (ou Berezinien) vaut lui :

$$\det\mathcal{K} = \det\left(\mathcal{K}_B\right)\det\left(\mathcal{K}_D-\mathcal{K}_R^{\dagger}\otimes\mathcal{K}_B^{-1}\otimes\mathcal{K}_R\right) \tag{5.150}$$

et vérifie l'identité :

$$\ln\det\mathcal{K} = \mathrm{Tr}\ln\mathcal{K} \tag{5.151}$$

A l'équilibre, grâce aux propriétés des composantes de $\mathcal{K}$ exposées précédemment, on a l'égalité importante :

$$\det\mathcal{K} = 1 \tag{5.152}$$

Annexe D : dérivation de la dynamique d'équilibre avec l'ansatz gaussien

On peut injecter cet ansatz dans l'action 5.104, ce qui donne :

$$\mathcal{F}(\mathcal{B}) = -\frac{1}{2}\mathrm{Tr}\ln\mathcal{B}+\int \mathrm{d}a\mathrm{d}b\delta(a-b)D_a\mathcal{B}(a,b)-\mathcal{S}_{int}(\mathcal{B}) \tag{5.153}$$

avec :

$$\begin{aligned}\mathcal{S}_{int}(\mathcal{B}) &= \frac{1}{V^2 \det \mathcal{B}} \int \mathrm{D}[\psi,\psi'] \int \mathrm{d}\mathbf{x}\mathrm{d}\mathbf{y} \\ &\quad \exp\Big[-\int \mathrm{d}a\mathrm{d}b \mathcal{B}^{-1}(a,b)\left[(\psi(a)-\mathbf{x})(\psi(b)-\mathbf{x})+(\psi'(a)-\mathbf{y})(\psi'(b)-\mathbf{y})\right]\Big]\overline{f}_d[\psi,\psi'] \\ &= \frac{1}{\det \mathcal{B}} \int \mathrm{D}[\psi,\psi'] \exp\Big[-\int \mathrm{d}a\mathrm{d}b \mathcal{B}^{-1}(a,b)\left[\psi(a)\psi(b)+\psi'(a)\psi'(b)\right]\Big]\overline{f}_d[\psi,\psi']\end{aligned} \tag{5.154}$$

La dernière égalité est obtenue en remarquant qu'on peut absorber $\mathbf{x}$ et $\mathbf{y}$ dans le déplacement aléatoire présent dans le terme $\overline{f}_d$.
Le point col de cette équation donne alors :

$$\begin{aligned}0 &= \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \mathcal{B}(a,b)} \\ &= -\frac{1}{2}\mathcal{B}^{-1}(a,b) + \delta(a-b)D_a - \frac{\delta \mathcal{S}_{int}}{\delta \mathcal{B}(a,b)}\end{aligned} \tag{5.155}$$

avec :

$$\frac{\delta \mathcal{S}_{int}}{\delta \mathcal{B}(a,b)} = \frac{1}{2}\mathcal{B}^{-1}(a,b) - \left[\mathcal{B}^{-1} \otimes \langle \psi(a')\psi(b')\rangle_{int} \otimes \mathcal{B}^{-1}\right](a,b) \tag{5.156}$$

où :

$$\langle \bullet \rangle_{int} = \int \mathrm{D}\psi \int \mathrm{D}\psi' \bullet \rho[\psi]\rho[\psi']\overline{f}_d[\psi,\psi'] \tag{5.157}$$

On peut alors convoluer cette équation par $\mathcal{B}(b,c)$, pour obtenir :

$$0 = D_a \mathcal{B}(a,b) + \int \mathrm{d}c \Sigma(a,c)\mathcal{B}(c,b), \tag{5.158}$$

où le noyau Σ est défini par :

$$\Sigma(a,b) = -2\left[\mathcal{B}^{-1} \otimes \langle \psi(a')\psi(b')\rangle_{int} \otimes \mathcal{B}^{-1}\right](a,b), \tag{5.159}$$

Comme à l'équilibre, la corrélation $B(t_a,t_b)$ et la réponse $R(t_a,t_b)$ vérifient le théorème de fluctuation-dissipation, seule une des composantes de la super-équation 5.158 suffit pour décrire la dynamique. En se concentrant sur la composante de corrélation de $\mathcal{B}$, on obtient ainsi l'équation suivante pour $B(t_a,t_b)$:

$$\frac{\partial B(t_a,t_b)}{\partial t_a} = -TR(t_b,t_a) + \int \mathrm{d}t_c \Sigma_R(t_a,t_c)B(t_c,t_b) - \left[\Sigma_C(t_b,t_c)B(t_b,t_c)\right]_{-\infty}^{t_b}, \tag{5.160}$$

avec :

$$\Sigma_R(t_a,t_b) = \frac{2}{T}\left(R^{-1} \otimes \frac{\partial}{\partial t_{a'}}\left[\langle \mathbf{x}(t_{a'})\mathbf{x}(t_{b'})\theta(t_{a'}-t_{b'})\rangle_{int}\right] \otimes R^{-1}\right)(t_a,t_b) \tag{5.161}$$

Comme on sait que :

$$\frac{\partial B(t_a=t_b,t_b)}{\partial t_a} = 2T = -\left[\Sigma_C(t_b,t_c)B(t_b,t_c)\right]_{-\infty}^{t_b}, \tag{5.162}$$

on a

$$\frac{\partial B(t_a,t_b)}{\partial t_a} = -TR(t_b,t_a) + \int \mathrm{d}t_c \Sigma_R(t_a,t_c)B(t_c,t_b) + 2T, \tag{5.163}$$

qui est le résultat 5.113.

ARTICLES

Dans ce chapitre sont rassemblés les articles issus des travaux présentés dans cette thèse :

- *Jamming versus Glass Transitions*, Mari, R., Krzakala, F. et Kurchan, J., publié dans Physical Review Letters, **103**, 2, 25701 (2009),
- *Density of states of colloidal glasses and supercooled liquids*, Ghosh, A., Mari, R., Chikkadi, V. K., Schall, P., Kurchan, J. et Bonn, D., publié dans Soft Matter, **6**, 13, 3082-3090 (2010),
- *Low energy modes and Debye behaviour in a colloidal crystal*, Ghosh, A., Mari, R., Chikkadi, V. K., Schall, P., Maggs, A. C. et Bonn, D., publié dans Physica A, sous presse, doi :10.1016/j.physa.2011.02.051 (2011),
- *Dynamical transition of glasses : from exact to approximate*, Mari, R., Kurchan, J., arXiv preprint arXiv :1104.3420 (2011)

Jamming versus Glass Transitions

Romain Mari,[1] Florent Krzakala,[2] and Jorge Kurchan[1]
[1]*CNRS; ESPCI, 10 rue Vauquelin, UMR 7636 PMMH, Paris, France 75005*
[2]*CNRS; ESPCI, 10 rue Vauquelin, UMR 7083 Gulliver, Paris, France 75005*
(Received 3 July 2008; revised manuscript received 20 May 2009; published 8 July 2009)

Recent ideas based on the properties of assemblies of frictionless particles in mechanical equilibrium provide a perspective of amorphous systems different from that offered by the traditional approach originating in liquid theory. The relation, if any, between these two points of view, and the relevance of the former to the glass phase, has been difficult to ascertain. In this Letter, we introduce a model for which *both* theories apply strictly: it exhibits on the one hand an ideal glass transition and on the other "jamming" features (fragility, soft modes) virtually identical to that of real systems. This allows us to disentangle the two physical phenomena.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.025701 PACS numbers: 64.10.+h, 61.43.−j, 64.70.P−, 81.05.Rm

The traditional way to introduce the glass transition is to start with a liquid of, say, hard particles at low pressures [1] and to consider a slow compression. At a given point, the viscosity increases dramatically, the dynamics becomes sluggish, and the system falls out of equilibrium. Slower compression protocols push the equilibrium regime further and make the transition sharper, and one conceives of a limit of infinitely slow annealing in which one recognizes (perhaps) a true thermodynamic change of state. An argument in favor of a thermodynamic transition was given years ago by Kauzmann, who interpreted it as a consequence of the liquid running out of configurational entropy. Although the possibility of proving the occurrence of such an ideal glass transition for a real system seems remote, there is a family of models (or approximations), for which this picture holds strictly, within the so-called "Random First Order" (RFO) scenario [2,3], a mean-field theory allowing for a complete analytic analysis.

An apparently unrelated set of ideas comes from considering amorphous assemblies of hard, frictionless particles in mechanical equilibrium. In general, such systems can be hypostatic, hyperstatic, or isostatic, depending on whether the set of contacts yields a number of conditions smaller, larger, or precisely equal to the number of degrees of freedom—just like a table with two, four, or three legs touching a floor. A polydisperse system of spheres will be isostatic with probability one [4,5], much in the same way that a four-leg table will only have three touching a rough floor. Because breaking one single contact already destabilizes an isostatic system, one can then argue that such systems are *marginal* [5–7]: they have large responses and a spectrum of vibrations with finite density of very low frequency "soft" modes. One is then in the presence of a "Jammed" configuration that is *critical*, with diverging lengths, nontrivial exponents, etc. [7].

A natural question is whether this critical "Jamming" phenomenon is in some way a finite-dimensional (beyond mean-field) manifestation of the glass transition [7] or, in other words, whether the diverging length associated with the soft modes of an amorphous packing is a manifestation of the order underlying the glass transition in finite dimensions. In this Letter, we propose to answer such questions by constructing a family of models having both theories written side-by-side with a "J-point" isostatic equilibrium with a spectrum of soft modes virtually identical to that of systems of hard spheres and that are by construction mean-field models with a "Random First Order" behavior [2].

The model.—Consider the usual hard-sphere model where N nonoverlapping spheres live in a cube of dimension d, with periodic boundary conditions. Following [8], we now obtain a mean-field version of this model: the idea is to let each sphere interact *only* with a set of z other ones, all the rest being *transparent* to it. The set of particles that interact with a given sphere is chosen once and for all. If $z = N - 1$ for each particle, we recover the original problem, but we shall instead work with z finite. The model is completely defined by a quenched regular random graph (see Fig. 1) with nodes labeled by the particle number and bonds that denote interaction.

This model presents a number of advantages: first, since interactions are set through a random treelike graph—or Bethe-Lattice—it is by construction a mean-field glass model that can be studied exactly with the cavity method [9] which is an extension of the well-known work of Bethe

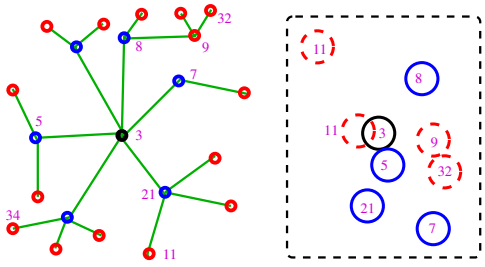


FIG. 1 (color online). The model: Particles evolve in a d-dimensional space (right), but are only able to "see" a preestablished subset of the rest. Which particle interacts with which is encoded in the quenched graph (left).

 © 2009 The American Physical Society

and Peierls on trees. Secondly, our model can be seen as a constraint satisfaction problem (CSP) defined on a random graph, where the constraint on each node is that the position within the cube of the sphere on that node be such that it does not overlap with any of the other z interacting spheres (that are linked on the graph). This model bridges the gap between the field of random discrete CSP such as the coloring problem [10,11] and disordered hard-sphere packings [8]. Our approach thus provides an original way to attack packing problems within mean-field theory. In this Letter, we take the first steps in this direction by studying numerically the model in $d = 2$ and restrict ourselves to the question of determining the differences between the Jamming and the glass transition.

Glassy behavior.—The low pressure or low density "liquid" state can be discussed easily within the cavity method. It just corresponds to considering the model on a tree in the usual Bethe-Peierls way and ignoring long-range correlations. A straightforward computation shows that the entropy of the liquid state on a random graph of connectivity z is $S_{\text{liquid}} = z \log(1 - \pi D^2)/2$, where D is the diameter of the spheres. Using a pressure $-P$ conjugated to the sphere "volume" [8] $V = D^2$, this yields the equation of state for the liquid $P = (z\pi/2)(1 - \pi D^2)^{-1}$. However, this equation is inconsistent at large pressures: indeed for $P = \infty$, it yields a limiting value independent of the connectivity z, which is unphysical, and where each sphere is in contact with all its neighbors; this requires not only the number of contacts to be much larger than the isostatic value, but also the presence of a 2 coloring of the graph [8] and thus violates rigorous results in graph theory: this proves that a phase transition must occur at a finite pressure. It is indeed possible to prove within the cavity method [12] that the liquid phase is unstable towards a glass phase at some finite pressure, and ongoing analytic work in this direction shows that the system has a glass phase [12] of the Random First Order kind for z sufficiently large, as usual with frustrated models on such structures [9–14]. This is illustrated on Fig. 2 in a system with a slight polydispersity [15] (in which case one should compute the averaged $S_{\text{liquid}} = z\overline{\log[1 - \pi(R_1 + R_2)^2]}/2$ over the distribution of radii $P(R)$): a clear signal of glass transition with its compression rate dependence is observed.

Jamming.—We now turn to jammed configurations obtained following the procedure of [7]: starting from small particles, we "inflate" them infinitesimally and adjust their positions to eliminate any (infinitesimal) overlap, until a jammed state is obtained. At very large pressure, particles are found to be either locally blocked by their neighbors (in which case they have at least three contacts), or are "rattlers" that can be displaced without moving the others [16]. The locally blocked particles have a subset that cannot be displaced even with collective rearrangements–except global translations. For our polydisperse system, this subset turns out not to have redundant contacts, and hence constitutes an *isostatic core* (see left panel of Fig. 3). We

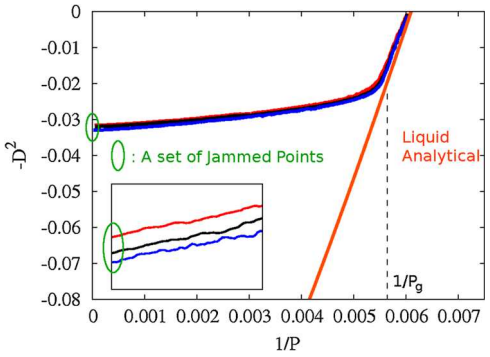


FIG. 2 (color online). Volume versus inverse pressure for a system of $N = 4000$ particles with $z = 100$ and 9% polydispersity. The choice of variables for the axes is to stress the analogy with the more usual energy-temperature annealing plots. The annealing curves follow the liquid analytical solution at low pressures, but break away at the glass transition pressure P_g, which is clearly visible.

find many states with slightly different densities, all of which are isostatic and have indiscernible properties.

The jammed configurations have a spectrum of modes that is strikingly similar to those found in the finite-dimensional system [6,17,18]. In Fig. 3, we show the vibration modes obtained by considering a soft potential and a small superposition of particles that follows from inflating the particles slightly beyond the jammed configuration, as in [17]. A second, perhaps more satisfactory way to study the vibrations of a hard-sphere ensemble is to consider the very high pressure dynamics of hard particles around a jammed state, and computing the displacement correlations $\langle A_{ij} \rangle$ with $A_{ij} = x_i(t)x_j(t) - \langle x_i \rangle \langle x_j \rangle$ where $\langle \bullet \rangle$ denotes average over a time that is long yet insufficient for escaping the vicinity of the jammed configuration. The displacements fall into two classes: the many-particle vibrations that scale as P^{-1}, and the rattlers that do not, because the cages are roughly independent of the pressure. The role of the frequencies in a potential is played by the eigenvalues of $P^{-1}A^{-1/2}$. The spectrum of these eigenvalues is shown in Fig. 3: at infinite pressure, there is a proliferation of soft modes, but as the volume fraction φ is lowered, and the pressure becomes finite, the system interacts, due to collisions and rattling, with more particles than what is imposed by the isostaticity condition, and the isostaticity-related soft modes start disappearing. Again, this is in perfect agreement with the usual systems [6].

Jamming versus glass.—Having discussed the isostatic packings with the standard J-point phenomenology [6,7,17,19], as well as the mean-field glassy nature of our model, we can now distinguish the "Jammed" and the "Glass" features as follows (Fig. 4). There is a liquid equilibrium line, which terminates at the equilibrium glass transition pressure P_K. Below P_K, the Gibbs measure is dominated by a few of the deepest glassy states [3]. There are also metastable ones (indicated by the horizontal lines), which are stable (only) within the mean-field picture. As in

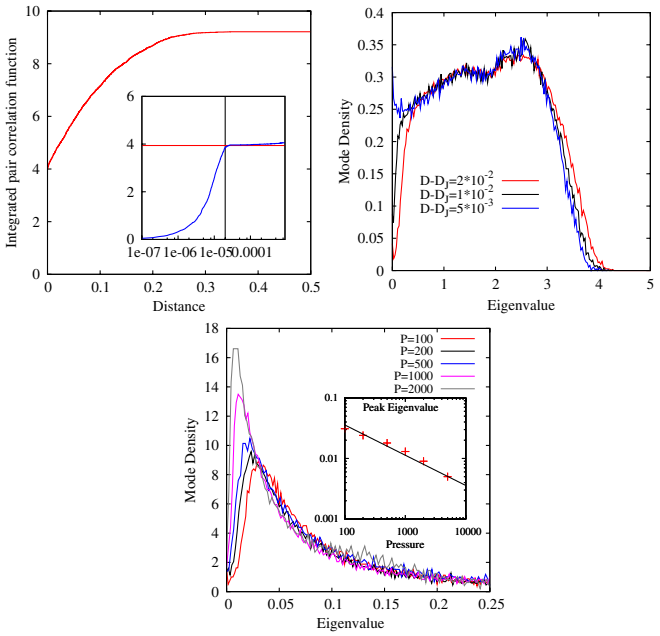


FIG. 3 (color online). *Left:* Integrated pair correlation function restricted to the collectively jammed core. The average number of neighbors is four, as one expects from an isostatic system in two dimensions. The inset shows a zoom in the small distance region, the horizontal line is the isostaticity condition, while the vertical line is the gradient descent step used to jam the system. *Right:* Vibration modes with small overlaps (here noted $D - D_J$, difference between actual diameter of the particles and diameter particles should have to be at jamming). The resulting spectrum is almost identical to that of a particle system (cf. Fig. 1 of Ref. [17]). *Bottom:* Hard particles: vibration modes of the isostatic core, rescaled with the pressure. In the inset, gap in the spectrum versus pressure scales as $P^{-1/2}$. The curves are virtually identical to those of a finite-dimensional system, as obtained by Brito and Wyart [6]. These curves correspond to a configuration with $N = 1000$ and $z = 13$.

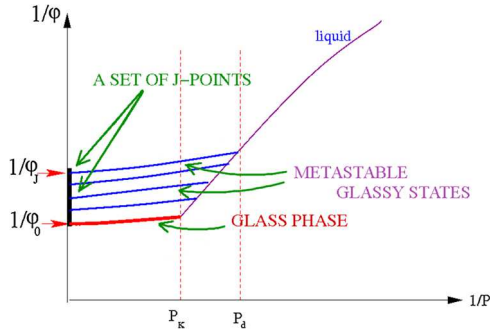


FIG. 4 (color online). A sketch of the density(φ)-pressure (P) plane in RFO models (see, e.g., [2,8,14]). Dynamic and static transition pressures are P_d and P_K. The glass phase and the "jamming line" ($P = \infty$, $\varphi_0 < \varphi < \varphi_J$) are clearly distinct. The isostaticity-related quantity χ_{EA} is finite within a state if P is finite (except perhaps for a small effect of acoustic modes in $d = 2$). In particular, it is finite within the ideal glass state, while it is infinite on the jamming line. Everywhere in the trapezoidal region delimited by the equilibrium line $0 < P < P_d$, the threshold level, and the jamming line the activation time diverges (at times exponential in N), and with it the four-point function χ_4. In finite dimensions, χ_4 would only diverge strictly at the jamming line (at finite times) and close to the glass line (at times comparable to the activation time).

any system with a dynamic transition, any compression process ending at infinite pressure leads the system into a metastable state. The "jamming line" $\{P = \infty, \varphi_0 < \varphi < \varphi_J\}$ is the set of such (out of equilibrium) blocked configurations. The slower the compression, the denser the target state is, and one needs an infinitely slow process to reach φ_0. In particular, we denote the J point φ_J as the result of the fastest compression starting from a random configuration [7], which we expect to be different from the deepest level φ_0—just as a quench to zero temperature does not terminate in the ground state of any complex system. In a finite-dimensional system, only two lines in the phase diagram are stable, apart from the liquid state: the jamming line (at infinite pressure) and the equilibrium glass phase—if it exists at all. Their only common point is $(\varphi_0, P = \infty)$.

A measure of the criticality of a state is the staggered displacement $\langle \sum_i \vec{\xi}_i \vec{x}_i \rangle / h$ produced by random forces $\vec{f}_i = h\vec{\xi}_i$, with $\vec{\xi}_i$ random unit vectors. This corresponds, in the spin-glass literature, to the quantity $(1 - q_{EA})/T$. It is proportional to $\chi_{EA} = P^2 \sum_i [\langle x_i^2(t) \rangle - \langle x_i \rangle^2] = P^2 \mathrm{Tr}(\langle A \rangle)$. If ω are the eigenvalues of $P^{-1}A^{-1/2}$ and $Q(\omega)$ the density of modes, then $\chi_{EA} \sim \int d\omega Q(\omega)/\omega^2$. Because of the soft modes [6], this quantity diverges on approaching the jamming line when normalized this way, see inset of Fig. 3. A perhaps more standard measure is the function $\chi_4(t, t') = \sum_{ij} A_{ij}(t) A_{ij}(t')$. It has a maximum which diverges as the system approaches *either* the jamming points (because of the soft modes) or the equilibrium glass line, because of the divergence of activation time (i.e., the time needed to overcome a free-energy barrier).

Thinking in terms of *landscape* [8], the picture that emerges is one of a system with many glassy states, separated by high and wide free-energy barriers, as usual in RFO models. Fragility and soft modes are a property of the (infinite pressure) jammed configurations *within* each of these states, but states are not marginal in the coarse-grained view obtained as soon as temperature is nonzero and the pressure finite (at least in all but the more superficial "threshold" levels). This separation between large valleys with critical bottom is consistent with the fact that systems of frictionless particles at zero temperature are at the same time fragile (even slight shear stresses make them creep some amount) while still capable of resisting a shear stress proportional to the pressure without flowing continuously (they have *internal friction* [20].)

Jamming a crystal.—To unambiguously demonstrate that a large stable state with an internal "fragile" structure is possible in finite dimensions, and that the Jamming point is of different nature than that of the glass transition, let us finally consider an ordinary fcc crystal of spherical particles with very small (.003%) polydispersity. The crystal-

line order is hardly affected (see Fig. 5), and polydispersity becomes irrelevant at finite pressures P. However, at $P = \infty$, the system is isostatic and has a spectrum of soft modes even richer than that of an amorphous packing. In an amorphous solid, each one of the many equilibrium glass states plays a similar role to the one of the crystal state above, their very high pressure jamming properties being juxtaposed with the underlying long-range glass order, already established at finite pressure.

Conclusion.—We confront two different visions of amorphous systems: a glassy solid state with order characterized by a permanent, amorphous modulation of density—not unlike a crystal or a quasicrystal—and a jamming situation brought about by chains of force associated with actual contact between hard particles. These two phenomena may coexist but are distinct. The fact that a mean-field model reproduces both the glass transition and J-point criticality in a separate way suggests that we abandon the idea that the former is some kind of finite-dimensional realization of the latter. The mean-field picture just above the glass transition pressure is one of large basins separated by high barriers, without an excess of truly zero frequency modes except perhaps at the least deep states. The isostaticity-related marginality of the jammed configurations appears only at very large pressures, deep within a basin. This local criticality combined with absence of criticality "in the large" is attested by the paradoxical fact that amorphous matter is fragile to small stresses but may still sustain extensive stresses without flowing, a fact that can be understood easily in the example of the polydisperse crystal. Perhaps the most evident manifestation of the different nature of the jamming ($P = \infty$) and the glass lines is the fact that, although lengths such as associated to four-point function χ_4 diverge in both, the growth is astronomically slower approaching the glass line from the liquid phase, than approaching the jamming line [21].

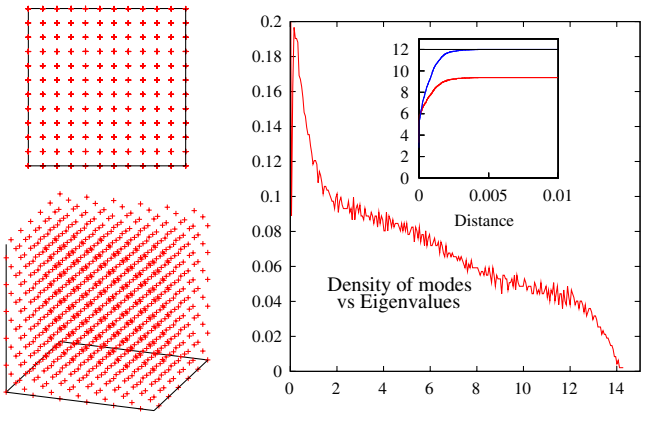


FIG. 5 (color online). *Left:* A jammed configuration in the polydisperse crystal ($N = 864$). The distortion of the crystalline order due to polydispersity is extremely weak. *Right:* Spectrum of normal modes of the polydisperse crystal, obtained in the same way as Fig. 3, central panel. There are many soft modes (to be compared with Fig. 3). In inset: integrated pair correlation function, including and excluding rattlers: the number of contacts of nonrattlers is ≈ 6.

In conclusion, we have introduced a set of new models that can be studied analytically and numerically and that provide nontrivial connections between different fields.

We thank J. N. Roux for useful clarifications and M. Mézard, G. Parisi, M. Tarzia, and F. Zamponi for sharing their results [12].

[1] Throughout this Letter, we consider that particles are thermally agitated so that even when they are not permanently in contact, they interact via collisions. Temperature thus plays a role.
[2] T. R. Kirkpatrick, D. Thirumalai, and P. G. Wolynes, Phys. Rev. A **40**, 1045 (1989); J. P. Bouchaud *et al.*, Physica A (Amsterdam) **226**, 243 (1996).
[3] G. Parisi and F. Zamponi, J. Chem. Phys. **123**, 144501 (2005).
[4] C. F. Moukarzel, Granular Matter **3**, 41 (2001); J. N. Roux, Phys. Rev. E **61**, 6802 (2000).
[5] M. Wyart, S. R. Nagel, and T. A. Witten, Europhys. Lett. **72**, 486 (2005).
[6] C. Brito and M. Wyart, J. Stat. Mech. (2007) L08003; Europhys. Lett. **76**, 149 (2006).
[7] C. S. O'Hern *et al.*, Phys. Rev. E **68**, 011306 (2003).
[8] F. Krzakala and J. Kurchan, Phys. Rev. E **76**, 021122 (2007).
[9] M. Mézard and G. Parisi, Eur. Phys. J. B **20**, 217 (2001).
[10] R. Mulet *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89**, 268701 (2002).
[11] L. Zdeborova and F. Krzakala, Phys. Rev. E **76**, 031131 (2007); G. Semerjian, J. Stat. Phys. **130**, 251 (2008).
[12] M. Mézard *et al.* (to be published).
[13] G. Biroli and M. Mézard, Phys. Rev. Lett. **88**, 025501 (2001); M. Pica Ciamarra *et al.*, Phys. Rev. E **67**, 057105 (2003).
[14] F. Krzakala, M. Tarzia, and L. Zdeborová, Phys. Rev. Lett. **101**, 165702 (2008).
[15] In the monodisperse case, particles arrange themselves in a discrete set of positions corresponding to a solution of the "coloring problem" of the graph, with particles in a same position corresponding to equally colored nodes.
[16] This is the inspiration for the solvable k-core percolation model in: J. M. Schwarz, A. J. Liu, and L. Q. Chayes Europhys. Lett. **73**, 560 (2006). See also C. D. Modes and R. D. Kamien, Phys. Rev. E **77**, 041125 (2008). In discrete RFO models such as [14], these are the frozen variables of [11].
[17] L. E Silbert, A. J. Liu, and S. R. Nagel, Phys. Rev. Lett. **95**, 098301 (2005); M. Wyart *et al.*, Phys. Rev. E **72**, 051306 (2005).
[18] E. Somfai *et al.*, Phys. Rev. E **75**, 020301 (2007); Z. Zeravcic, W. Van Saarloos, and D. Nelson, arXiv:0802.3440.
[19] F. Leonforte *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 224206 (2005).
[20] G. Combe and J. N. Roux, Phys. Rev. Lett. **85**, 3628 (2000); P. E. Peyneau and J. N. Roux, Phys. Rev. E **78**, 011307 (2008).
[21] F. Lechenault *et al.*, Europhys. Lett. **83**, 46003 (2008).

View Online

Density of states of colloidal glasses and supercooled liquids†

Antina Ghosh,‡[a] Romain Mari,‡[b] Vijayakumar Chikkadi,[a] Peter Schall,[a] Jorge Kurchan[b] and Daniel Bonn[ac]

Received 16th April 2010, Accepted 27th May 2010
First published as an Advance Article on the web 7th June 2010
DOI: 10.1039/c0sm00265h

The glass transition is perhaps the greatest unsolved problem in condensed matter physics: the main question is how to reconcile the liquid-like structure with solid-like mechanical properties. In solids, structure and mechanics are related directly through the vibrational density of states of the material. Here, we obtain for the first time the density of states of colloidal glasses and supercooled liquids from a normal-mode analysis of particle displacements measured using confocal microscopy. We find that the spectrum of the (non-linear) vibrations has many 'soft', low-frequency modes, more abundant and very different in nature from the usual acoustic vibrations of ordinary solids. This results in an anomalous low-frequency peak in the density of states which approaches zero frequency as one goes deeper into the glass. The observed soft modes are due to collective 'swirling' particle motions, that extend over surprisingly long length scales.

Published on 07 June 2010 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C0SM00265H
Downloaded by Universite Pierre et Marie Curie on 20 May 2011

I. Introduction

Soft matter systems have in common a large response to relatively small applied stresses. The precise nature of this response is, however, still largely unknown. The softness of the response is most evident in the shear modulus: for instance for wet or partially saturated granular materials, it has been established[1–3] that typical shear elastic moduli G can be as low as 10–100 Pa, whereas 'hard' solids have moduli that are typically tens or hundreds of GPa. This implies the existence of very slowly propagating sound modes, with a sound velocity that is on the order of $c_s \approx \sqrt{(G/\rho)} \approx 0.1$ m s^{-1}, which should be compared to typical sound velocities in solids which are several thousands of m/s[4]. This thus implies that very 'floppy' or 'soft' modes exist in (wet) granular media. From the theoretical side, it has even been proposed that the existence of such floppy modes are the most prominent characteristic of granular systems,[6] and are responsible for the highly non-linear response to mechanical and acoustical probing, and the peculiarities of sound propagation in these materials.

The 'floppiness' of granular media can relatively easily be understood. The microscopic structure or organization of sand is due to the fact that the sand grains have been deposited, and have rolled over each other until they stopped moving. The easiest assumption is that the grains stop moving when all the grains just have the number of neighbors that are needed to block the ensemble of grains. In this case the sand packing is said to be isostatic. Since isostatic configurations may be realized in many ways, it is intuitively easy to understand that this packing is extremely fragile: any small perturbation may lead to large-scale rearrangements, and the response is therefore highly non-linear.[7]

Along similar lines of reasoning, it has been argued[5] that due to the existence of such soft modes, the density of vibrational modes (DOS) for sound waves in granular systems does NOT go to zero for low frequencies as it does for a normal solid.[4] Instead, a broad band of floppy modes emerges that show a constant, frequency-independent DOS, in stark contrast to well-known phonon modes in solids. Furthermore, the DOS is shown to depend sensitively on details of the particle–particle interactions: only for perfectly isostatic ones does the DOS go to a constant: this is automatic for hard particles at infinite pressure, but not for soft potentials, where a packing becomes hyperstatic if compressed beyond the isostatic packing. If attractive interactions exist, or if the particles are made 'softer', floppy modes still exist, but do not persist to zero frequency. All this demonstrates that the low-frequency mechanical and acoustical response of an experimental system is still not completely known *a priori*, and we propose here to investigate experimentally the low-frequency 'floppy' sound modes. This may even have far-reaching implications beyond the behavior of granular systems, as the existence of a finite and small shear modulus is a possible definition for 'soft matter' systems in general.

We focus here on systems that are to a first approximation hard, and are similar to the granular systems discussed above. The size of the particles is colloidal, so that thermal motion agitates the particles. Such hard-sphere colloidal systems are known to undergo a glass transition,[8] and the question we want to answer here is whether useful information about the glassy state can be obtained from the density of states. The DOS of disordered or glassy systems has recently been the subject of renewed discussion in the light of the existence of the floppy modes.[5,9–11] The issue here is that glasses also have an excess of low-energy modes. Glasses behave as elastic solids at sufficiently long wavelengths and low frequencies, and show the canonical T^3 Debye scaling of the specific heat at low enough temperatures as well. However, a strong enhancement of the DOS of low frequency modes would show that glasses also exhibit an excess

[a]*Van der Waals-Zeeman Institute, Universiteit van Amsterdam, Valckenierstraat 67, 1018 XE Amsterdam, The Netherlands*
[b]*PMMH, ESPCI, CNRS UMR 7636, 10 rue Vauquelin, Paris, France 75005*
[c]*LPS de l'ENS, CNRS UMR 8550, 24 Rue Lhomond Paris, France 75005*
† This paper is part of a *Soft Matter* themed issue on Granular and jammed materials. Guest editors: Andrea Liu and Sidney Nagel.
‡ Both authors contributed equally to this paper.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2010

View Online

Published on 07 June 2010 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C0SM00265H
Downloaded by Universite Pierre et Marie Curie on 20 May 2011

of low-frequency vibrational modes. An analogy between glassy and granular systems proposed recently[5] suggests that the excess modes of glasses are similar in nature to the floppy modes discussed above for granular systems. In this case they would, in both cases, simply be the manifestation of the enhancement of the number of low-frequency modes in weakly constrained systems in a more general sense.

Here, we obtain the density of states of colloidal glasses and supercooled liquids from a normal-mode analysis of particle displacements measured using confocal microscopy. We consider colloidal hard spheres that are subject to thermal agitation, allowing us to study the (non-linear) vibrational motion at different random dense packing configurations close to the glass transition. In stark contrast to well-known phonon modes in solids, which have been observed in previous studies[12–15] a broad band of floppy modes emerges in the vibrational density of states (DOS), with a gap at low frequencies that disappears as the pressure becomes infinite. The vibrational spectrum thus has many soft low-frequency modes,[5] more abundant and very different in nature from the usual acoustic vibrations of ordinary solids. Although there is no *a priori* reason why the particle motion should be harmonic in our system, the precision 'vibrational' is important because it distinguishes the DOS measured here from for instance the electronic density of states. The soft modes of vibration result in an anomalous low frequency peak in the density of states which approaches zero frequency as one goes deeper into the glass phase. The observed soft modes correspond to the collective swirling particle motions that extend over surprisingly long length scales. The 'excess' of modes is relative to that of the solid (colloidal crystal), for which a Debye scaling is anticipated ($D(\omega) \propto \omega^2$ in $d = 3$). The observation of a peak at the very low frequencies we are investigating is thus a signature of the existence of very slow modes.

In addition, we present simulations of a hard-sphere system similar to that investigated in the experiments. These allow us to complement the experiments so that a complete picture of the 'soft modes' is obtained. Notably in the experiments we look at a two-dimensional slice through a three-dimensional system and it is unclear whether the observed soft modes have the same characteristics in 3d: a simulation is used to investigate this question. In addition, the effect of experimental noise on the measurements is investigated both numerically and theoretically.

II. Experimental

A. Experimental

We study the colloidal hard sphere systems by following the thermal Brownian motion of the particles using a confocal microscope. We use poly-methylmethacrylate (PMMA) particles, of diameter, $\sigma = 1.3$ μm, which are dyed with rhodamine and are sterically stabilised to prevent aggregation. There is a polydispersity of about 5% in the particle size to prevent crystallization in the system. We use a mixture of cyclohexylbromide and decalin as our solvent, to match the density and index of refraction of the particles. We added the organic salt tetrabutylammonium bromide (TBAB) to screen possible electrostatic forces. The volume fractions are estimated from centrifugation of the samples and assuming the sediment is at the random close packing density. Two-dimensional images were acquired in a field of view of 100 μm × 100 μm. The time interval between each image frame is 0.05 s, which is approximately $1/10^{th}$ of the Brownian timescale τ_B, $\tau_B = \eta d^3/k_B T \approx 0.75$ s, where η is the solvent viscosity of the suspension. Fig. 2 shows a few typical particle trajectories, from which it is clear that we obtain the DOS before large-scale rearrangements happen. Our samples were prepared days before doing the actual measurements. We have not seen any aging effects; these are usually very small if the samples are correctly density matched. There is a finite resolution[21] in the determination of a particle position in our measurements, which can be found by tracking the positions of the particles glued onto a cover slide. This process can be repeated over a number of snapshots. The standard deviation of the distribution of these position coordinates then gives a measure of the precision, which is about 28 nm in the present measurements.

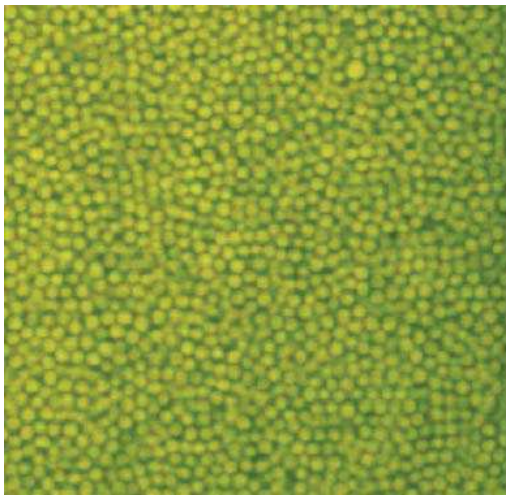


Fig. 1 A two dimensional image of the colloidal suspension at a volume fraction 0.60 acquired by confocal microscopy. The field of view is 100 × 100 μm.

Hard-sphere colloidal systems exhibit a glass transition at which the dynamics becomes very slow around a volume fraction of $\phi_{glass} = 0.58$: lower volume fractions constitute a super-cooled liquid, and higher ones are glassy.[8] The constituents and preparation procedure leads to particles that are indistinguishable from hard spheres. To verify this, we have notably measured the crystallization density, which is the most sensitive measure for deviations from hard-sphere behavior, and found it to agree to within a fraction of a percent to that of true hard spheres. Following around 2000 particles of radius $1.3\mu m$ in real time using a fast confocal microscope allows us to reconstruct all particle trajectories (Fig. 1).

B. Results

The mean square displacement per particle $< (\delta r)^2 >$ as a function of time shows a plateau (on a log-linear scale) indicating that in our experimental time-window, each particle moves in a 'cage' constituted by its neighboring particles. Clearly, measurement times have to be long enough for soft modes to be visible, but

View Online

Downloaded by Universite Pierre et Marie Curie on 20 May 2011
Published on 07 June 2010 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C0SM00265H

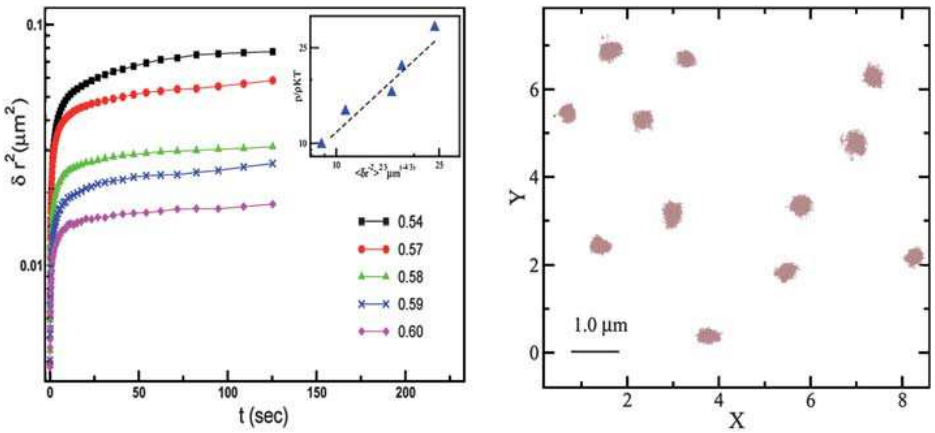


Fig. 2 Left: Mean square displacement *versus* time at different volume fractions $\phi = 0.54, 0.57, 0.58, 0.59, 0.60$. The inset shows the pressure plotted as a function of the plateau value of the mean-square displacement to the power(−2/3). Right: Randomly selected trajectory of a few particles. The particles are mostly moving around their local equilibrium position within the present experimental time window.

short enough so that we are sure that we are staying within a local free-energy minimum. The value of the plateau in the mean-squared displacement, as Brito and Wyart[10] showed, is dominated by the soft modes themselves. Therefore, the very existence of the plateau shows that there is a range of time scales for which local equilibrium is reached. The plateau value decreases with increasing volume fraction of the suspension, because the particle motion is more restricted (Fig. 2). If soft modes are present, recent theory[11,10] suggests that the plateau value of the mean-squared displacement should scale with pressure as $p^{-3/2}$. This explicit prediction can be tested directly in our experiments by plotting the value of the plateau in the mean square displacement curve *vs.* the pressure; the latter can be computed from the volume fraction using an empirical equation of state for the colloidal hard spheres, for example,[16] $p = -(k_BT/v)\phi^2\frac{d}{d\phi}ln[((\phi_{max}/\phi)^{(1/3)} - 1)^3]$, with v the volume per particle. Fitting the data, it is clear that they are indeed compatible with an exponent −3/2 (Fig. 2). If we admit that the system is in equilibrium during the time-interval associated with the plateau, then the values of the squared-displacements are the same whether the dynamics is damped or purely ballistic, since the probability distribution is locally equilibrium (Gibbs–Boltzmann) in both cases.

To obtain the density of states (DOS), we can compute the normal modes of the 'vibrations' in the cages from the displacement correlations: denoting $u_a(t)$ the components of the particle displacements from the average position along the confocal plane $u_{2i}(t) = (x_i(t) - \langle x_i \rangle)$, $u_{2i+1}(t) = (y_i(t) - \langle y_i \rangle)$. We obtain the displacement correlation[17,19,20] matrix (of dimension twice the number of observed particles) as,

$$A_{ab} = \langle u_a(t)u_b(t) \rangle \quad (1)$$

where $\langle \bullet \rangle$ denotes average over the time of the whole period of measurement, which is about 175 s. Diagonalizing A_{ab} we obtain the normal modes, and the corresponding eigenvalues λ_a. We express the results in terms of the relevant quantities,

$$\omega_a = \sqrt{1/\lambda_a} \quad (2)$$

which are the frequencies the system would have if it was harmonic and undamped. *Note that this is not an assumption we make, but just a choice of variables for the presentation of the DOS.*

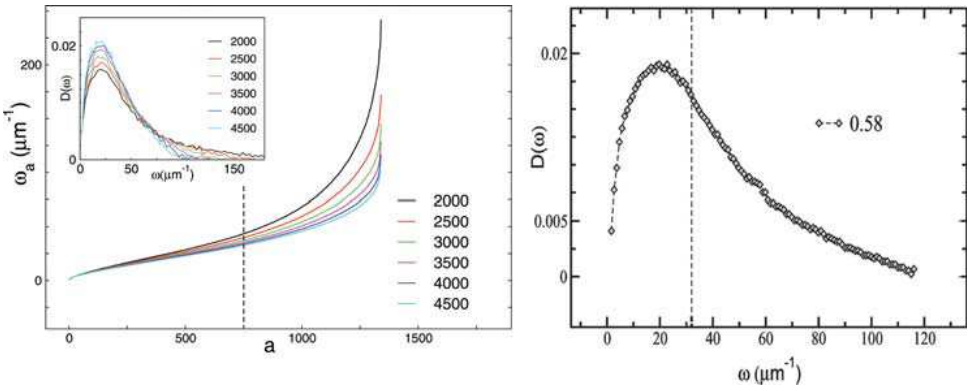


Fig. 3 Test of Convergence: Frequencies ω_a from the correlation matrix plotted against index a for a system with 700 particles with different total numbers of frames to average over. The very low frequency part converges for nearly all averaging time. Part of the spectrum on the higher frequency side slowly converges as more number of averaging frames *e.g.* 3500, 4000, 4500 are used. The frequencies below the dashed line as shown in the figure would remain unaffected by noise. Right: This shows the density of states at a volume fraction $\phi = 0.58$.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2010

View Online

Published on 07 June 2010 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C0SM00265H
Downloaded by Universite Pierre et Marie Curie on 20 May 2011

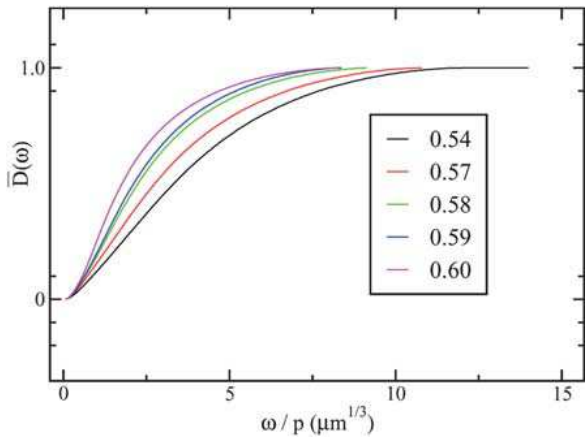


Fig. 4 Cumulative density of states obtained for different volume fractions around the glass transition.

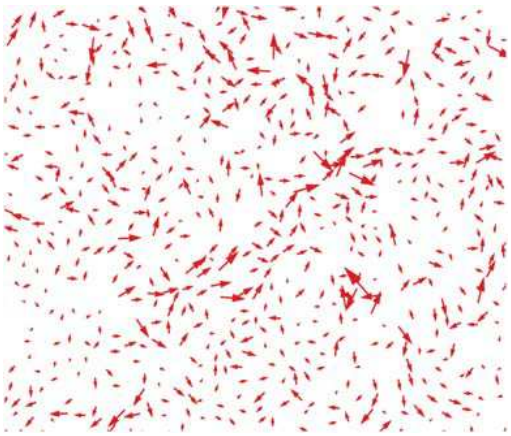


Fig. 5 Low-frequency eigenmodes for a volume fraction 0.60. The frequency corresponds to the lowest one in Fig. 6. A collective 'swirling' motion is clearly visible.

Let us now turn to the experimental DOS. Fig. 3 shows the DOS. Indeed, a broad band of floppy, low-frequency modes emerges at the glass transition volume fraction.

To be able to compare different volume fractions, we do two different things. First, because at high frequencies experimental noise becomes important, we plot the cumulative density of states rather than the direct one. Second, because 'hard' modes are expected to have eigenvalues proportional to the pressure, we scale out this trivial effect by plotting the DOS in terms of ω/p. Thus, this trivial factor has been scaled out in Fig. 4, and it is only in this representation that the gap is observed to close. The rescaling and the relation between 'soft' and 'molecular' glasses in terms of the soft modes was reviewed recently by Brito and Wyart.[18]

Fig. 4 shows the rescaled density of states. It clearly shows that more soft modes develop when we go deeper into the glass, in agreement with theoretical expectations for hard sphere systems.[10,17]

C. Nature of the excess modes

What do the soft modes look like? The two dimensional eigenvector plot corresponding to single soft modes shows the emergence of rather large vortex-like structures for low frequencies (Fig. 5). To the contrary, for higher eigenvalues the eigenvector field looks random. To quantify the orientational order in the low-frequency eigenvector field, we calculated the orientational correlation function defined as the scalar product $(\vec{v}_i \cdot \vec{v}_j)$, where $\vec{v}_i$ and $\vec{v}_j$ are the two-dimensional eigenvector components corresponding to the i^{th} and j^{th} particle for a single eigenmode. The result for eigenmodes in the different parts of the spectrum are shown in Fig. 6. Softer modes involve motion correlated over many (tens of) interparticle distances, with the correlation becoming negative at large distances because of the swirling motion. The hardest modes are essentially pairs of particles vibrating with opposite phases. The correlations characterizing soft modes are very weakly dependent on pressure (Fig. 6), suggesting that this correlation length stays finite in the large-pressure limit. However if one looks carefully it is indeed observed that the correlation does become negative for a volume fraction of 0.6, but hardly does so for 0.54, although the difference is small.

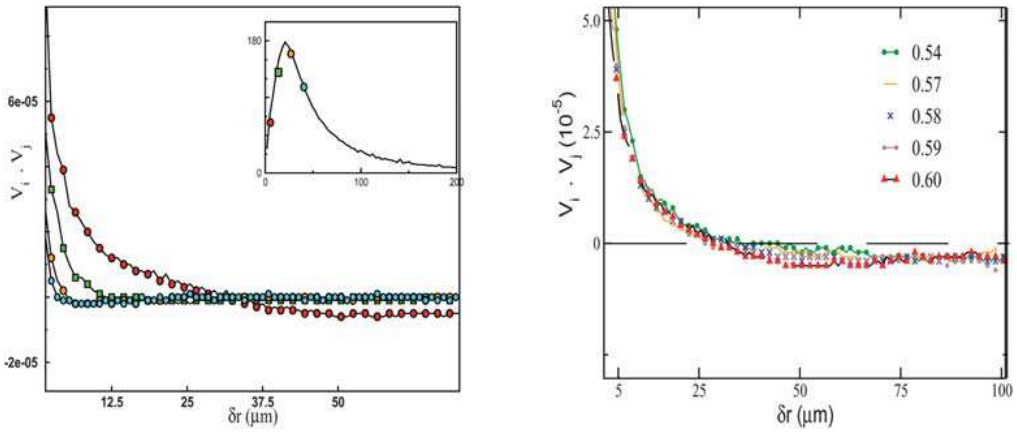


Fig. 6 An analysis of eigenmodes: the correlation function $\vec{v}_i \bullet \vec{v}_j$ of displacements $\vec{v}_i$ in a single mode (cfr Fig. 5), *versus* the distance $\delta r = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ between the particles. The correlations are computed for eigenmodes at different parts of the spectrum as shown in $D(\omega)$ in the inset. The respective frequencies (μm^{-1}) are $\omega = 3.86, 13.81, 25.2, 29.5$. Soft modes have a long correlation tail characterizing the "swirling" motion. The hardest modes are made of pairs of particles moving in anticorrelated manner. Right: "soft" modes corresponding to systems at different packing fractions. The general shape of the modes seems very weakly dependent on the packing fraction. The volume fraction is 0.60.

View Online

Published on 07 June 2010 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C05M00265H
Downloaded by Universite Pierre et Marie Curie on 20 May 2011

III. Theory and simulations

A. Tomography of normal modes

In our experiment we measure the displacements of particles in a small and two-dimensional slice of the real system, and we diagonalise a submatrix of the full correlation matrix. This is not only due to an experimental, but also to a numerical limitation: diagonalizing the full correlation matrix is an impossible task. The problem is not hopeless, because our slice is typical of all others and will give statistically equal results. We now discuss the consequences of this restriction.

Ideally, we should measure the displacement correlation matrix with respect to the mean u_a with $a = 1,\ldots 3N$, diagonalise and obtain thus the eigenvalues λ_a and eigenvectors v_a. Now, our problem is that we are only considering particles within a slice, and of those, we are measuring only the (x, y) displacements. Clearly, we are only considering a small block $\tilde{A}$ of the matrix A: the question is, how much information can we retrieve? For example, the total square displacement is

$$S = \sum_i \left[(x_i - \langle x_i\rangle)^2 + (y_i - \langle y_i\rangle)^2 + (z_i - \langle z_i\rangle)^2\right] \sim \frac{3M}{2} \sum_{i\in\, slice} \left[(x_i - \langle x_i\rangle)^2 + (y_i - \langle y_i\rangle)^2\right] \quad (3)$$

where M is the number of slices, and the factor 3/2 is to compensate for the absence of the z coordinate.

Let us consider now an eigenvector $\tilde{v}$ (with eigenvalue $\tilde{\lambda}$) of the restricted problem. It is *not* an eigenvector of the true complete problem. In fact we can expand it in terms of the true ones of the complete problem v_i as:

$$\tilde{v} = \sum_a c_a\ v_a \qquad with \qquad \sum_a c_a^2 = 1 \quad (4)$$

We can write:

$$\frac{\tilde{v}^\dagger A \tilde{v}}{\tilde{v}^\dagger \tilde{v}} = \tilde{\lambda} = \sum_a c_a^2 \lambda_a \quad (5)$$

It is clear from eqn (5) that the existence of a large eigenvalue $\tilde{\lambda}$ for the restricted problem implies the existence of a large eigenvalue $\lambda_b \geq \tilde{\lambda}$ for the complete problem: *each soft mode of the restricted problem implies the existence of soft modes of the complete one. In particular, a completely soft mode* $\tilde{\omega} = 0$ *in the restricted problem would imply a soft mode* $\omega = 0$ *in the true system.* One can make the argument the other way round, for the matrix $A^{-1/2}$, and conclude that the existence of hard modes of the restricted problem implies the existence of hard modes of the complete problem. Indeed, the hardest and the softest modes of the restricted problem are forced to have large overlaps with hard and soft modes of the total problem, as one can see from eqn (5) and the normalization eqn (4).

Let us now discuss how the closing of a gap *for frictionless particles* would be seen in a tomography. Denote $D(\omega)$ the distribution of ω for the complete matrix,

$$S = \int d\omega\ \frac{D(\omega)}{\omega^2} \quad (6)$$

Following Brito and Wyart,[10,11] the spectrum has a gap frequency ω^* below which there are few modes. One can assume that modes with $\omega > \omega^*$ retain their identity on increasing the pressure, and their frequency scales as $\omega' \sim \omega/P \sim constant$. The integral can then be approximated by $S \sim \frac{D(\omega^*)}{\omega^*}$ and is thus dominated by the gap value ω^*. Physically this means that the typical squared displacement is dominated at high pressures by the fluctuations along the softest modes.

Now consider our *restricted* problem: we have a truncated matrix $\tilde{A}$, a set of its eigenvectors and eigenvalues $\tilde{\lambda}_a$ and a set of frequencies $\tilde{\omega}$ with distribution $\tilde{D}(\tilde{\omega})$. Here too the eigenvalues scale inversely with the pressure, as this relies on the scaling of displacements this way, and it is true within a slice.

Now, the sum to the right of eqn (3) is given by the integral

$$\tilde{S} = \int d\tilde{\omega}\ \frac{\tilde{D}(\tilde{\omega})}{\tilde{\omega}^2} \quad (7)$$

But this integral is proportional to the total one eqn (8), because it involves the mean squared displacement, and hence its dependence with pressure should be the same. If we find that also here, there is a value $\tilde{\omega}^*$ playing the role of cutting the integral, we have to conclude that also this gap $\tilde{\omega}^*$ scales with P with the same way as the true gap ω^*.

In summary, we obtain the quite natural result that the mean squared displacement on a slice is also dominated, for large pressures, by the soft 'modes' of the problem restricted on the slice (which are not, however, true eigenmodes of the complete system!).

In our context with hydrodynamic interactions, friction and Brownian motion, the gap may close with the pressure in a different manner or not at all, but to the extent that soft modes dominate diffusion in the complete problem, the corresponding ones of the restricted problem will dominate on a slice. This is an important point since it allows us to obtain the DOS experimentally.

In addition, remembering that S is nothing but the mean square displacement:

$$\langle(\delta r)^2\rangle = \int_0^\infty d\omega\ \frac{D(\omega)}{\omega^2} \quad (8)$$

This allows us to understand the non-trivial scaling of the mean-square displacement with P (Fig. 2):[10] at finite pressures, $D(\omega)$ is peaked at a value $\omega^*(P)$, below which there are very few modes. $\omega^*(P)$ is a decreasing function of the pressure, and goes to zero as $P \to \infty$. The mean squared displacement is dominated at high pressures by the peak value contribution $\langle(\delta r)^2\rangle \sim \frac{D(\omega^*)}{\omega^*}$:[10] essentially all of the particles' motion is a combination of the soft modes present (*having* $\omega \sim \omega^*(P)$). The motion we observe in our restricted slice is, under those circumstances, strongly dominated by the global soft modes.

B. Numerical simulations

To further investigate the difference between the experimental and the 'true' DOS, we performed numerical simulations on a three-dimensional system of slightly poly-disperse hard spheres.[17] We used a constant pressure Monte Carlo algorithm with periodic cubic boundary conditions. The system is made of $N = 864$ particles, with radii distributed uniformly between

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2010

View Online

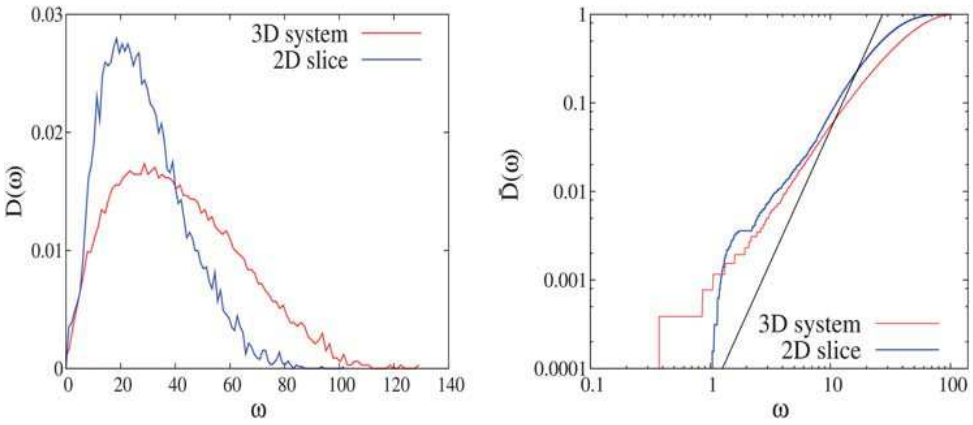


Fig. 7 Left: Comparison between the three and the two-dimensional DOS. The frequencies are given in units of $(2\bar{R})^{-1}$. The spectra are normalized by $\int d\omega D(\omega) = 1$. Right: Cumulative densities of states $\bar{D}(\omega) = \int_0^{\omega} \mathrm{d}\omega' D(\omega')$, in logarithmic scale. The trend of the two-dimensional spectrum is the same as the three-dimensional one at low frequencies. A gap only opens in the very low frequency part. The black line is $\propto \omega^3$, which is the Debye law for a $3D$ crystal.

Downloaded by Universite Pierre et Marie Curie on 20 May 2011
Published on 07 June 2010 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C05M00265H

$0.95\bar{R}$ and $1.05\bar{R}$ (where $\bar{R}$ is the average radius of the spheres), leading to a polydispersity of about 3%.

In order to improve the statistics of the data, we used several realizations of the hard sphere glass. Each of them was generated by initially taking the system in the liquid phase, below the freezing transition density (~0.54), quenching it to a density well above 0.54 (in the simulations shown here: 0.594), and then equilibrating it by doing a sufficient (10^6) number of Monte Carlo sweeps. We checked carefully that on this timescale we are in quasi-equilibrium in a metastable state and that no crystallization occurred during equilibration.

We studied the non-linear vibrational modes of the system *via* the displacement correlation matrix. The matrix was computed along runs of 10^5 MC sweeps from which $M = 5 \times 10^4$ snapshots were used for the time averaging. The length of the simulation ensures that even the softest (hence slowest) modes are explored by the system, while the reliability of the information included in the correlation matrix is provided by the large (compare to the number of modes to be computed) number of snapshots. We checked that the spectrum was not affected by a doubling of these parameters.

In order to mimic the experimental conditions, we computed the vibrational density of states in a two-dimensional slice of the whole system, and in a system where we added noise on the particle positions.

C. Comparison of a 2D slice *vs.* 3D

We select a two-dimensional slice and keep only the positions of the n particles crossing this plane at the initial time of the simulation. We project the particle positions on a two-dimensional slice in a similar manner as the experimental setup. We then build the displacement correlation matrix with is now a $2n \times 2n$ sub-matrix of the $3N \times 3N$ matrix of the whole system, and diagonalize it to get the density of states.

The $2D$ slices were chosen in order to contain as many particles as possible. Nevertheless, the numbers we reach are quite low (around 120 particles in a plane), so we took several planes in each $3D$ system in order to improve statistics.

The comparison between the three and the two-dimensional DOS is shown in Fig. 7. The two-dimensional slice spectrum differs from the three-dimensional one mainly in the high frequency part. The low frequencies seem to have a similar behavior, in both cases quite different from the one of a three-dimensional crystal for which the classical Debye behavior should be observed.

D. The effect of experimental noise

It was pointed out to us by Henkes, Brito and van Saarloos,[23] that the finite resolution of the microscope leads to a significant uncertainty on the high-frequency tail of the calculated DOS. Roughly, the error in the DOS becomes important when the value of the matrix elements of the displacement correlation matrix (corresponding to a displacement squared) becomes on the order of the square of the resolution of the microscope

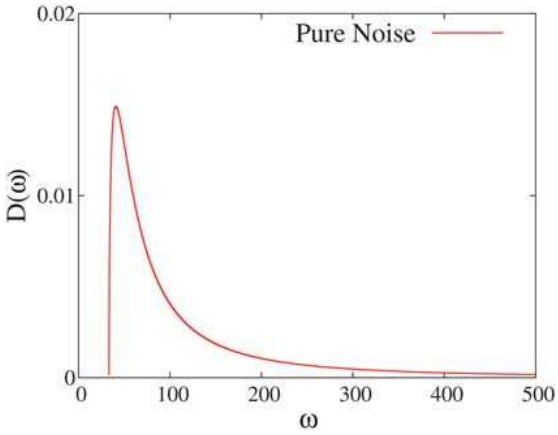


Fig. 8 Density of states obtained with eqn (10) in the case $M = dN$. The spectrum has a gap a low frequency, and a $1/\omega^2$ tail without cutoff at high frequency, which is peculiar to this case.

View Online

(estimated to be ≈ 28 nm). The dashed line in Fig. 3 shows the upper limit of the frequency in the measured DOS beyond which the results for the higher frequencies are not reliable.

In order to evaluate the effect of the noise of measurement of the computed density of states we added, in the simulation, a random noise taking values $\pm 0.005\bar{R}$ on each particle coordinate and each snapshot, so that the overall amplitude of the noise in terms of the particle radius is 0.01; for the experiments, the resolution over the particle size is of the same order (≈ 0.02). Note that the noise is added during data processing, on results of a simulation which is 'noiseless'.

If we add a noise of amplitude Γ, the displacement correlation matrix of the system with noise $A^{(n)}$ can be written like the sum of the true physical correlation matrix A and the correlation matrix J induced by the noise.

One can infer the spectrum of $A^{(n)}$ in the limit of pure noise ($A^{(n)} = J$), at least for a Gaussian noise. The noise on particle i added on the k^{th} snapshot (at time t_k) can be written $\Gamma\delta_i(t_k)$ with $\delta_i(t_k)$ a Gaussian random variable with variance 1. Writing explicitly $A^{(n)}$ in this case leads to (M being the number of snapshots taken to build the correlation matrix):

$$A^{(n)}_{ij} = \frac{\Gamma^2}{M}\sum_{k=1}^{M}\delta_i(t_k)\delta_j(t_k) = K^t K \tag{9}$$

where K is a $dN \times M$ matrix (d being the spatial dimension of the system) with elements $K_{ij} = \Gamma/\sqrt{M}\delta_i(t_j)$. Then the problem is equivalent to finding the spectrum of a random rectangular matrix. This can be done[22] and gives in our case (if $M > dN$):

$$D(\omega) \propto \frac{1}{\omega}\sqrt{2\Gamma^2\left(1+\frac{dN}{M}\right)\frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{\omega^4} - A^4\left(1-\frac{dN}{M}\right)^2} \tag{10}$$

within a bounded range of frequencies $(1+\sqrt{dN/M})^{-1}\Gamma^{-1} < \omega < (1-\sqrt{dN/M})^{-1}\Gamma^{-1}$. Therefore the effect of a big error in the measurement of positions has two important features: there is a gap opening at low frequency, and if the statistics is bad (*i.e.* $M \sim dN$), there is a $1/\omega^2$ tail at high frequency. The latter case is represented in Fig. 8.

Downloaded by Universite Pierre et Marie Curie on 20 May 2011
Published on 07 June 2010 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C0SM00265H

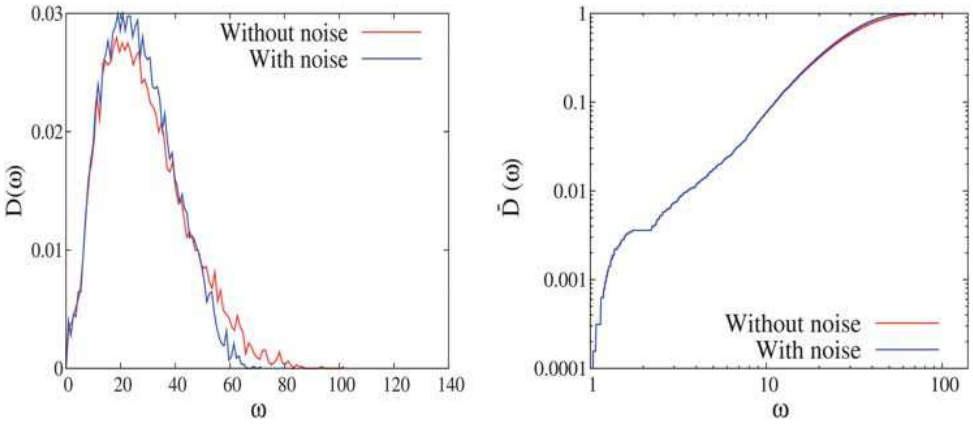


Fig. 9 Left: Densities of states of a $2D$ slice without noise (red curve), and with an added noise of amplitude $0.02\bar{\sigma}$. The frequencies are given in units of $(2\bar{\sigma})^{-1}$. The spectra are normalized by $\int d\omega D(\omega) = 1$. Right: Cumulative densities of states $\bar{D}(\omega) = \int_0^{\omega} d\omega' D(\omega')$, in logarithmic scale. The two spectra are identical up to $\omega = 10$.

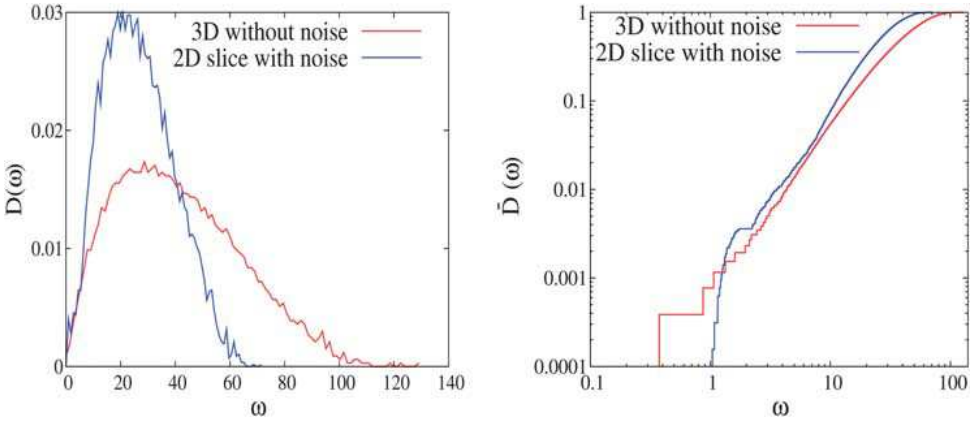


Fig. 10 Left: Densities of states of a $3D$ system without noise (red curve), and of a $2D$ slice with an added noise of amplitude $0.02\bar{\sigma}$. The frequencies are given in units of $(2\bar{\sigma})^{-1}$. The spectra are normalized by $\int d\omega D(\omega) = 1$. Right: Cumulative densities of states $\bar{D}(\omega) = \int_0^{\omega} d\omega' D(\omega')$, in logarithmic scale.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2010

View Online

Published on 07 June 2010 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C05M00265H
Downloaded by Universite Pierre et Marie Curie on 20 May 2011

E. Impact of noise on the calculated DOS

In this case, the only reliable eigenvalues of $D^{(n)}$ are the ones larger than the eigenvalues of J. Then we conclude that we can trust the diagonalization of $A^{(n)}$ up to a frequency:

$$\omega^* \sim \frac{1}{1+\sqrt{\frac{dN}{M}}}\frac{1}{\Gamma} \tag{11}$$

Above this frequency, we expect the noise to increase the apparent mean-square displacement, implying a shift of the DOS towards lower frequencies. We note that eqn (11) implies that there is a limit to the averaging of the noise by the statistics at $\omega^* \sim 1/\Gamma$.

The effect of adding noise to the particle positions is plotted in Fig. 9 for a two-dimensional slice of a 3D system. We observe that the low frequency part of the density of states is unaffected by the noise, while the high-frequencies are shifted down.

We can now compare the density of states obtained on a 2D slice with some noise in the measurement with the density of states obtained on the original 3D system without noise. This is done in Fig. 10. The crucial point is that the spectrum is preserved at low frequency, despite computing it with a partial information.

IV. Conclusion

In conclusion, we have observed excess of low frequency modes in a colloidal hard sphere system around the glass transition.[26] The observed large-scale correlations extend over many particle diameters. The existence of these soft modes had so far only be predicted on the basis of theoretical considerations, our present experimental study shows therefore that they do exist in nature, in what is probably the most studied system in the field of glassy dynamics: hard sphere colloids. It is important to note that the present analysis establishes the presence of the soft modes in glassy colloids and describes their evolution with volume fraction in a qualitative way, but remains limited in precise quantitative predictions due to the presence of noise in DOS as well as the fact that a two dimensional slice has been used of the original 3D system.

These vibrational modes signal the onset of macroscopic elasticity and give a microscopic insight in the collectivity of the particle dynamics near the glass transition. We have argued, with the help of both theory and simulations, that the normal modes of a restricted set of particles gives valuable information on the whole system. This is important since it allows using a well established technique like confocal microscopy to study the global vibrational properties of the system which contains very detailed information on the geometry of the microscopic configurations and the soft modes.

There is in fact in principle at least one other way of accessing the energy levels of a disordered system such as the one considered here. The classical (spatial) Fourier analysis as has been done on (colloidal) crystals (see *e.g.* ref. 12) does not work here, since it uses the periodicity of the lattice. However, one can calculate the (time) Fourier transform of the velocity autocorrelation function in the time domain, to obtain a density of states. If the system were harmonic, undamped and without hydrodynamic interactions, the DOS from both methods would coincide. For the DOS we calculate here, the 'frequency' in fact has the dimension of an inverse length, since it corresponds to the eigenvalues of the displacement correlation matrix. To convert the length into a frequency, one should multiply by $k_BT/(mD)$, with k_BT the thermal energy, and m and D the mass and diffusion coefficient of the colloidal particles. It is this conversion that requires that the system be harmonic, undamped and without hydrodynamic interactions.

This is thus a drawback of the current method. However, in the other method, all spatial information is lost. As an analogy: the DOS calculated from the velocity autocorrelation function is like recording 20 people talking in a room using a single microphone: one can maybe identify the voices (modes) but one cannot say from where in the room they come. Using the normal mode analysis we have eigenvectors of the normal modes that contain the spatial information about the nature of the modes in space, which is the main point of this paper. The price to pay for this is that the combined effects of damping, anharmonicity and hydrodynamic interactions will make that the frequency scale of the normal mode analysis will be somewhat different from the real frequency of the damped anharmonic system. A detailed comparison between the two different ways of calculating the DOS is in progress, but is beyond the scope of the current paper.

The above strategy can be applied directly to much more complex colloidal systems. Following particles for longer times will further allow us to assess the relevance of the low frequency soft modes to long time, activated dynamics near glass transition. There have been lots of investigation of spatial and dynamical heterogeneity in glassy systems. In general, these are mainly characterized geometrically, as in more or less 'mobile' regions.[24] The conclusion of the latter paper is that the relationship between heterogeniety and 'floppy modes' and the boson peak merits further investigation.[24] In our paper, we uncover the existence of floppy modes. An approach related to ours, also leading to a low-frequency (boson) peak is to consider the vibrational spectrum of an ensemble of particles in random positions, see ref. 25. The relation between the soft modes and the boson peak is another interesting question posed by these experiments.

References

1 N. Huang and D. Bonn, *J. Fluid Mech.*, 2007, **590**, 497; A. Fall, F. Bertrand, G. Ovarlez and D. Bonn, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**, 178301.
2 P. Moller and D. Bonn, *Europhys. Lett.*, 2007, **80**, 38002.
3 M. Scheel, R. Seemann, M. Brinkmann, M. Di Michiel, A. Sheppard, B. Breidenbach and S. Herminghaus, *Nature Materials*, 2007, **7**, 189; A. Kudrolli, *Nat. Mater.*, 2008, **7**, 174.
4 C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Wiley, NY, 1953.
5 N. Xu, M. Wyart, A. J. Liu and S. R. Nagel, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 175502.
6 S. Alexander, *Phys. Rep.*, 1998, **296**, 65.
7 G. Combe and J.-N. Roux, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**, 3682.
8 P. Pusey and W. van Megen, *Nature*, 1986, **320**, 340.
9 M. Wyart, S. Nagel and T. Witten, *Europhys. Lett.*, 2005, **72**, 486.
10 C. Brito and M. Wyart, *J. Stat. Mech.: Theory Exp.*, 2007, **2007**, L08003.
11 C. Brito and M. Wyart, arxiv.org/abs/0804.2439.
12 P. Keim, G. Maret, U. Herz and H. H. von Gruenberg, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**, 215504.
13 B. J. Ackerson and N. A. Clark, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1983, **76**, 219.
14 M. Hoppenbrouwers and W. van de Water, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**, 3871.

View Online

15 Z. Cheng, J. Zhu, W. B. Russel and P. M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**, 1460.
16 R. D. Kamien and A. J. Liu, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 155501.
17 R. Mari, F. Krzakala and J. Kurchan, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**, 025701.
18 C. Brito and M. Wyart, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 024504.
19 B. Hess, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, 2000, **62**, 8438.
20 S. A. Harris and C. A. Laughton, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2007, **19**, 076103.
21 V. Prasad, D. Semwogerere and E. R. Weeks, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2007, **19**, 113102.
22 P. Di Francesco, *Nucl. Phys. B*, 2003, **648**, 461.
23 S. Henkes, C. Brito, W. van Saarloos, private communication.
24 C. Donati, J. F. Douglas, W. Kob, S. J. Plimpton, P. H. Poole and S. C. Glotzer, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**, 2338.
25 T. S. Grigera, V. Martin-Mayor and G. Parisi, *Nature*, 2003, **422**, 289; T. S. Grigera, V. Martin-Mayor, G. Parisi, P. Verrocchio arXiv:cond-mat/0110129.
26 A. Ghosh, V. Chikkadi, P. Schall, J. Kurchan and D. Bonn, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, to appear.

Downloaded by Universite Pierre et Marie Curie on 20 May 2011
Published on 07 June 2010 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C05M00265H

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2010

ARTICLE IN PRESS

Physica A ▮ (▮▮▮▮) ▮▮▮–▮▮▮

Contents lists available at ScienceDirect

Physica A

journal homepage: www.elsevier.com/locate/physa

Low-energy modes and Debye behavior in a colloidal crystal

Antina Ghosh [a], Romain Mari [b], V.K. Chikkadi [a], Peter Schall [a], A.C. Maggs [c], Daniel Bonn [a,d,*]

[a] Van der Waals Zeeman Institute, University of Amsterdam, Valckenierstraat 65, 1018 XE Amsterdam, The Netherlands

[b] PMMH UMR7636, CNRS, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005, Paris, France

[c] Physicochimie théorique, Gulliver, CNRS-ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005, Paris, France

[d] LPS de l'ENS, CNRS UMR 8550, 24 Rue Lhomond, 75005 Paris, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 31 January 2011
Received in revised form 8 February 2011
Available online xxxx

Keywords:
Colloids
Phonons or vibrational states in low-dimensional structures and nanoscale materials
Lattice dynamics measurements

ABSTRACT

We study the vibrational spectrum and the low-energy modes of a three-dimensional colloidal crystal using confocal microscopy. This is done in a two-dimensional cut through a three-dimensional crystal. We find that the observed density of states is incompatible with the standard Debye form in either two or three dimensions. These results are confirmed by numerical simulations. We show that an effective theory for the projections of the modes onto the two-dimensional cut describes the experimental and simulation data in a satisfactory way.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Colloidal particles dispersed in a solvent form fluid and solid phases under appropriate conditions [1,2]. The ordered phase is interesting due to the long-range order combined with very soft mechanical properties making thermal fluctuations very important. For the colloidal systems considered here, the shear modulus is only a few Pa, whereas crystalline solids typically have moduli in the GPa range [3,4]. Comparison of the properties of colloidal systems with harder molecular solids is a matter of ongoing research [5–7]. Earlier studies have largely focused on the phonon dispersion behavior measured by means of video microscopy [5] or light scattering [8,9]. However, to our knowledge, there is no experiment that directly verifies the Debye scaling in the measured density of states of the vibrational modes. Even for molecular crystals, this has proven rather hard to measure directly; most neutron scattering experiments have provided some (but not much) data that agree with the expected ω^2 behavior [10]. Perhaps for this reason the temperature dependence of the specific heat is usually taken as the hallmark for the Debye behavior of normal crystalline solids. The question we ask in this paper is how the spectrum measured in a colloidal crystal compares with the predicted Debye behavior in d dimensions, $D(\omega) \sim \omega^{d-1}$.

To study the energy spectrum, we calculate the normal modes of a hard-sphere colloidal crystal from the correlations in particle displacements. The colloidal particles used are small enough to perform small 'vibrations' in response to the thermal excitations of the surroundings. We use confocal microscopy to observe and record these particle motions in a two-dimensional field of view. The eigenvalues of the dynamical matrix and normal modes are then obtained from the spatial correlations [5,11] of the measured displacements. The present experimental results are compared and complemented with a simplified continuum theory as well as Monte Carlo simulations of hard-sphere crystals. The main conclusion is that the spectrum of a slice of a three-dimensional system has a anomalous density of states which varies as $D(\omega) \sim \omega^3$, which contrasts the assumption made in [12] that a two-dimensional (2D) cut should exhibit the expected three-dimensional (3D)

* Corresponding author at: LPS de l'ENS, CNRS UMR 8550, 24 Rue Lhomond, 75005 Paris, France.
E-mail address: daniel.bonn@lps.ens.fr (D. Bonn).

0378-4371/$ – see front matter © 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.physa.2011.02.051

Please cite this article in press as: A. Ghosh, et al., Low-energy modes and Debye behavior in a colloidal crystal, Physica A (2011), doi:10.1016/j.physa.2011.02.051

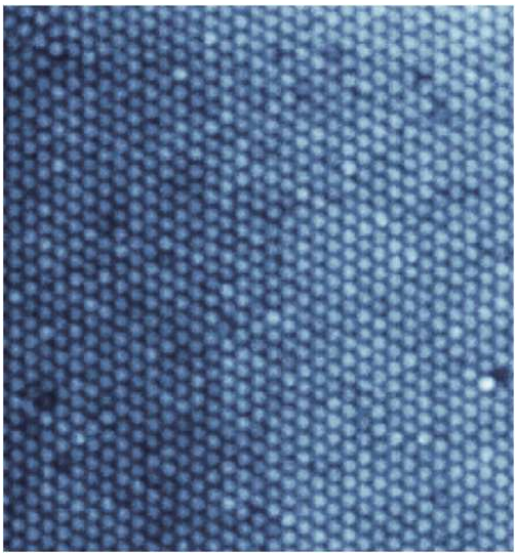


Fig. 1. Snapshot of a two-dimensional section in a field of view of 60 μm × 60 μm with hexagonal symmetry.

Debye behavior. However, our experimental results do agree with the simulations presented below, and can in addition be explained by a simplified continuum theory.

2. Experiments and analysis

2.1. Experiments

Hard-sphere colloidal systems undergo phase changes with the volume fraction ϕ as the control parameter. There is no liquid–gas transition, but fluid–solid coexistence [1,2] is observed from the freezing transition point $\phi_f = 0.494$ until the melting point $\phi_m = 0.545$. A stable crystalline phase exists above 0.545 until the close-packed density at $\phi = 0.74$. The colloids we use are charge-stabilized PMMA (polymethylmethacrylate) particles with a diameter of $a = 1.3$ μm with a very small size polydispersity of about 2%. The particles are dyed with rhodamine and are suspended in a CHB (cyclohexyl bromide)/decalin mixture which closely matches both the density and the index of refraction of the particles. We further add organic salt TBAB (tetrabutylammoniumbromide) to screen any possible residual charges.

The crystal was grown in a sample cell made of parallel plates with a confinement of approximately ∼1 mm along the vertical direction. The volume fraction of the present colloidal crystal is about $\phi \approx 0.57$. Using confocal microscopy, we acquire images at a speed of 25 frames per second of a 2D section of about 60 μm × 60 μm of the larger 3D crystal. The 2D slice was taken at a distance of 25–30 μm away from the coverslip, deep enough to avoid the effects of confinement. The entire crystal is polycrystalline, but we take our data from a region of the crystal that as far as we can see is perfectly crystalline and contains no defects. The particle positions are identified and tracked for a period of about 120 s using standard particle-tracking software; this results in a total of 3000 frames. Fig. 1 shows a typical snapshot of a 2D section of the measured crystal.

2.2. Density of states

We obtain an ensemble of projected particle positions $r_i = \{x_i, y_i\}$ from the above measurements. The displacement components from the mean position for the ith particle are given by

$$u_\mu(i) = r_{\mu i} - \langle r_{\mu i}\rangle, \qquad u_\nu(i) = r_{\nu i} - \langle r_{\nu i}\rangle, \tag{1}$$

where $\mu, \nu = x, y$, and "$\langle\rangle$" indicates an ensemble average. The kth Fourier component of the above displacements is given by

$$u_\mu(k) = \sum_{i=1}^{N} u_\mu(\vec{r_i}) \exp(-j\vec{k}.\vec{r_i}) \tag{2}$$

$$u_\nu(k) = \sum_{i=1}^{N} u_\nu(\vec{r_i}) \exp(-j\vec{k}.\vec{r_i}),\ k = \{k_x, k_y\}.$$

Please cite this article in press as: A. Ghosh, et al., Low-energy modes and Debye behavior in a colloidal crystal, Physica A (2011), doi:10.1016/j.physa.2011.02.051

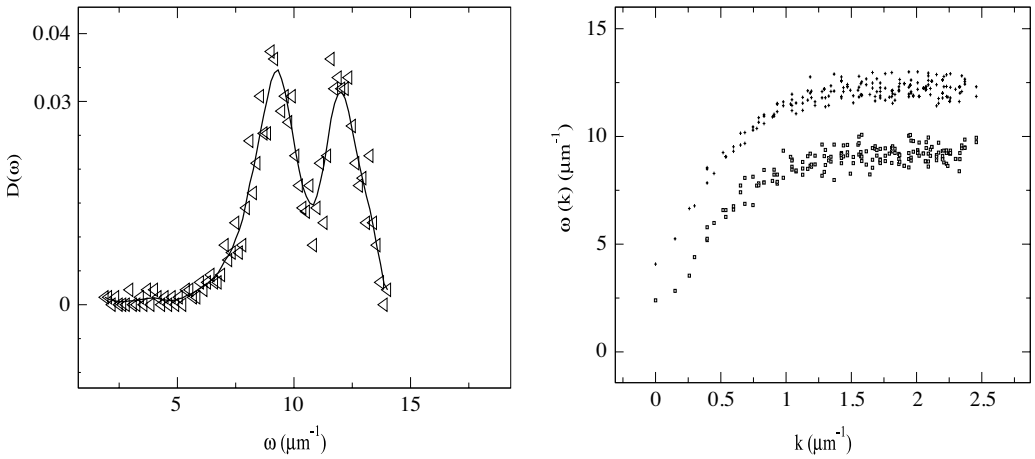


Fig. 2. Left: Density of states as obtained from the correlations, Eq. (4). Right: The dispersion curves of transverse and longitudinal vibrations. The frequencies (vertical axis) near the zone boundary where $d\omega/dk \approx 0$ coincide with the positions of the singularities (peaks) in the density of states on top.

The summation above runs over all the $N = 1386$ colloidal particles present in the system, and the respective k-values are chosen from the first Brillouin zone of the experimental lattice. Now, the potential energy of a harmonic crystal can be written as

$$U = 1/2 \sum_{k} (u^*_\mu(k) K_{\mu\nu}(k) u_\nu(k)), \tag{3}$$

where $K_{\mu\nu}(k)$ [5] is the 2×2 dynamical matrix in Fourier space. From equipartition, each of the above quadratic terms $u^*_\mu(k) K_{\mu\nu}(k) u_\nu(k)/2$ contains an energy of $k_B T/2$. Therefore, we can write

$$K^{-1}_{\mu\nu}(k) = \left\langle u^*_\mu(k) u_\nu(k) \right\rangle / k_B T. \tag{4}$$

In the present study, we take our 2D data and analyze it according to the above scheme. The mode frequencies of the system are related to the eigenvalues λ of the matrix $K^{-1}_{\mu\nu}(k)$ as

$$\omega(k) = \sqrt{1/\lambda(k)}. \tag{5}$$

Now, there are N such 2×2 matrices $(K^{-1}_{\mu\nu})$ corresponding to the N k-values. Separate diagonalization of each of these gives us $2N$ normal mode frequencies. Each of the N branches of frequencies as a function of k then leads to the two dispersion curves shown in Fig. 2. The density of states (DOS) $D(\omega)$ as obtained from these frequencies is shown in the same figure. A two-peak structure is apparent in the DOS. Such peaks are familiar from the theory of lattice dynamics and often signal van Hove singularities [10] occurring due to the vanishing group velocities $\nabla_k \omega$ at certain wave vectors. Indeed, we see that the frequencies where $d\omega/dk \approx 0$ (close the zone boundary) on the dispersion curves coincide with the ones around which peaks appear in the DOS.

One important additional remark is that if we make the reasonable assumption that the system is in local equilibrium, the values of the squared displacements are independent of the dynamics, which may be overdamped or purely ballistic, and even contain hydrodynamic interactions. What depends on the nature of the dynamics is the actual time dependence of the displacements, but not their statistical distribution. Our new method [11,14] directly analyzes the normal modes of the vibrations in the cages from the displacement correlations. If the system were harmonic, undamped, and without hydrodynamic interactions, the DOS obtained from, for example, Fourier transforming the velocity autocorrelation function and our method would coincide. However, in the former method all the spatial information is lost. The strength of the present analysis using confocal measurements lies in directly visualizing the collective modes at low spatial frequencies and therefore gaining information about the nature of such modes. But the price to pay for this is the exclusion of any knowledge of damping, anharmonicity,and hydrodynamic interactions.

2.3. Visualization of modes

The next question we ask is what the low-energy modes of the above system look like. To be able to visualize these modes, we compute the spatial correlation between the particles in real space via the covariance matrix.

This matrix, which has been used recently in studying normal mode properties of colloidal systems [5,13,12,11,14] and granular systems [15], is defined as

$$Q_{\mu\nu}(i,j) = \left\langle u_\mu(i) u_\nu(j) \right\rangle. \tag{6}$$

Please cite this article in press as: A. Ghosh, et al., Low-energy modes and Debye behavior in a colloidal crystal, Physica A (2011), doi:10.1016/j.physa.2011.02.051

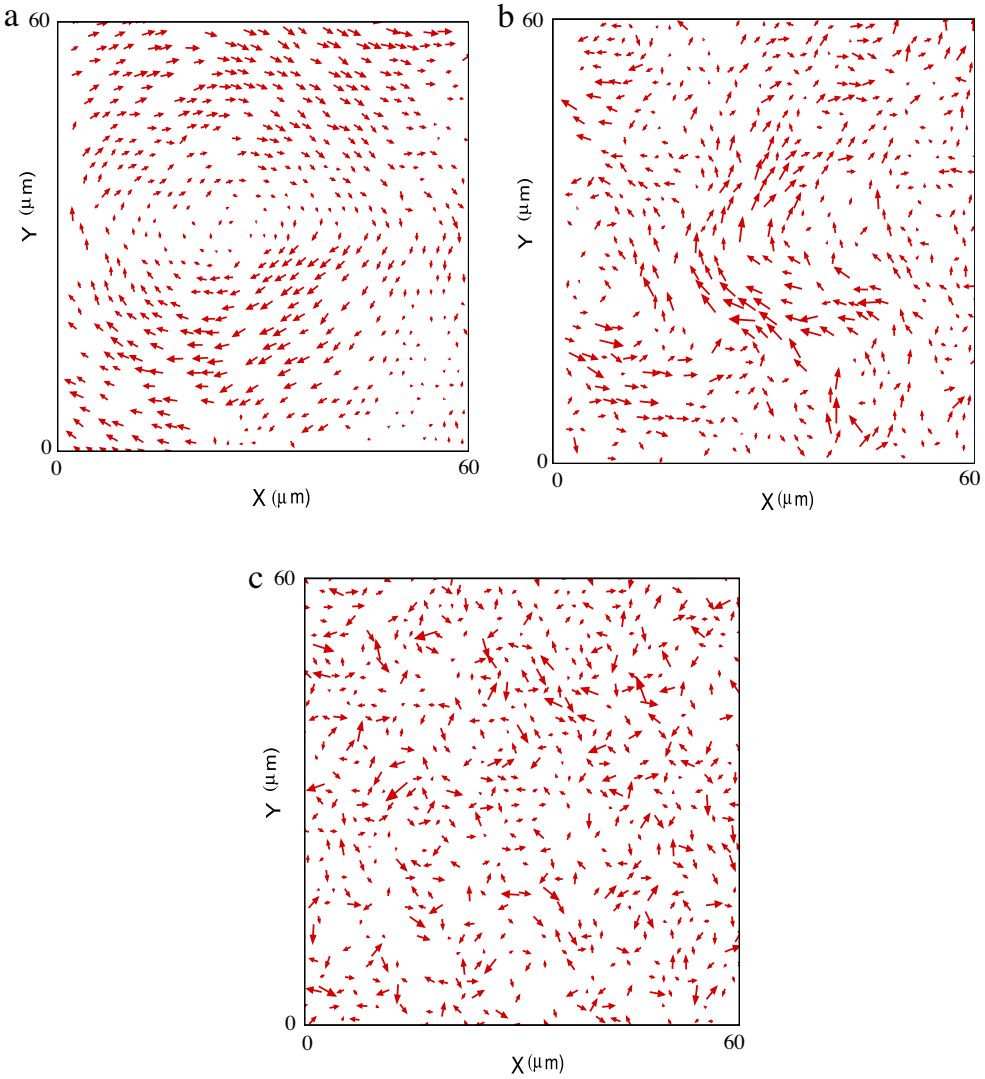


Fig. 3. Tomography of the normal modes shown in a field of view of 60 μm × 60 μm. The pictures correspond to increasing frequencies going from (a) to (b) to (c). The very low-frequency ones show the extended plane-wave nature of the modes. This coherent character is lost and the modes appears to be random as higher frequencies are approached.

This is a $2N \times 2N$-dimensional matrix for N particles. Any eigenvector $\{v_l\}$ of the above matrix represents a normal mode at a single "frequency" $\omega_l = \sqrt{1/\lambda_l}$. In our colloidal system, this allows us to *compute* the normal modes, rather than supposing plane waves, as in Eq. (4). A few examples of the normal modes are shown in Fig. 3. The modes in the low-frequency part of the spectrum show a clearly coherent motion extending over large part of the field of view. For higher frequencies, the modes appears to be rather random in nature.

2.4. Scaling of the low-frequency density of states

Having described the vibrational spectrum of the experimental crystal, we come back to one of the central questions of this paper, which is what happens if one tries to study the matrix (Eq. (4)) using only a subset of the particles of the true 3D system, and in particular if one reconstructs the dynamical matrix from the measurements from a single plane within the sample, as we do. What is the nature of the effective interactions found in the analysis and what is the DOS found in the 2D slice? To answer this we look at how the measured cumulative DOS of the colloidal crystal compares to the expected integrated DOS $N(\omega) = \int D(\omega)\mathrm{d}\omega \sim \omega^3$ in three dimensions. We find that the measured $N(\omega)$ scales approximately as ω^4 rather than ω^3. We fit the integrated DOS to a power law with adjustable exponent, α. Our data best fits to a value close to $\alpha = 3.9 + / - 0.19$, far from the expected value $\alpha = 3$ for a 3D elastic medium and even further from the value $\alpha = 2$ expected in two dimensions. The quoted error is the one-sigma deviation of the Gaussian distribution of the scatter of the data around the fit. A standard error calculation gives that the 99% probability interval is $3.93 + / - 0.416$, excluding the power 3. Furthermore, we have done a few different measurement series on the same sample, but at different locations

Please cite this article in press as: A. Ghosh, et al., Low-energy modes and Debye behavior in a colloidal crystal, Physica A (2011), doi:10.1016/j.physa.2011.02.051

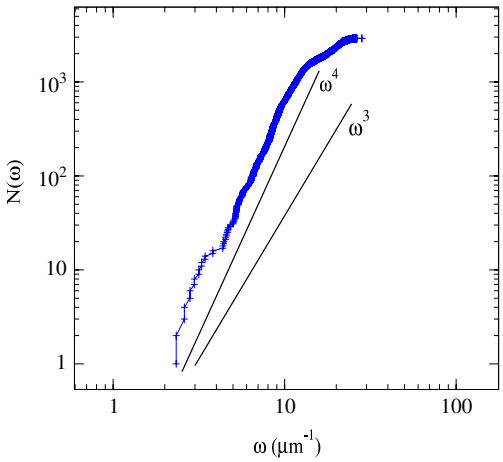


Fig. 4. A power-law fit to the low-frequency part of the cumulative density of states $N(\omega)$. The measured exponent ($N(\omega) \sim \omega^{\alpha}$) is $\alpha \approx 3.93 \pm 0.19$.

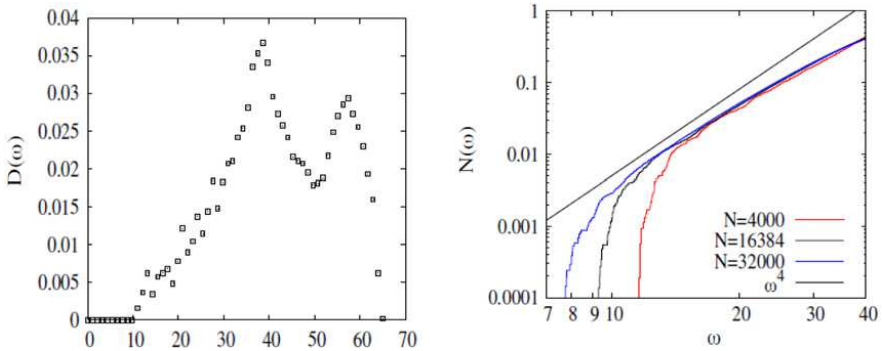


Fig. 5. Left: Density of states for a 2D section of a 3D hard-sphere crystal (with $N = 4000$) from Monte Carlo simulation. Right: low-frequency part of the cumulative DOS for 2D slices of the 3D system for three system sizes, with logarithmic scale, showing a power-law behavior compatible with $N(\omega) \sim \omega^4$. Note that the range over which the scaling holds increases with the system size, indicating a convergence to the expected result. Frequencies are in units of the inverse particle diameter.

within the sample and with different size of the region probed. Each of these measurements was analyzed separately to ensure the robustness and consistency of the results. Taking data from different regions in the sample, the exponent was found to always lie in the interval $[3.7 - 4.1]$, with a mean value of 3.9. This again confirms the value of the exponent and its error quoted above. (Fig. 4)

The above scaling of the low-frequency cumulative DOS is also checked with the spectrum from the spatial covariance matrix that contains the non-diagonal correlations (Section 3.1). This yields an exponent of about $3.6 + / - 0.3$, which is reasonably close to the scaling ($3.93 + / - 0.19$). Thus, within the experimental error, the scaling of the DOS from both the full diagonalization and $K_{\mu\nu}^{-1}$ are the same, and different from the usual Debye scaling. This new result will be further discussed and explained below, using Monte Carlo simulations of hard-sphere crystals and arguments from elasticity theory.

3. Theory and simulation

We check our experimental findings using Monte Carlo (MC) simulations of a hard-sphere crystal. We use face-centered cubic crystals with three sizes ($N = 4000$, $N = 16\,384$, and $N = 32\,000$ particles), with periodic boundary conditions. We thermally equilibrate the system over a sufficient number (10^6) of MC sweeps, at a volume fraction $\phi = 0.65$. We compute the covariance matrix (Eq. (6)) to find the eigenmodes of the system along runs of 10^5 MC sweeps, out of which we use 5×10^4 snapshots for time averaging. We obtain the matrix for both the whole 3D system and 2D (111) planes, in order to mimic the experimental conditions (see also [14] for a comparison between the 3D simulations and a 2D cut). As the number of particles (and thus modes) in a 2D plane is quite small, we average over several planes. The DOS we obtain is shown in Fig. 5. For the low frequency part of the cumulative DOS of the 2D slice we again find a behavior which seems to converge to $N(\omega) \sim \omega^4$ when we increase the system size, which is compatible with the experimental data. Data with $N = 32\,000$ can be fitted by exponents between 3.7 and 4.1.

We now turn to a simple scalar theory which gives an indication as to how Debye theory must be modified when one observes 2D cuts of a 3D sample.

Please cite this article in press as: A. Ghosh, et al., Low-energy modes and Debye behavior in a colloidal crystal, Physica A (2011), doi:10.1016/j.physa.2011.02.051

The elastic energy of a 3D crystal can be written in terms of a symmetric shear tensor $u_{i,j}$ and three independent elastic constants. At large length scales, the correlations in displacement fluctuations decay as $1/r$, but they are also characterized by a complicated tensorial structure coming from the cubic anisotropy of the crystal.

The effect of the large-distance decay can be found in a much simpler theory based on a scalar field u rather than the vector u_i. This scalar can be thought of as being, for instance, the amplitude of the longitudinal fluctuations which couple to density fluctuations. The advantage of such a description is an enormous simplification in the tensorial algebra and a simple closed form for the projected correlation function. It is possible to perform a detailed tensorial calculation, which we will publish in the future, and which yields very similar results.

We therefore consider fluctuations of a scalar quantity u with an energy which is of the form

$$U = \frac{A}{2}\int (\nabla u)^2 \mathrm{d}^3\mathbf{r}, \tag{7}$$

where A is an elastic modulus. In the generalization to elastic fluctuations, one would consider an energy based on the symmetrized strain tensor. In Fourier space, the energy has the form

$$U = \frac{A}{2}\sum_k k^2 |u_k^2|. \tag{8}$$

We notice the usual scaling of the elastic energy in k^2.

In an underdamped system with kinetic energy $\rho\dot{u}^2/2$, this gives rise to the dispersion relation $\omega^2 = c^2k^2$. One thus expects a DOS

$$\mathrm{d}N \sim k^2\,\mathrm{d}k \sim \omega^2 \mathrm{d}\omega. \tag{9}$$

It is this scaling of the DOS in ω^2 that is known from the theory of Debye.

In a 3D sample, thermal fluctuations excite the system, so equipartition and Eq. (8) imply that

$$\langle |u_k|^2 \rangle = \frac{k_B T}{Ak^2}. \tag{10}$$

This gives a decay of correlations in real space which is given by the inverse Fourier transform of $1/k^2$. We can find the result immediately by reference to electrostatics:

$$\langle u(i)u(j)\rangle = \frac{1}{4\pi A|r_i - r_j|}, \tag{11}$$

which is a Coulomb-like decay of correlations.

Now take a 2D slice of the system. Within this slice the correlations are still decaying as $1/r$. We wish to describe what we see, however, in terms of a purely 2D theory, so we perform a 2D Fourier transform to find the effective stiffness. Thus

$$\langle |u_k|^2 \rangle_2 = \int \frac{1}{Ar}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}k_2\cdot r}\mathrm{d}^2 r = \frac{1}{2A|k_2|}, \tag{12}$$

where we use the subscript 2 to indicate that we are working with the 2D projected objects. The result is rather interesting: rather than correlations in three dimensions being described by a decay in $1/k^2$, we find a slower decay: $1/|k_2|$.

Now that we have the scaling form of the correlations we can work backwards and deduce the effective elastic theory in two dimensions:

$$U_2 = \frac{A}{2}\sum_{k_2} 2|k_2|\,|u_{k_2}|_2^2. \tag{13}$$

Thus the elastic behavior in real space corresponds to fractional derivatives of the field u leading to long-ranged effective interactions in the projected system.

We now calculate the "propagative" eigenvalue by defining

$$\omega_2^2 = 2A|k_2|, \tag{14}$$

which is the analogy of $\omega^2 = c^2k^2$ that we use in three dimensions. We note that the dispersion law is very different from that of usual elastic problems. The DOS of this 2D matrix is just

$$\mathrm{d}N_2 \sim k_2 \mathrm{d}k_2 \sim \frac{\omega_2^3}{A^2}\mathrm{d}\omega_2. \tag{15}$$

The DOS is thus $D(\omega) \sim \omega_2^3$ and the integrated DOS is $N(\omega) \sim \omega_2^4$, in good agreement with what was found in the experiment and in the simulations.

Please cite this article in press as: A. Ghosh, et al., Low-energy modes and Debye behavior in a colloidal crystal, Physica A (2011), doi:10.1016/j.physa.2011.02.051

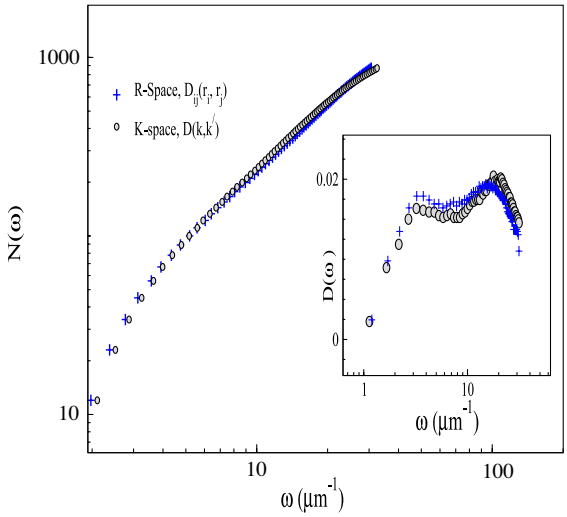


Fig. 6. Cumulative DOS and DOS from the covariance matrix $Q_{\mu\nu}(r_i, r_j)$ in real space and its equivalent $Q_{\mu\nu}(k, k')$ in Fourier space is shown for the present crystal. The data for both the methods nearly coincides which shows that the results are not affected by choice of the boundary conditions or imperfections in the crystal.

3.1. Comparison of methods

In this section, we briefly discuss and compare the two methods adopted in the present study to obtain the spectrum, namely the 2×2 dynamical matrix $K^{-1}_{\mu\nu}(k)$ and the spatial covariance matrix described in Eq. (6). To establish a correspondence, we compute the full $2N \times 2N$ matrix in k-space,

$$\tilde{Q}_{\mu\nu}(k, k') = \langle u^*_\mu(k) u_\nu(k') \rangle, \tag{16}$$

using the same Fourier components of displacements as described earlier (Eq. (2)), which include the non-orthogonal correlations as well. Let us first discuss the results obtained from the full diagonalization of both $\tilde{Q}$ matrices (Eqs. (6) and (16)). Fig. 6 compares the spectrum - DOS and cumulative DOS for both the methods: they nearly coincide. This confirms the equivalence of the spatial matrix $Q_{\mu\nu}(i, j)$ with $\tilde{Q}_{\mu\nu}(k, k')$, and supports the fact that the data are not affected by the choice of the boundary conditions or imperfections of the crystal. Now, the diagonal elements of $\tilde{Q}_{\mu\nu}(k, k')$ correspond to $K^{-1}_{\mu\nu}$ but the non-diagonal elements in (k, k') encode information about the heterogeneity and imperfections of the sample. Thus, with negligible imperfections in the crystal and a sufficiently long averaging time, the spectra from all three methods should coincide with each other.

3.2. Conclusions

We have studied the dynamics of a hard-sphere colloidal crystal at a volume fraction $\phi \sim 0.57$, a volume fraction slightly above the melting transition, using confocal microscopy. The DOS and normal modes were obtained from measured particle displacements. Hard-sphere systems are usually weakly connected, and the interaction potential is strongly anharmonic; however, the present observations show that the lowest-frequency modes are extended plane-wave like, as can be expected for a harmonic solid. In addition, we have shown that the DOS can be understood using continuum elasticity theory.

The effective exponent for the frequency dependence of the DOS was measured in the low-energy regime and is inconsistent with the expected Debye behavior in $D(\omega) \sim \omega^{d-1}$ for both two dimensions and three dimensions. We found that the data can be explained by a theory with an unusual energy dispersion relation in $|k_2|$, which gives $D(\omega) \sim \omega^3$. This expression agrees with both the experiments and the simulations. It is interesting to note that the same energy function was found in [16], where the spreading of a droplet was expressed as the effective dynamics of a contact line. Again we are in the presence of a physical system projected to lower dimensions.

Acknowledgments

We appreciate discussions with Jorge Kurchan and Gerard Wegdam. The present project is supported by FOM.

References

[1] P.N. Pusey, W. van Megen, Nature 320 (1986) 340.
[2] M.D. Rintoul, S. Torquato, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 4198.
[3] D.J.W. Aastuen, N.A. Clark, K.L. Cotter, J.B. Ackerson, Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 1733.
[4] P.N. Pusey, W. van Megen, Nature 320 (1986) 340.

Please cite this article in press as: A. Ghosh, et al., Low-energy modes and Debye behavior in a colloidal crystal, Physica A (2011), doi:10.1016/j.physa.2011.02.051

[5] P. Keim, G. Maret, U. Herz, H.H. von Grünberg, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 21550.
[6] K. Zahn, A. Wille, G. Maret, S. Sengupta, P. Nielaba, Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 155506.
[7] E.B. Sirota, H. Ou-Yang, S.K. Sinha, P.M. Chaikin, J.D. Axe, Y. Fujii, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 1524.
[8] Z. Cheng, J. Zhu, W.B. Russel, P.M. Chaikin, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 1460.
[9] S.R. Penciu, M. Kafesaki, G. Fytas, E.N. Economou, W. Steffen, A. Hollingsworth, W.B. Russel, Europhys. Lett. 58 (2002) 699.
[10] A.K. Ghatak, L.S. Kothari, An Introduction to Lattice Dynamics, Addison-Wesley, New York, 1972.
[11] A. Ghosh, V.K. Chikkadi, P. Schall, J. Kurchan, D. Bonn, Phys. Rev. Lett. 104 (2010) 248305.
[12] D. Kaya, N.L. Green, C.E. Maloney, M.F. Islam, Science 329 (2010) 656.
[13] 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, A.G. Yodh, Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 025501.
[14] A. Ghosh, R. Mari, V.K. Chikkadi, P. Schall, J. Kurchan, D. Bonn, Soft Matter 6 (2010) 3082.
[15] C. Brito, O. Dauchot, G. Biroli, J.P. Bouchaud, Soft Matter 6 (2010) 3013.
[16] J.F. Joanny, P.G. de Gennes, J. Chem. Phys. 81 (1984) 552.

Please cite this article in press as: A. Ghosh, et al., Low-energy modes and Debye behavior in a colloidal crystal, Physica A (2011), doi:10.1016/j.physa.2011.02.051

Dynamical transition of glasses: from exact to approximate.

Romain Mari, Jorge Kurchan

CNRS; ESPCI, 10 rue Vauquelin, UMR 7636, Paris, France 75005, PMMH

We introduce a family of glassy models having a parameter, playing the role of an interaction range, that may be varied continuously to go from a system of particles in d dimensions to a mean-field version of it. The mean-field limit is exactly described by equations conceptually close, but different from, the Mode-Coupling equations. We obtain these by a *dynamic virial* construction. Quite surprisingly we observe that in three dimensions, the mean-field behavior is closely followed for ranges as small as one interparticle distance, and still qualitatively for smaller distances. For the original particle model, we expect the present mean-field theory to become, unlike the Mode-Coupling equations, an increasingly good approximation at higher dimensions.

PACS numbers: 64.10.h, 02.40.Ky, 05.20.Jj, 61.43.j

In the past few years, there has been considerable activity on the application of Mode-Coupling theory to liquid systems. In its original conception, Mode Coupling is an approximation for the dynamics in which an (infinite) subset of corrections coming from non-linearities is taken into account. The theory has become popular not so much for the accuracy of its predictions – numerical confirmation often demands considerably good will to accept – but because it gives a unified and qualitative view of the first steps of the slowing down of dynamics, as the system approaches the glass transition.

Mode-Coupling theory was originally confined to the dynamics in equilibrium liquid phase. However, similar approximations may be applied to the equilibrium statistical mechanics of systems above and below the glass transition, and to the non-equilibrium ("aging") dynamics below the glass transition. Elaborating on an idea of Kraichnan[1], Kirkpatick, Thirumalai and Wolynes[2–4] noted that one may view these approximate theories as being the exact description of the properties of an auxiliary model, different from the original one. These turn out to be disordered models having nature that is 'mean-field' in the following sense: if a particle (or spin) **A** interacts strongly with two other particles **B** and **C**, then **B** and **C** do not interact strongly with one another. This may happen either because the network of interactions is tree-like, or because all individual interactions are weak.

There is a large family of such 'mean-field' models, going beyond the one that leads to the original mode-coupling equations, and they may all be treated with the tools developed in the context of spin glass theory. When applied to the glass transition, the whole strategy is referred to as "Random First Order" scenario: a single name for approximation schemes that may be different is justified because the expectation is that the nature of the glass transition, of the equilibrium glass phase, and of the out of equilibrium dynamics, is qualitatively the same in all these mean-field models. The wider question whether this scenario holds strictly at finite dimensions is still very far from established.

Once one recognizes that Mode-Coupling is a form of mean-field theory, the first instinct is to ask under which conditions it becomes exact, in particular if it does so in high dimensions. The answer for the latter question is that it does not[5]. This lack of control over the approximation is problematic, because there is no unambiguous way of relating features of a realistic system with those of the Mode-Coupling solution – and we often are not sure whether some qualitative crossover in the behavior of an experimental system should be associated with the idealized Mode-Coupling transition, and in what sense.

In this paper we study an approximation of the same general mean-field class than, but different from, the one leading to the mode-coupling equations. In order to bridge the gap between this limit and reality, we build explicit models where an interaction range is tuned by some parameter, thus allowing to go continuously from mean-field to true finite-dimensions by varying this parameter. Work in this direction already exist for spin glasses [6–9], where one can consider models with interactions with tunable range, as originally proposed by Kac. As we shall mention below, for particle systems, the usual program à la Kac meets a problem as the interactions are made longer in range and less strong: at low temperatures and large densities particles tend to arrange themselves in clusters[10–12], themselves arranged in a crystalline or amorphous 'mesophase' structure. Thus, it seems that in order to prevent this, one is forced to add a short-range hard-core repulsion, thus spoiling the Kac (mean-field) nature of the model. In this paper we follow a different path, based on a suggestion already made by Kraichnan fifty years ago: we study particles with short-range interactions which are, however, 'shifted' by a random amount having a typical range, which is our parameter.

Within this framework we are able to address several issues related to the glass transition, revisiting them via the mean-field model we introduce. As an example, we are able to answer questions such as: *"what is the relation between the point at which the dynamics becomes nonexponential and the dynamic transition"*, because we can continuously take the model from finite dimensional to a mean-field limit, a situation where both transition points are well-defined, independently of any fitting procedure.

This paper is divided in two parts, analytic and numeric, which may be read independently. Sections II and III are devoted to the analytic treatment of the statics and the dynamics of the liquid phase, respectively. The main new result is an equation for the dynamics that plays the role of the mode-coupling equation, and is exact in the mean-field limit. Sections IV and V present the numerical tests for statics and dynamics, respectively. We are able to compare the results in the mean-field limit with the ones for finite parameter λ, all the way down to the ordinary particle model $\lambda = 0$. In section VI we discuss an instance where having an approximation with some limit in which it is well controlled is reassuring: there has been some doubt whether the so-called "onset temperature" (or pressure)[13], at which the equilibrium dynamics becomes nonexponential (and the inherent structures start to have deep energies), should be identified with the mode-coupling transition. Here, by

taking continuously the parameter λ to infinity, we find that they are in fact two distinct pressures – at least in the limit in which they are both well defined.

I. MODEL

A. Kac models, clustering and the Kirkwood instability

One can introduce a mean-field treatment of particle systems in different ways. One may, for example, use explicit infinite range interactions[14,15]. Glassiness is obtained by choosing a potential imposing a strong frustration, and there is in principle no need for quenched disorder. Next, one may consider long, but finite ranges, in the spirit of Kac interactions. Although quite intuitive, the choice of the potential is in practice difficult, as crystallization[16] or instabilities in the liquid phase (like the Kirkwood instability[10–12,17–19]) easily set in as soon as the interaction range is finite.

Consider, for example, the model studied by Dotsenko[14,15]. Particles are in a confining potential $V_{conf}(\mathbf{x_a})$ (which may be harmonic) and interact with a long-range, oscillatory potential:

$$H = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{a \neq b} \cos(|\mathbf{x_a} - \mathbf{x_b}|) + \sum_a V_{conf}(\mathbf{x_a}) \tag{1}$$

Dotsenko showed that the system indeed has a mean-field glass phase, induced by the frustration due to the conflict of attraction and repulsion. The next step, in an ordinary Kac program, would be to introduce the model with a finite range γ:

$$H = \frac{1}{\sqrt{\gamma}} \sum_{a \neq b} \cos(|\mathbf{x_a} - \mathbf{x_b}|) e^{-|\mathbf{x_a} - \mathbf{x_b}|/\gamma} + \sum_a V_{conf}(\mathbf{x_a}) \tag{2}$$

The result is disappointing: instead of giving a glass, the system arranges as follows: it forms clusters of many particles, themselves disposed in a crystalline arrangement, at the optimal distance so that the interaction between clusters is minimized. The way to avoid the crystal-of-clusters mesophase is, of course, to add a hard-core that hampers the clustering, but then the model is no longer mean field. Another related difficulty with this strategy is that even the liquid phase may have a transition to a 'liquid' with spatial modulation, the Kirkwood instability[10–12,17]. This phase is not without interest of its own (see Fig. 3 for a numerical simulation), but it is not what we are wishing to study here.

Another way to construct a mean-field model is to work with particles on a Bethe lattice[20–24]. This introduces quenched disorder and the mean-field nature at the same time.

By increasing the graph connectivity, one can, at least formally, recover the original finite dimensional model by setting the graph connectivity to infinity.

B. Kraichnan's proposal and beyond.

In this paper, we will follow another route. We study family of models which are defined through the Hamiltonian:

$$H(\{\mathbf{x}\},\{\mathbf{A}\}) = \sum_{<i,j>} V(\mathbf{x_i} - \mathbf{x_j} - \mathbf{A_{ij}}) \tag{3}$$

where V is a short-ranged interaction potential. The $\mathbf{x}$'s are the positions of the particles and the $\mathbf{A}$'s are quenched random variables with a probability distribution $P(|\mathbf{A}|)$, which has a variance λ^2. We also impose that $\mathbf{A}_{ij} = \mathbf{A}_{ji}$. The model for $\lambda = \infty$ was first introduced by Kraichnan some fifty years ago[1].

When $\lambda = 0$, $P(|\mathbf{A}|) = \delta(|\mathbf{A}|)$, and the model reduces to an usual d-dimensional system. On the other hand, when $\lambda \to \infty$, one particle i can interact with particles j which are possibly anywhere in the system, as long as $|\mathbf{x_i} - \mathbf{x_j} - \mathbf{A_{ij}}|$ is of the order of the range of the potential V. Therefore, the system tends to have a mean-field nature in this limit even though one particle effectively interacts with a *finite* number of other particles, as it does in a conventional finite-dimensional hard sphere system (see Fig. 1). Thus by tuning λ, the model (3) goes from a finite dimensional system ($\lambda = 0$) to a mean-field realization of the same system ($\lambda \to \infty$).

In the liquid phase, the mean-field limit of the model has an entropy of an ideal gas plus only the first virial correction, just like a van der Waals gas. Physically, this comes from the fact that it is very unlikely that three (or more) spheres effectively interact simultaneously with one another, as is sketched in Fig. 2. For instance, in the hard-sphere case, one would need to have, for particles i, j, and k (having a diameter D):

$$\begin{aligned} |\mathbf{x_i} - \mathbf{x_j} - \mathbf{A_{ij}}| &\sim D \\ |\mathbf{x_j} - \mathbf{x_k} - \mathbf{A_{jk}}| &\sim D \\ |\mathbf{x_k} - \mathbf{x_i} - \mathbf{A_{ki}}| &\sim D \end{aligned} \tag{4}$$

which requires that the random shifts satisfy $|\mathbf{A_{ij}} + \mathbf{A_{jk}} + \mathbf{A_{ki}}| \sim D$. This of course is very unlikely for shifts $|\mathbf{A}| \sim L$, where L is the linear size of the system.

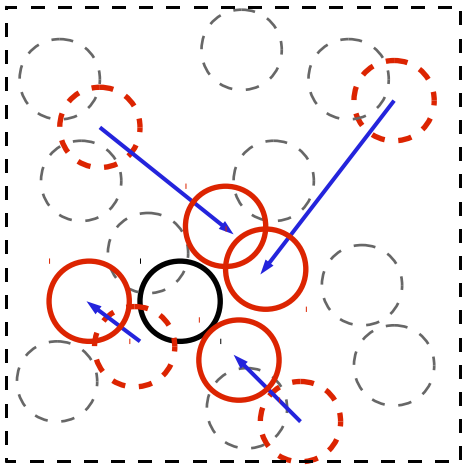


FIG. 1. The black particle effectively interacts with a finite number of particles (in red) that have appropriate random shifts (blue arrows), but these particles may be anywhere in the sample.

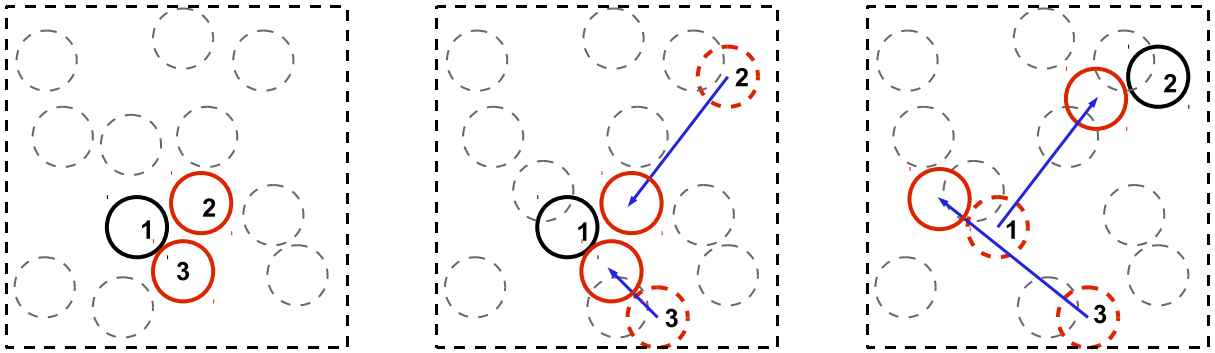


FIG. 2. **Left :** Effective three-body correlation in a finite-dimensional hard-sphere system (with no random shifts), leading to corrections beyond the first virial term. **Center :** Same situation in the random shift model, from the point of view of particle 1. Particle 1 sees particles 2 and 3 nearby. **Right :** From the point of view of particle 2, there is no effective three-body interaction, as the random shifts displaces particle 3 very far from particle 2.

In this work, we will concentrate mostly on the hard-sphere potential, but the procedure is a very generic way to obtain a mean-field limit, and can even be generalized to objects with rotational degrees of freedom, where one can introduce a rotational disorder. We studied both a monodisperse system, for conceptual simplicity; and a bidisperse one, to be able to work with arbitrary small λ without having to deal with crystallisation.

From now on, we set the diameter D of a sphere (in the monodisperse case) to $D = 1$,

which will be used as length scale. The temperature T is set to 1 almost everywhere, as it is irrelevant for hard spheres. The only part where we keep it explicit is in the section dealing with the dynamics of the model. For simplicity we introduce the following notations: a sphere with diameter 1 in dimension d has a volume $2^{-d}v_d$, and a surface s_d.

II. STATICS OF THE LIQUID PHASE

A. Grand-canonical formalism and Mayer expansion

In this section, we work with a monodisperse system. We note $V(u)$ the interaction potential:

$$\mathrm{V(u)}=\begin{vmatrix}\infty & \text{if} \quad u>1\\ 0 & \text{otherwise}\end{vmatrix} \tag{5}$$

The canonical partition function of the system reads:

$$Z_{\{\mathbf{A}\}} = \int \prod_k d\mathbf{x_k} \exp\left(-\sum_{ij} V(\mathbf{x_i}-\mathbf{x_j}-\mathbf{A_{ij}})\right) \tag{6}$$

One would like to study the entropy of the system averaged over disorder:

$$S = -\overline{\ln Z_{\{\mathbf{A}\}}} \tag{7}$$

In the liquid phase, we can treat this average as an *annealed* average over the disorder:

$$S = S_{an} = -\ln \overline{Z_{\{\mathbf{A}\}}} \tag{8}$$

So the problem reduces to the study of:

$$\overline{Z_{\{\mathbf{A}\}}} = \frac{1}{N!}\int \prod_{lm} P(\mathbf{A}_{lm}) d\mathbf{A}_{lm} \int \prod_k d\mathbf{x_k} \exp\left(-\sum_{ij} V(\mathbf{x_i}-\mathbf{x_j}-\mathbf{A_{ij}})\right) \tag{9}$$

We introduced a $1/N!$ prefactor to be able to perform the next step, a Mayer expansion. We just have to remember to compensate this factor at the end of the computation. To do the Mayer expansion, we have to translate our problem in a grand-canonical formalism. We introduce the grand-canonical partition function:

$$\overline{\Theta} = \sum_N z^N \overline{Z_{\{\mathbf{A}\}}} \tag{10}$$

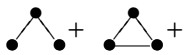
where z is the activity, related to the chemical potential μ by $z = e^{\mu}$, and we rewrite Eq. (9) as:

$$\overline{Z_{\{\mathbf{A}\}}} = \int \prod_k d\mathbf{x_k} \prod_{ij} \left[\overline{f}(\mathbf{x_i} - \mathbf{x_j}) + 1\right] \tag{11}$$

where $\overline{f}$ is an annealed Mayer function:

$$\overline{f}(\mathbf{x}-\mathbf{y}) = \int d\mathbf{A} P(\mathbf{A}) \left[\exp\left(-V(\mathbf{x}-\mathbf{y}-\mathbf{A})\right) - 1\right] = -\int d\mathbf{A} P(\mathbf{A}) \chi(|\mathbf{x}-\mathbf{y}-\mathbf{A}|) \tag{12}$$

with $\chi(r)$ the step function such that $\chi(r) = 1$ if $r < 1$ and $\chi(r) = 0$ otherwise. We can then introduce a diagrammatic representation to express the grand-canonical potential $G = \ln \overline{\Theta}$ as usual[25]:

$G = \ln \overline{\Theta} = \{$ connected diagrams $\} =$  (13)

where the diagram vertices represent a factor z while the bonds represent the Mayer function $\overline{f}$.

B. Mean-field equation of state

As already noted by Kraichnan[1], only the first virial correction survives in the mean-field limit. The entropy can then be expressed in term of the density field $\rho(\mathbf{x})$:

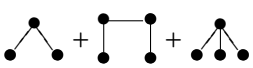
$$S_{an}[\rho(\mathbf{x})] = -\int \mathrm{d}\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) \left[\ln \rho(\mathbf{x}) - 1\right] + \frac{1}{2} \int \mathrm{d}\mathbf{x} \mathrm{d}\mathbf{y} \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{y}) \overline{f}(\mathbf{x}-\mathbf{y}) + N \ln N \tag{14}$$

The $\ln N$ contribution to the entropy density reflects the fact that particles are not, in this model, truly indistinguishable – just as they are not in a system particles of polydisperse sizes.

The fact that the first terms contribute can be understood by noticing that:

$$\overline{f}(\mathbf{x}-\mathbf{y}) = -v_d/V \tag{15}$$

Thus, in the Mayer expansion Eq (13), a diagram with n vertices and m bonds reads $V^{n-m} z^n (-v_d)^m$. If $m \geq n$, the diagram vanishes in the thermodynamic limit, because this requires that several random shifts add to zero. Only the diagrams having $m < n$ contribute, and they are the tree ones (having $m = n - 1$):

$\ln \overline{\Theta} =$  (16)

The next step is to do the Legendre transform[25] $z \to \rho$, which leads to:

$$\ln \rho(\mathbf{x}) = \ln z + \circ\!\!-\!\!-\!\!-\!\!\otimes \tag{17}$$

where now the $\otimes$ vertex denotes a factor $\rho(\mathbf{x})$, and $\circ$ is 1. Eq. (17) is the saddle point equation which minimizes the grand-canonical potential functional $G[\rho(\mathbf{x})]$, which can be translated back into the canonical ensemble, leading to the entropy Eq. (14).

In the liquid phase with density ρ, the entropy is thus:

$$\frac{S_{an}}{N} = 1 - \ln \rho - \frac{1}{2}\rho v_d + \ln N \tag{18}$$

and the system has a van der Waals equation of state:

$$P = \rho + \frac{1}{2} v_d \rho^2 \tag{19}$$

It is remarkable that this equation of state (ideal gas with first virial correction) is the one of hard spheres when $d \to \infty$ (see[26–28]). This is a first indication that the limit $\lambda \to \infty$ and the limit $d \to \infty$ are of the same nature, as we shall see below.

C. Pair correlation function

As in high-dimensional liquids or in systems with Kac interactions, the very simple form of the Mayer expansion allows to compute exactly the two-point correlation functions in the liquid phase. A 'naive' pair correlation function is defined as[25]:

$$\begin{aligned} g(\mathbf{x}-\mathbf{y}) &= \overline{< \delta(\mathbf{x_1}-\mathbf{x})\delta(\mathbf{x_2}-\mathbf{y}) >} \\ &= \frac{N(N-1)}{\rho^2 N! \overline{Z_{\{\mathbf{A}\}}}} \int \prod_{lm} P(\mathbf{A}_{lm}) d\mathbf{A}_{lm} \\ &\qquad \int \prod_{k} d\mathbf{x_k} \delta(\mathbf{x_1}-\mathbf{x})\delta(\mathbf{x_2}-\mathbf{y}) \exp\left(-\sum_{ij} V(\mathbf{x_i}-\mathbf{x_j}-\mathbf{A_{ij}})\right) \\ &= \frac{2}{\rho N} \overline{e}(\mathbf{x_1}-\mathbf{x_2}) \frac{\delta \ln \overline{Z_{\{\mathbf{A}\}}}}{\delta \overline{e}(\mathbf{x_1}-\mathbf{x_2})} \end{aligned} \tag{20}$$

From Eq. (14) we then get:

$$g(\mathbf{x}-\mathbf{y}) = 1 + \overline{f}(\mathbf{x}-\mathbf{y}) \simeq 1 - v_d P(\mathbf{x}-\mathbf{y}) \tag{21}$$

When $\lambda = \infty$ the pair correlation function is simply:

$$g(\mathbf{x}-\mathbf{y}) = 1 \tag{22}$$

This expresses the absence of structure in the system due to the quenched disorder, which totally blurs the hard core repulsion when $\lambda \to \infty$. Of course, this does not mean that there are no real pair correlations in the system. Indeed, a more interesting quantity is the pair correlation function 'seen from one particle':

$$\begin{aligned} g_S(\mathbf{x}-\mathbf{y}) &= \overline{<\delta(\mathbf{x_1}-\mathbf{x})\delta(\mathbf{x_2}+\mathbf{A}_{12}-\mathbf{y})>} \\ &= \frac{N(N-1)}{\rho^2 N!\overline{Z_{\{\mathbf{A}\}}}} \int \prod_{lm} P(\mathbf{A}_{lm}) d\mathbf{A}_{lm} \\ &\qquad \int \prod_{k} d\mathbf{x_k}\delta(\mathbf{x_1}-\mathbf{x})\delta(\mathbf{x_2}+\mathbf{A}_{12}-\mathbf{y}) \exp\left(-\sum_{ij} V(\mathbf{x_i}-\mathbf{x_j}-\mathbf{A_{ij}})\right) \\ &= \frac{2}{\rho N} \exp\left(-V(\mathbf{x}-\mathbf{y})\right) \frac{\delta \ln \overline{Z_{\{\mathbf{A}\}}}}{\delta \overline{e}(\mathbf{x}-\mathbf{y})} \end{aligned} \tag{23}$$

Inserting Eq. (14), we obtain:

$$g_S(\mathbf{x}-\mathbf{y}) = \exp\left(-V(\mathbf{x}-\mathbf{y})\right) \tag{24}$$

This pair correlation function is identical to the one obtained for a hard sphere system in infinite dimensions.

D. Relation with a Kac potential in the statics of the liquid phase

The connection between the two ways of approaching a mean-field limit (sending $d \to \infty$ or introducing random shifts with range $\lambda \to \infty$) is to be compared with a similar connection in systems with Kac type potentials[29]. We can push forward this analogy by an explicit mapping of our model onto a system with a Kac potential, valid (only) for static quantities in the low density liquid phase, when λ is large but finite.

In this case, the Fourier transform of the Mayer function defined by Eq. (12) is the product of a Bessel function having a range ~ 1 with the Fourier transform $\tilde{P}$ of the shifts distribution, having a range $\sim 1/\lambda$:

$$\tilde{f}(k) = -(2\pi)^{d/2} \tilde{P}_\lambda(k) \frac{J_{\frac{d}{2}}(k)}{k^{d/2}} \tag{25}$$

Thus, as long as $\lambda \gg 1$, we have:

$$\overline{f}(r) \simeq -v_d P_\lambda(r) = -\gamma^{-d} K(\gamma^{-1} r) \tag{26}$$

with K a short ranged bounded positive function. This function obviously has a range $\gamma \sim \lambda$, as long as $\lambda \gg 1$. Thus, (14) reads:

$$S_{an}[\rho(\mathbf{x})] = -\int \mathrm{d}\mathbf{x}\rho(\mathbf{x})\left[\ln\rho(\mathbf{x}) - 1\right] - \frac{\gamma^{-d}}{2}\int \mathrm{d}\mathbf{x}\mathrm{d}\mathbf{y}\rho(\mathbf{x})\rho(\mathbf{y})K(\gamma^{-1}|\mathbf{x}-\mathbf{y}|) + N\ln N \quad (27)$$

This is exactly the functional obtained in the so-called mean-field approximation for a potential K (with temperature $\beta = 1$), and it is exact in the Kac limit $\gamma \to \infty$[30]. Indeed, the naive pair correlation function Eq. (21) is equivalent to the one obtained for a Kac potential[31].

This mapping concerns the *statics* of the *liquid* phase, and does not mean that the *dynamics* of our model has anything to do with the one of a Kac model, even in the liquid phase. As a matter of fact, in the following sections we present results showing that a dynamical glass transition occurs in our model with a Gaussian distribution for the shifts, whereas the related Kac model, which is the Gaussian Core Model[32] becomes in the high density limit an ideal gas[32,33].

E. Avoiding the Kirkwood instability

If λ is finite but large, we can take Eq. (14) as a good approximation of the liquid phase, but we have to be careful in our choice of the random shift distribution $P(\mathbf{A})$. It is well known that the mean-field entropy functional for Kac models can be unstable above a given density (the so-called Kirkwood instability[10]) towards a phase with spatial density modulations. This can be seen via a linear stability analysis of Eq. (14). If we perturb the uniform liquid phase solution $\rho(\mathbf{x}) = \rho$ with a small oscillatory term $\rho_\epsilon(\mathbf{x}) = (1+\epsilon\exp(i\mathbf{k}\mathbf{x}))\rho$, we get:

$$S_{an}[\rho_\epsilon(\mathbf{x})] = S_{an}[\rho] + \frac{\epsilon^2 N\rho}{2}\mathrm{TF}\left[\frac{\delta^2 S_{an}}{\delta\rho(\mathbf{x})\delta\rho(\mathbf{y})}\right](\mathbf{k}) \quad (28)$$

with:

$$\frac{\delta^2 S_{an}}{\delta\rho(\mathbf{x})\delta\rho(\mathbf{y})} = -\frac{1}{\rho}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{y}) + \overline{f}(\mathbf{x}-\mathbf{y}) \quad (29)$$

From Eq. (28), it is clear that the uniform liquid phase is stable only if:

$$\mathrm{TF}\left[\frac{\delta^2 S_{an}}{\delta\rho(\mathbf{x})\delta\rho(\mathbf{y})}\right](\mathbf{k}) = -\frac{1}{\rho} + \tilde{f}(\mathbf{k}) < 0 \qquad \forall\mathbf{k} \quad (30)$$

If $\tilde{f}(\mathbf{k})$ takes positive values for some wave vector k, there is a value of ρ above which the condition Eq. (30) is not fulfilled: this is the Kirkwood instability. The only way to avoid

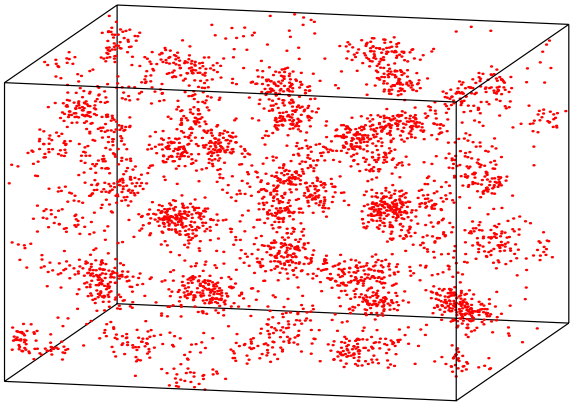


FIG. 3. Modulated phase due to a Kirkwood instability. Here the random shift distribution is flat within a sphere with radius $\lambda = 2$.

this transition is to have a Mayer function with a negative Fourier transform:

$$\tilde{f}(\mathbf{k}) < 0 \qquad\qquad \forall \mathbf{k} \tag{31}$$

Since:

$$\tilde{f}(\mathbf{k}) = -(2\pi)^{d/2}\tilde{P}_\lambda(k)\frac{J_{\frac{d}{2}}(k)}{k^{d/2}} \tag{32}$$

we have to tune the distribution of the random shifts to get the desired property. If $\lambda \gg 1$, the range of $\tilde{P}_\lambda$ ($\sim \lambda^{-1}$) is much smaller than the range of $J_{\frac{d}{2}}$, therefore $-\tilde{f}(\mathbf{k}) = v_d\tilde{P}_\lambda(\mathbf{k})$ and taking $\tilde{P}_\lambda(\mathbf{k}) > 0$ is enough to ensure condition (31). In this work, we will take a Gaussian distribution for the shifts:

$$P_\lambda(\mathbf{A}) = \frac{1}{(2\pi\lambda)^d}\exp\left(-\frac{|\mathbf{A}|^2}{2\lambda^2}\right) \tag{33}$$

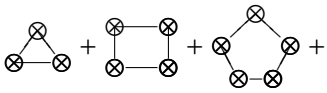
As an example of the Kirkwood instability, we show in Fig. 3 a dense configuration of the random shift model with a flat density of shifts.

F. Corrections beyond Mean-field: the role of high dimensionality.

We can consider corrections to the mean-field equation of state. As we shall see, for finite λ they vanish with dimensionality as $\propto \lambda^{-d}$. In the Mayer expansion of the entropy, the

dominant correction will come from diagrams with $m = n$, which are the ring diagrams:

$$S_{an,\lambda} = N \ln N - \int \mathrm{d}\mathbf{x}\rho(\mathbf{x}) \left[\ln \rho(\mathbf{x}) - 1\right] + \otimes\!\!-\!\!\otimes + \quad + \quad + \quad + \ldots \tag{34}$$



The resummation of these diagrams has been done by Montroll and Mayer[34]:

$$\frac{S_{an,\lambda}}{N} = 1 - \ln \rho - \frac{1}{2}\rho v_d + \frac{1}{2}\frac{1}{(2\pi)^d}\rho^2 \int \Omega_d k^{d-1} \mathrm{d}k \frac{\left[\tilde{f}(k)\right]^3}{1 - \rho\tilde{f}(k)} + \ln N \tag{35}$$

and gives, for $\lambda \gg 1$:

$$\begin{aligned} \frac{S_{an,\lambda}}{N} &= 1 - \ln \rho - \frac{1}{2}\rho v_d - \frac{1}{2}\frac{1}{(2\pi)^d}\rho^2 \int \Omega_d k^{d-1} \mathrm{d}k \frac{\left[v_d \tilde{P}_\lambda(k)\right]^3}{1 + \rho v_d \tilde{P}_\lambda(k)} + \ln N \\ &= 1 - \ln \rho - \frac{1}{2}\rho v_d - \frac{1}{2}\frac{1}{(2\pi)^d \lambda^d}\rho^2 I_{31}(\rho) + \ln N \end{aligned} \tag{36}$$

where we have introduced the λ-independent factor:

$$I_{ab}(\rho) = \int \Omega_d k^{d-1} \mathrm{d}k \frac{\left[v_d \tilde{P}_1(k)\right]^a}{\left[1 + \rho v_d \tilde{P}_1(k)\right]^b} \tag{37}$$

The equation of state is then:

$$P = \rho + \frac{1}{2}\rho^2 v_d + \frac{\rho^3}{(2\pi)^d \lambda^d}\left[I_{31}(\rho) - \frac{\rho}{2} I_{42}(\rho)\right] \tag{38}$$

This expression gives a quantitative estimation of how the approximation becomes better at higher dimensions, through the factor λ^d. Already in $d = 3$, the ring corrections are less than 1% at $\phi = 1$ for a range as small f as $\lambda = 1$. When $d > 3$, one needs to take a very small range of random shifts to feel any finite dimensional effect.

G. Estimation of the density as $P \to \infty$

The model with $\lambda \to \infty$ has a maximal packing density that diverges in the thermodynamic limit, a rather awkward property from the thermodynamic point of view. When $\lambda \to \infty$ we can derive an estimation of the maximum density of the random shift model. To do this, we consider the following algorithm:

i) Starting a configuration with N spheres in a volume V, generate N random shifts,

ii) Locate positions where one can add, without any overlap, a new sphere interacting with other spheres via the N random shifts,

iii) If such a position exists, add this $(N+1)$th sphere, and go back to step 1.

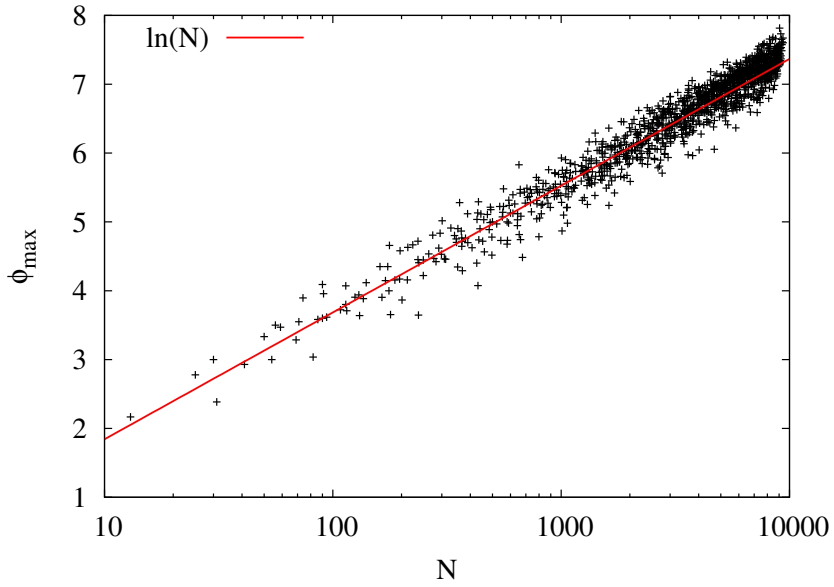


FIG. 4. Maximum density ϕ_{max} obtained by the algorithm described in the main text, showing the $\ln N$ dependence of Eq. (41).

Up to which density such an algorithm can work? When $\lambda \to \infty$, the $(N+1)$th sphere will see the other spheres as having completely random positions. Then the probability for a position $\mathbf{x}$ to satisfy the hard sphere constraints imposed by the N other spheres is simply:

$$P_N(\mathbf{x}) = \left(1 - \frac{v_d}{V}\right)^N \simeq e^{-\frac{N v_d}{V}} = e^{-\phi} \tag{39}$$

Then the available volume to place the $(N+1)$th sphere will be $Ve^{-\phi}$. The algorithm will not be able to find a solution once the available volume is of the order of v_d. If we note ϕ_{max} the volume fraction for which this happens, we have:

$$e^{-\phi_{max}} \sim \frac{v_d}{V} \tag{40}$$

which gives:

$$\phi_{max} \sim \ln \frac{V}{v_d} = \ln N - \ln(\ln N) + \ln(\ln(\ln N))... \tag{41}$$

We implemented this algorithm for the random shift model in $d = 1$. Results are presented in Fig. 4, showing the $\ln N$ dependence of ϕ_{max}.

III. DYNAMICS IN THE LIQUID PHASE

A. A warming up exercise: computation of the canonical partition function

The essential steps followed to compute the exact dynamic equation are similar to the ones performed in making an equilibrium computation in the *canonical* ensemble. It is thus instructive to understand them in this context first. Starting again from Eq. (11), and introducing the density $\rho(\underline{\mathbf{x}})$ by:

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x_i}) \tag{42}$$

with $\mathbf{x_i}$ the coordinate of the $i-th$ particle, we can rewrite $\overline{Z_{\{\mathbf{A}\}}}$ as:

$$\overline{Z_{\{\mathbf{A}\}}} = \int \mathrm{d}\mathbf{x_i} \int \mathscr{D}[\rho(\mathbf{x})]\delta\left(\rho(\mathbf{x}) - \sum_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)\right) \exp\left[\frac{1}{2}\int \mathrm{d}\mathbf{x}\mathrm{d}\mathbf{y}\rho(\mathbf{x})\rho(\mathbf{y}) \ln\left[1 + \overline{f}(\mathbf{x_i} - \mathbf{x_j})\right]\right] \tag{43}$$

Now we can exponentiate the δ constraint using a second field $\hat{\rho}$, and integrate over the $\underline{\mathbf{x_i}}$'s:

$$\begin{aligned}\overline{Z_{\{\mathbf{A}\}}} = \int \; & \mathscr{D}[\rho(\mathbf{x})]\mathscr{D}[\hat{\rho}(\mathbf{x})] \\ & \exp\left\{i\int \mathrm{d}\mathbf{x}\hat{\rho}(\mathbf{x})\rho(\mathbf{x}) + N\ln\int \mathrm{d}\mathbf{x}e^{-i\hat{\rho}(\mathbf{x})} + \frac{1}{2}\int \mathrm{d}\mathbf{x}\mathrm{d}\mathbf{y}\rho(\mathbf{x})\rho(\mathbf{y})\ln\left[1 + \overline{f}(\mathbf{x_i} - \mathbf{x_j})\right]\right\}\end{aligned} \tag{44}$$

Again noticing that:

$$\overline{f}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = -\frac{v_d}{V} \tag{45}$$

we can expand the logarithm to get:

$$\begin{aligned}\overline{Z_{\{\mathbf{A}\}}} = \int \; & \mathscr{D}[\rho(\mathbf{x})]\mathscr{D}[\hat{\rho}(\mathbf{x})] \\ & \exp\left\{i\int \mathrm{d}\mathbf{x}\hat{\rho}(\mathbf{x})\rho(\mathbf{x}) + N\ln\int \mathrm{d}\mathbf{x}e^{-i\hat{\rho}(\mathbf{x})} + \frac{1}{2}\int \mathrm{d}\mathbf{x}\mathrm{d}\mathbf{y}\rho(\mathbf{x})\rho(\mathbf{y})\overline{f}(\mathbf{x} - \mathbf{y})\right\}\end{aligned} \tag{46}$$

This integral may be evaluated by saddle point with respect to the fields ρ and $\hat{\rho}$ (note that each term in the exponential is of order N, including the last one, due to the value of $\overline{f}$). This gives:

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{x}) &= N\frac{e^{-i\hat{\rho}(\mathbf{x})}}{\int \mathrm{d}\mathbf{x}e^{-i\hat{\rho}(\mathbf{x})}} \\ \hat{\rho}(\mathbf{x}) &= i\int \mathrm{d}\mathbf{y}\rho(\mathbf{y})\overline{f}(\mathbf{x} - \mathbf{y})\end{aligned} \tag{47}$$

Thus, the logarithm of the partition function can be written in terms of ρ as:

$$\ln\overline{Z_{\{\mathbf{A}\}}} = -\int \mathrm{d}\mathbf{x}\rho(\mathbf{x})\ln\rho(\mathbf{x}) + \frac{1}{2}\int \mathrm{d}\mathbf{x}\mathrm{d}\mathbf{y}\rho(\mathbf{x})\rho(\mathbf{y})\overline{f}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) + N\ln N \tag{48}$$

Below, we shall follow the same steps, but with trajectories playing the role of particles.

B. Derivation of the exact dynamics as a partition function of trajectories

We wish to study the dynamics of the model in the mean-field limit, starting from the Langevin equation:

$$\dot{\mathbf{x}}_i(t) = -\sum_{j\neq i} \nabla_i V(\mathbf{x}_i(t) - \mathbf{x}_j(t) - \mathbf{A}_{ij}) + \boldsymbol{\eta}_i(t) + \mathbf{h}_i(t), \tag{49}$$

where we have introduced an external field $\mathbf{h}_i(t)$, which acts as a source term, and will later be set to zero. The vector $\boldsymbol{\eta}_i(t)$ is a Gaussian white noise with variance $2T$, where T is the temperature, that we will keep explicit for all the derivation of the dynamics equations:

$$< \boldsymbol{\eta}_i(t)\boldsymbol{\eta}_j(t') >= 2Td\ \delta_{ij}\ \delta(t-t') \tag{50}$$

We denote $P(\{\mathbf{x}^0\},\{\mathbf{x}^\tau\},\tau)$ the probability of having particle i in $\mathbf{x}_i^0$ at time $t=0$ and in $\mathbf{x}_1^\tau$ at time $t=\tau$, in the absence of external field $\mathbf{h}$. We may express this as a sum over paths using the Martin-Siggia-Rose/ DeDominicis-Jensen[35] formalism. Averaging over the noise, this gives:

$$\begin{aligned} P(\{\mathbf{x}^0\},\{\mathbf{x}^\tau\},\tau) = \int \prod_{ij} \mathrm{d}\mathbf{A}_{ij} P(\mathbf{A}_{ij}) \\ \int_{\{\mathbf{x}(0)\}=\{\mathbf{x}^0\}}^{\{\mathbf{x}(\tau)\}=\{\mathbf{x}^\tau\}} \prod_i \mathrm{D}[\mathbf{x}_i(t),\hat{\mathbf{x}}_i(t)] \exp\left[-\mathcal{S}[\{\mathbf{x}_i(t)\},\{\hat{\mathbf{x}}_i(t)\}]\right], \end{aligned} \tag{51}$$

with

$$\begin{aligned} \mathcal{S}[\{\mathbf{x}_i(t)\},\{\hat{\mathbf{x}}_i(t)\}] &= \int_0^\tau \mathrm{d}t \left[\sum_i (\dot{\mathbf{x}}_i(t)\hat{\mathbf{x}}_i(t) + \hat{\mathbf{x}}_i(t)\hat{\mathbf{x}}_i(t))\right] \\ &+ \int_0^\tau \mathrm{d}t \left[\frac{1}{2}\sum_{<ij>} (\hat{\mathbf{x}}_i(t)\nabla_i V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j - \mathbf{A}_{ij})) + \hat{\mathbf{x}}_j(t)\nabla_j V(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i - \mathbf{A}_{ji}))\right] \\ &= \sum_i \Phi[\mathbf{x}_i(t),\hat{\mathbf{x}}_i(t)] + \sum_{ij} W_{ij}[\mathbf{x}_i(t),\hat{\mathbf{x}}_i(t),\mathbf{x}_j(t),\hat{\mathbf{x}}_j(t)] \end{aligned} \tag{52}$$

where the last two lines define Φ and W_{ij}. Integrations in Eq. (51) of the variables $\hat{\mathbf{x}}_i(t)$ are along the imaginary axis. The quantity $P[\{\mathbf{x}_i(t)\},\{\hat{\mathbf{x}}_i(t)\}] = \exp\left[-\mathcal{S}[\{\mathbf{x}_i(t)\},\{\hat{\mathbf{x}}_i(t)\}]\right]$ may seem mysterious, because of the variables $\hat{\mathbf{x}}_i(t)$, which do not have an immediate physical meaning. In order to understand them, we consider the probability of paths *in the presence* of external fields $\{\mathbf{h}_i(t)\}$:

$$P[\{\mathbf{x}_i(t)\},\{\hat{\mathbf{x}}_i(t)\},\{\mathbf{h}_i(t)\}] = \exp\left\{-\mathcal{S}[\{\mathbf{x}_i(t)\},\{\hat{\mathbf{x}}_i(t)\}] - \hat{\mathbf{x}}_i(t)\mathbf{h}_i(t)\right\}, \tag{53}$$

Integrating over the 'hat' variables, we find that:

$$\begin{aligned} P[\{\mathbf{x}_i(t)\},\{\mathbf{h}_i(t)\}] &= \int \prod_i \mathrm{D}[\hat{\mathbf{x}}_i(t)] P[\{\mathbf{x}_i(t)\},\{\hat{\mathbf{x}}_i(t)\},\{\mathbf{h}_i(t)\}] \\ &= \int \prod_i \mathrm{D}[\hat{\mathbf{x}}_i(t)] e^{\hat{\mathbf{x}}_i(t)\mathbf{h}_i(t)} P[\{\mathbf{x}_i(t)\},\{\hat{\mathbf{x}}_i(t)\}] \end{aligned} \tag{54}$$

In other words, the 'hat' variables $\{\hat{\mathbf{x}}_i(t)\}$ are the Fourier-transform variables of the fields: the probability of a trajectory $(\{\mathbf{x}_i(t)\},\{\hat{\mathbf{x}}_i(t)\})$ in the absence of field, is the Fourier transform of the corresponding physical probability $\{\mathbf{x}_i(t)\}$ in the presence of an external field $\{\mathbf{h}_i(t)\}$.

The functional formalism casts the dynamical problem into a form that resembles a partition function, but with one-dimensional objects (the trajectories) replacing the point particles. We may exploit the analogy to repeat the canonical computation in the preceding subsection. In particular, we may define the 'dynamical Mayer function' as:

$$1 + \overline{f}_d[\mathbf{x}_i(t),\hat{\mathbf{x}}_i(t),\mathbf{x}_j(t),\hat{\mathbf{x}}_j(t)] = \int \mathrm{d}\mathbf{A}_{ij} P(\mathbf{A}_{ij}) \exp\{-W_{ij}[\mathbf{x}_i(t),\hat{\mathbf{x}}_i(t),\mathbf{x}_j(t),\hat{\mathbf{x}}_j(t)]\} \tag{55}$$

and introduce the dynamical 'partition function':

$$\begin{aligned} \overline{Z_{N,\tau}} &= \int \prod_i \mathrm{d}\mathbf{x}_i^0 \mathrm{d}\mathbf{x}_i^\tau P_{\{\mathbf{A}\}}(\{\mathbf{x}^0\},\{\mathbf{x}^\tau\},\tau) \\ &= \int \prod_i \left(\mathrm{D}[\mathbf{x}_i(t),\hat{\mathbf{x}}_i(t)] e^{-\Phi[\mathbf{x}_i(t),\hat{\mathbf{x}}_i(t)]}\right) \prod_{ij} \left(1 + \overline{f}_d[\mathbf{x}_i(t),\hat{\mathbf{x}}_i(t),\mathbf{x}_j(t),\hat{\mathbf{x}}_j(t)]\right) \end{aligned} \tag{56}$$

In the above expression the path integral is now performed over paths with free boundary conditions. The initial conditions are weighted with a flat distribution. With these small reinterpretations, $\overline{Z_{N,\tau}}$ looks like the (static) partition function of N 'polymers' $(\mathbf{x}(t),\hat{\mathbf{x}}(t))$, in an external field Φ, interacting via a potential $\ln\left[1+\overline{f}_d\right]$.

Next we introduce a density field:

$$\rho[\mathbf{x}(t),\hat{\mathbf{x}}(t)] = \sum_i \delta[\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}_i(t)] \delta[\hat{\mathbf{x}}(t) - \hat{\mathbf{x}}_i(t)] \tag{57}$$

Note that δ is here a Dirac function in the sense of trajectories, i.e. a product of ordinary deltas, one for each time. Inserting this field in the partition function we obtain:

$$\prod_i e^{-\Phi[\mathbf{x}_i(t),\hat{\mathbf{x}}_i(t)]} = \exp\left[-\int \mathrm{D}[\mathbf{x}(t),\hat{\mathbf{x}}(t)] \rho[\mathbf{x}(t),\hat{\mathbf{x}}(t)] \Phi[\mathbf{x}(t),\hat{\mathbf{x}}(t)]\right], \tag{58}$$

and:

$$\prod_{i\neq j}\left(1+\overline{f}_d[\mathbf{x}_i(t),\hat{\mathbf{x}}_i(t),\mathbf{x}_j(t),\hat{\mathbf{x}}_j(t)]\right) = \exp\left[\frac{1}{2}\int \mathrm{D}[\mathbf{x}(t),\hat{\mathbf{x}}(t)]\mathrm{D}[\mathbf{y}(t),\hat{\mathbf{y}}(t)]\right.$$
$$\left.\rho[\mathbf{x}(t),\hat{\mathbf{x}}(t)]\rho[\mathbf{y}(t),\hat{\mathbf{y}}(t)]\ln\left(1+\overline{f}_d[\mathbf{x}(t),\hat{\mathbf{x}}(t),\mathbf{y}(t),\hat{\mathbf{y}}(t)]\right)\right]. \tag{59}$$

Note that the right-hand side contains a self-interaction term that was not present on the left-hand side, but this term is negligible compared to the interparticle interactions.

As in the static case, looking more closely to the function $\overline{f}_d$ defined by Eq. (55), we see that in the integral over disorder, the integrand is 1 if the two trajectories do not interact. These trajectories do interact if the random shift is able to bring them close to one another. If the trajectories explore a finite volume during between times 0 and τ (*ie* τ is not too large, at least much smaller than the ergodic time), this is only possible for a finite volume of integration on the random shift. As the distribution of the shifts is $P(\mathbf{A}) = 1/V$, this means that the function $\overline{f}_d$ is of order Γ/V, where Γ is the typical volume covered by a trajectory during an time interval τ. Then, just as in the static calculation, we may use that $\ln(1+\overline{f}_d) \simeq \overline{f}_d$. Now, imposing the condition Eq. (57) via:

$$\delta\left[\rho[\mathbf{x}(t),\hat{\mathbf{x}}(t)] - \sum_i \delta[\mathbf{x}(t)-\mathbf{x}_i(t)]\delta[\hat{\mathbf{x}}(t)-\hat{\mathbf{x}}_i(t)]\right] = \int D\left[\hat{\rho}[\mathbf{x}(t),\hat{\mathbf{x}}(t)]\right]$$
$$e^{i\int \mathrm{D}[\mathbf{x}(t),\hat{\mathbf{x}}(t)]\rho[\mathbf{x}(t),\hat{\mathbf{x}}(t)]\hat{\rho}[\mathbf{x}(t),\hat{\mathbf{x}}(t)] - i\hat{\rho}[\mathbf{x}(t),\hat{\mathbf{x}}(t)]\sum_i \delta[\mathbf{x}(t)-\mathbf{x}_i(t)]\delta[\hat{\mathbf{x}}(t)-\hat{\mathbf{x}}_i(t)]} \tag{60}$$

and integrating over $\mathbf{x}_i(t)$'s and $\hat{\mathbf{x}}_i(t)$'s, we get, for a system at equilibrium at time 0 (we dropped the time dependence of the paths to simplify the notation):

$$Z_{N,\tau} = \int D[\rho]D[\hat{\rho}]\exp\left\{ i\int \mathrm{D}[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]\hat{\rho}[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}] + N\ln\int \mathrm{D}[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]e^{-i\hat{\rho}[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]}\right.$$
$$\left. - \int \mathrm{D}[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]\Phi[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}] + \frac{1}{2}\int \mathrm{D}[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]\mathrm{D}[\mathbf{y},\hat{\mathbf{y}}]\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]\rho[\mathbf{y},\hat{\mathbf{y}}]\overline{f}_d[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}},\mathbf{y},\hat{\mathbf{x}}]\right\} \tag{61}$$

For the mean-field dynamics we can take the saddle-point with respect to ρ and $\hat{\rho}$ of the last equation. This reads:

$$\begin{aligned}\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}] &= N\frac{e^{-i\hat{\rho}[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]}}{\int \mathrm{D}[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]e^{-i\hat{\rho}[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]}},\\ \hat{\rho}[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}] &= -i\Phi[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}] + i\int \mathrm{D}[\mathbf{y},\hat{\mathbf{y}}]\rho[\mathbf{y},\hat{\mathbf{y}}]\overline{f}_d[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}},\mathbf{y},\hat{\mathbf{y}}].\end{aligned} \tag{62}$$

which gives a closed equation on the density of paths $\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]$:

$$\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}] = \frac{1}{\mathcal{N}}e^{-\Phi[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]+\int \mathrm{D}[\mathbf{y},\hat{\mathbf{y}}]\rho[\mathbf{y},\hat{\mathbf{y}}]\overline{f}_d[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}},\mathbf{y},\hat{\mathbf{y}}]} \tag{63}$$

where $\mathcal{N}$ ensures that the density is normalized to N.

Reinserting this equation in the partition function, we get the functional $\mathcal{S} = -\ln Z$, which reads:

$$\begin{aligned}\mathcal{S}[\rho] &= \int \mathrm{D}[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]\ln[\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]] + \int \mathrm{D}[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]\Phi[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}] + \mathcal{S}_{int}[\rho] - N\ln N \\ \mathcal{S}_{int}[\rho] &= -\frac{1}{2}\int \mathrm{D}[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]\mathrm{D}[\mathbf{y},\hat{\mathbf{y}}]\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]\rho[\mathbf{y},\hat{\mathbf{y}}]\overline{f}_d[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}},\mathbf{y},\hat{\mathbf{y}}]\end{aligned} \tag{64}$$

Eq. (63) is the counterpart of the saddle point equation (47) obtained in the previous subsection for the average density. As happens often in this kind of problems, even the mean-field equations are hard to solve, in this case because the complexity of an object like $\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]$ makes the problem intractable. But, just as in equilibrium calculations, we can try, as a further approximation, to find extrema of the free energy Eq. (63) in a well chosen restricted subspace of all possible $\rho[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}]$. The next subsection is devoted to the search of such an ansatz.

C. An approximation in terms of two-point functions

In terms of physical quantities, the simplest trial form for the probabilities is to propose a Gaussian form:

$$\begin{aligned}&\ln P[\{\mathbf{x}(t)\},\{\mathbf{h}(t)\}] = \\ &\quad -\frac{1}{2}\int \mathrm{d}t_a\,\mathrm{d}t_b\,\{A_1(t_a,t_b)\mathbf{h}(t_a)\mathbf{h}(t_b) + A_2(t_a,t_b)\mathbf{h}(t_a)\mathbf{x}(t_b) + A_3(t_a,t_b)\mathbf{x}(t_a)\mathbf{x}(t_b)\}\end{aligned} \tag{65}$$

This leads, equivalently, to proposing an ansatz that is Gaussian in the $\{\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}\}$ variables. This ansatz has to be invariant with respect to a time-independent translation of the trajectory, which may be imposed, in terms of the $\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}$ variables, by the form:

$$\begin{aligned}\rho[\{\mathbf{x}(t)\},\{\hat{\mathbf{x}}(\mathbf{t})\}] = \int \mathrm{d}\bar{\mathbf{x}}\ \exp\Bigg[&-\frac{1}{2}\int \mathrm{d}t_a\,\mathrm{d}t_b\,\{\tilde{B}(t_a,t_b)\hat{\mathbf{x}}(t_a)\hat{\mathbf{x}}(t_b) \\ &+\tilde{R}(t_b,t_a)\hat{\mathbf{x}}(t_b)(\mathbf{x}(t_a)-\bar{\mathbf{x}}) + \tilde{R}(t_a,t_b)\hat{\mathbf{x}}(t_a)(\mathbf{x}(t_b)-\bar{\mathbf{x}}) + \tilde{D}(t_a,t_b)(\mathbf{x}(t_a)-\bar{\mathbf{x}})(\mathbf{x}(t_b)-\bar{\mathbf{x}})\}\Bigg]\end{aligned} \tag{66}$$

where the integration over $\bar{\mathbf{x}}$ is over the whole volume and implements the translational invariance of the ansatz, i.e. that the quadratic form has a zero-mode in the translations. (A similar strategy has been previously used in a static replica ansatz, and it is the same idea as the Hill-Wheeler integral that imposes rotational invariance in nuclear theory). It will

turn out that, in equilibrium, the ansatz satisfies the causality and fluctuation-dissipation relations :

$$\begin{aligned} \tilde{D}(t,t') &= 0 \\ \tilde{R}(t,t') &= -\frac{1}{T}\frac{\partial}{\partial t}\tilde{B}(t-t')\Theta(t-t') \end{aligned} \tag{67}$$

The calculation is cumbersome, and we leave it for Appendix B. The result is expressed in terms of the two-time correlation function:

$$B(t-t') = \frac{1}{N}\sum_i \langle (\mathbf{x}_i(t) - \mathbf{x}_i(t'))^2 \rangle \tag{68}$$

where the average is over the Langevin noise and the initial conditions. It may be written in the (superficially) Mode-Coupling-like format:

$$\frac{\partial B(t)}{\partial t_a} = \int \mathrm{d}t' \Sigma_R[B](t-t')B(t') + 2T \tag{69}$$

with $t > 0$. This form is quite general, what defines our equation is the kernel Σ_R, which in Mode-Coupling equations is a simple function of B, and here is computed as follows. Define first the response function $R(t)$, which satisfies the Fluctuation-dissipation theorem:

$$R(t) = -\frac{1}{T}\frac{\partial B(t)}{\partial t}\Theta(-t) \tag{70}$$

Then the kernel is:

$$\Sigma_R(t_a - t_b) = \frac{2}{T}\int \mathrm{d}t_{a'}\mathrm{d}t_{b'}\; R^{-1}(t_a - t_{a'})\;\frac{\partial}{\partial t_{a'}}\langle \mathbf{x}(t_{a'})\mathbf{x}(t_{b'})\rangle_{int}\; R^{-1}(t_{b'} - t_b) \tag{71}$$

where R^{-1} is the inverse through convolution of R:

$$\int \mathrm{d}t'\; R(t-t')R^{-1}(t') = \delta(t) \tag{72}$$

and may be obtained from R easily with Laplace transforms. Self-consistency is imposed by the definition

$$\begin{aligned} \tilde{R} &= R^{-1} \\ \tilde{B}(t) &= \int \mathrm{d}t"\mathrm{d}t'\; R^{-1}(t-t'')B(t" - t')R^{-1}(t') \end{aligned} \tag{73}$$

The trajectories that contribute to the averages $\langle \bullet \rangle_{int}$ are those in which two particles enter *at any intermediate time* within the interaction range, as depicted in figure 5, otherwise their contribution vanishes, as in a static Mayer expansion.

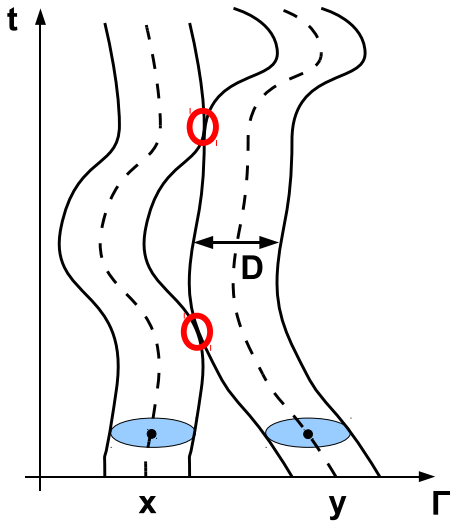


FIG. 5. The trajectories contributing to a Mayer diagram are those that come into interaction range at some time.

IV. NUMERICAL RESULTS FROM $\lambda = \infty$ TO $\lambda = 0$

In order to investigate the system beyond mean-field, we studied the finite λ case by numerical simulations. We used two different Monte-Carlo algorithms, an isobaric-isothermal one for the study of the equation of state, and an isovolumic-isothermal one for the study of the dynamics close to the glass transition. We worked with systems of 864 particles. The system we looked at for the bidisperse case is a 50:50 mixture of particles of diameter 1 and 1.4, a common choice for a three dimensional bidisperse glass former[36,37].

We equilibrate the system at increasing pressures by annealing simulations. We check carefully that equilibrium is reached at every studied pressure by performing annealings with several compression rates, and ensuring that they give the same values for a given observable, *e. g.* density. Close to the glass transition, we also check that no aging is visible in the system.

A. Simulations in the mean-field case

In the $\lambda \to \infty$ limit, equilibrating the system can be much easier, thanks to the 'planting' technique[38,39]: for mean-field problems with quenched random variables, if the annealed free

energy is exact ($\overline{\ln Z} = \ln \overline{Z}$), one can create an instance in thermal equilibrium by taking a random set of variables (here particle positions), and looking for a disorder (here random shifts) compatible with this set, *ie* leading to $H(\{\mathbf{x}\}, \{\mathbf{A}\}) = 0$. One can show that, within mean-field, this creates no bias in the measure. In our model, this means that we can generate safely an equilibrium instance as long as the annealed entropy Eq. (14) is valid, *ie* as long as the liquid is the equilibrium phase. Finding an equilibrium instance in this ensemble requires at most a few tens of seconds for a system with 1000 particles on a desktop computer. This of course, is very useful as we can get easily equilibrated configurations with densities close and even *above* the dynamic glass transition density, as long as we do not reach the Kauzmann transition point, if it exists.

B. Equation of state

Already at the level of the equation of state, we can notice that the system behaves in a mean-field way even for random shifts as small as $\lambda = 1$. As shown in Fig. 6, all the distance between the mean-field and the $3d$ hard sphere equation of state is covered by systems with $0 < \lambda < 1$. The inclusion of ring diagrams does not show any noticeable difference with the leading order for $\lambda > 1$, but it takes the agreement down to $\sim \lambda = 0.5$, which is far beyond its expected domain of applicability ($\lambda \gg 1$).

The monodisperse hard-sphere system without disorder undergoes a first order transition towards a crystal, as does the system with small values of λ. We have checked that nothing occurs in the equation of state for systems with shifts as small as $\lambda = 0.15$. For smaller shifts, a weak first order transition is visible, which increases when we decrease λ.

C. Pair correlation function

We compare the pair correlation function obtained by MC simulations with analytical results of section II. In Fig. 7 we show that for $g_S(\mathbf{x} - \mathbf{y})$ (Eq. (23)), the analytical form derived for large shifts is verified. For finite λ, the usual structure of the $3d$ hard-sphere model appears gradually as we reduce λ.

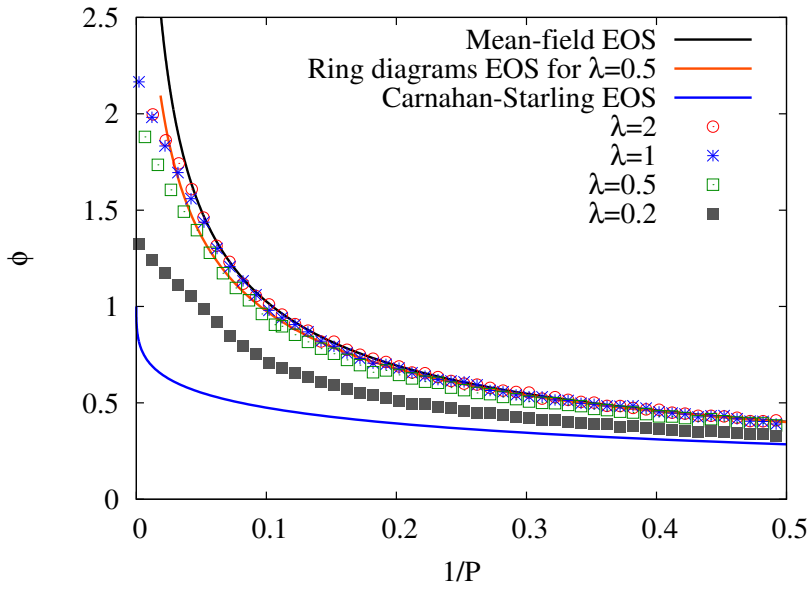


FIG. 6. The equation of state of the model for different values of the shift range λ. Solid lines are the analytical equation of state for the mean-field case (for which it is exact), and for the monodisperse $3d$ hard-sphere system (the Carnahan-Starling approximation). Points are simulation results. The equation of state sticks to the mean-field value for shifts larger than $\lambda = 1$, except at high pressures where a glass transition prevents equilibration.

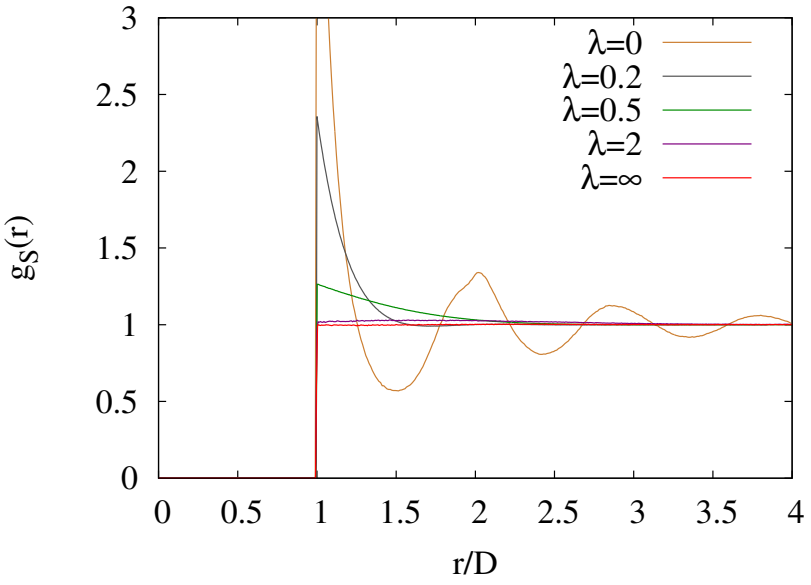


FIG. 7. Pair correlation function $g_S(\mathbf{x}-\mathbf{y})$ (Eq. (23)) of a system of $N = 864$ particles with several values of λ.

V. DYNAMIC GLASS TRANSITION

In this section, we show that in $d = 3$, we observe numerically the presence of a dynamic glass transition at finite pressure, and we study some dynamical properties close to the transition. A numerical simulation cannot exclude that the transition pressure scales with the system size (for example as $P_c \sim \ln N$), but we have given arguments in the previous sections that favor the finite-P_c scenario. Note that, on the contrary, we expect that the Kauzmann pressure P_K might well scale as $\log N$, but we shall not try to prove this in this paper.

Our model allows to study various interesting aspects of the dynamic glass transition. First, we can follow the qualitative evolution of the glass transition from mean-field to finite-dimensions. In particular we ask if we can find in the mean-field limit generic features of the mode-coupling theory, and try to see where these features break down as we move away from mean-field. Secondly, as we can generate equilibrium mean-field configurations at pressures larger than the dynamic glass transition, we can numerically access any desired property in the region between dynamic and equilibrium transitions $P_c < P < P_K$ (but only at infinite λ).

A. Dynamic glass transition

As is well known, mean field approximations give a dynamic transition (e.g. the mode-coupling transition) which is in fact avoided, thanks to activated processes. Here the situation is conceptually more clear: for $\lambda = \infty$ we expect activated processes to be absent, and for finite λ we expect them to destroy any pure dynamic transition. For sufficiently large λ, one may expect that the trace of the dynamic transition is quite clear. The (avoided) dynamic transition pressure will still have a dependence on the range, since even the non-activated dynamics depends on the λ.

To specify this glass transition we look at three standard quantities: relaxation time, diffusion coefficient and dynamic susceptibility $\chi_4(t)$. First we look at the relaxation time of the system obtained from a two-time correlation function:

$$C(q,t) = \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha=1}^{d} \cos\left(q(\mathbf{x}_i^\alpha(0) - \mathbf{x}_i^\alpha(t))\right) \tag{74}$$

The curves shown is this article were obtained with $q = \pi$. The relaxation time is defined by

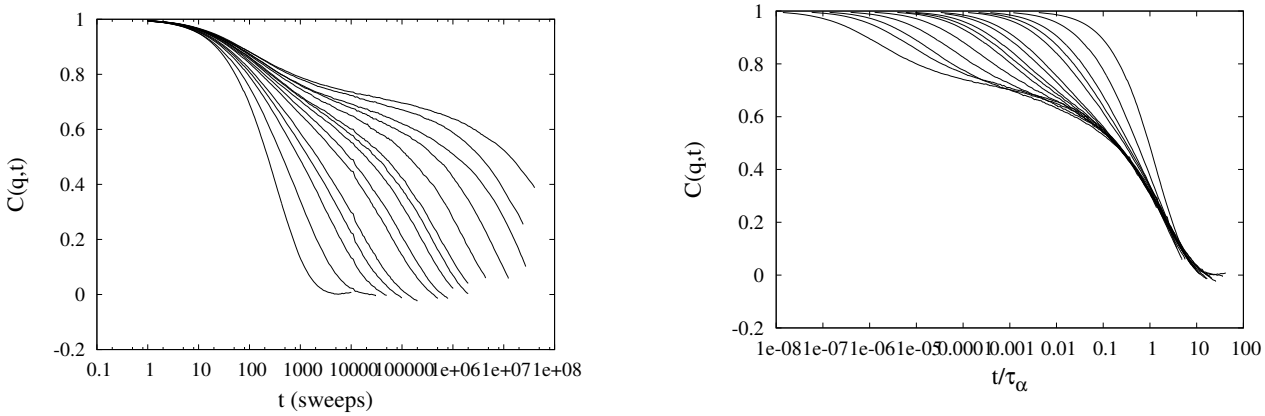


FIG. 8. **Left** Two-time correlation Eq. (74) for the mean-field model for densities between $\phi = 0.531$ and $\phi = 1.7478$. There is a plateau appearing upon compression, and the time needed to escape this plateau increases strongly with pressure, signaling the existence of a dynamic glass transition. **Right**: Same data rescaled by the relaxation time τ_α. For high densities, time-density superposition holds.

the time rescaling that gives the best time-pressure superposition in the α regime as shown in Fig. 8.

The relaxation time shows a super-Arrhenius dependence with pressure (Fig. 9), and seems to diverge for a finite pressure (or density) value, which is characteristic of a fragile glass former. This is independent of the range of the disorder. Varying λ from ∞ to 0.2 increases the glass transition pressure P_d by at most 50%, while the transition density ϕ_d drops by almost a factor 2. This is to be related to the large shift in the equation of state as we go from a mean-field to a $3d$ system, as shown in the previous section .

The same divergence is found for the diffusion coefficient D. In Fig. 10, we plot the relation between D and τ_α, showing a weak violation of the Stokes-Einstein relation, which is commonly observed for supercooled liquids. Note that this curve shows no dependence on λ, and extrapolates smoothly to the mean-field limit, which is quite remarkable, as the violation of Stokes-Einstein relation is often explained by the existence of dynamic heterogeneities, which depend on λ.

A natural quantity to study in a fragile glass former is the $\chi_4(t)$ susceptibility, a measure of dynamic heterogeneities. It is defined as the variance of the correlation C:

$$\chi_4(t) = N(< C(q,t)^2 > - < C(q,t) >^2) \tag{75}$$

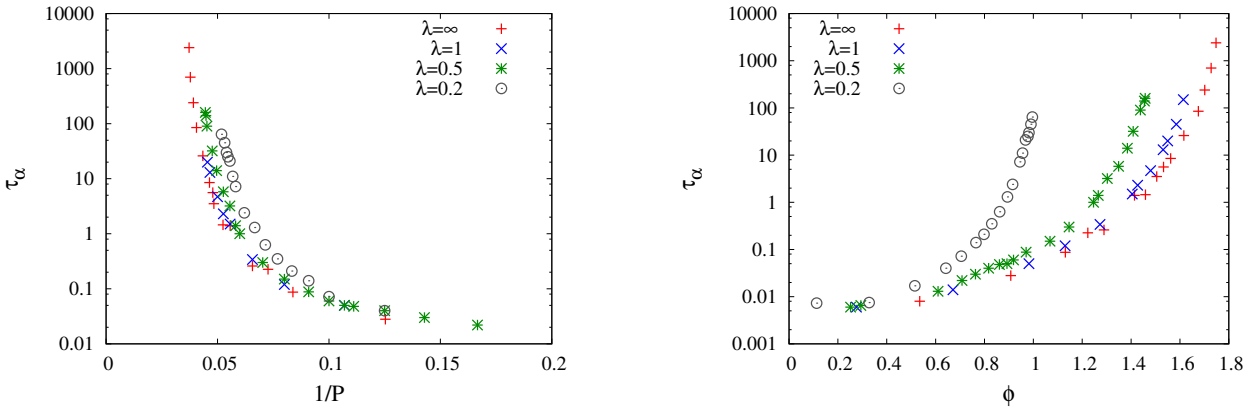


FIG. 9. **Left:** Relaxation time τ_α as a function of the pressure for several values of λ. The relaxation is clearly super-Arrhenius, and there is a divergence at a finite pressure for $\lambda = \infty$. For finite λ, the (apparent) dynamic transition pressure (the analogue of the Mode-coupling transition) slowly decreases when λ decreases. **Right:** Relaxation time τ_α as a function of the density. The glass transition density shows a much broader change with the range of the disorder.

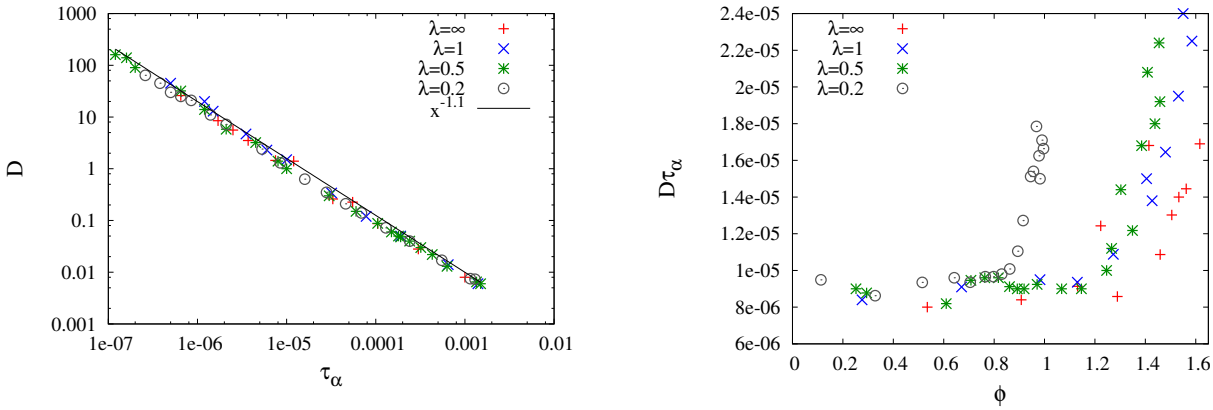


FIG. 10. **Left** Diffusion coefficient as a function of the relaxation time for several values of λ. The diffusion coefficient indicates a glass transition at the same density than the relaxation time. **Right** Evolution of the product $D\tau_\alpha$ with density. The Stokes-Einstein relation predicts a constant $D\tau_\alpha$.

For fragile glass former, this quantity exhibits a peak on a time scale $\sim \tau_\alpha$ with a height that sharply increases when approaching the glass transition from the liquid (low pressure) side. For pressures above the dynamic glass transition (if there is one), we expect $\chi_4(t)$ to saturate to a plateau for a time $\sim \tau_\beta$, the characteristic time of the β-relaxation, with a

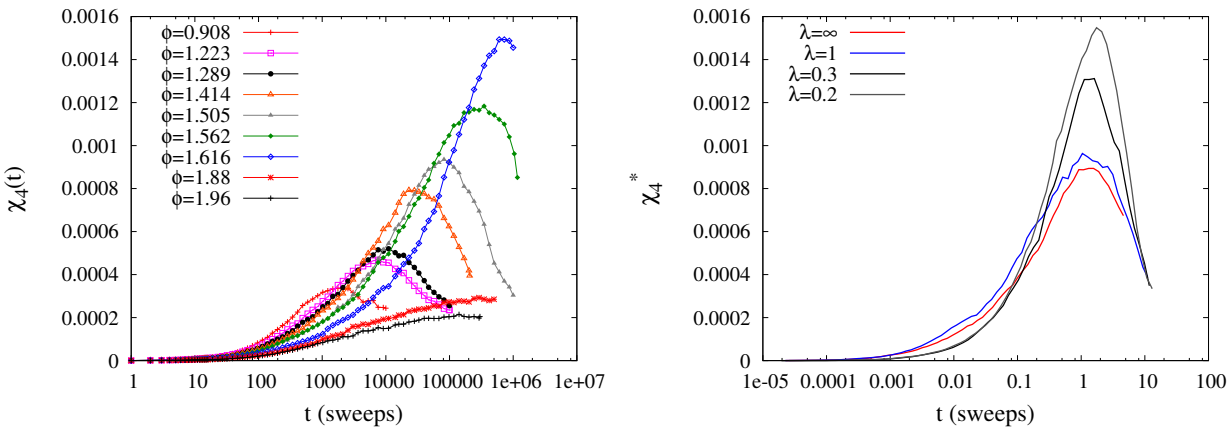


FIG. 11. **Left:** Dynamic susceptibility $\chi_4(t)$ (75) for the mean-field model at several densities. The peak position and value grow rapidly on approaching to the glass transition. **Right:** $\chi_4(t)$ with different values of the range of random shifts λ, for equal relaxation times. Going from $\lambda = \infty$ to $\lambda = 1$ does not affect the dynamic heterogeneities, while for smaller values of λ (closer to finite a dimensional system), heterogeneities increase strongly.

height that increases closer to the dynamic transition. When λ is finite, we cannot reach the glass region, as it is impossible to equilibrate a system with an infinite relaxation time τ_α. However, when $\lambda \to \infty$, we can use the 'planted-configuration' ensemble mentioned above to generate an equilibrium configuration even at a pressure larger than the dynamic glass transition pressure.

A typical result in the mean-field limit of our model for $\chi_4(t)$ is shown in Fig. 11. The two expected behaviors – growth from above and from below – are observed, indicating that we crossed a dynamic glass transition. The location of this qualitative change coincides with the point where the relaxation time seems to diverge, and also to the analytic estimate of the transition pressure we give below.

The dependence of $\chi_4(t)$ on λ (at a given relaxation time) again shows little difference between the $\lambda = 1$ and the mean-field cases (see Fig. 11). Further from mean-field, the height of $\chi_4(t)$ depends on λ, indicating a clear enhancement of the heterogeneities when we get close to the $3d$ system. This is consistent with the idea that a long ranged disorder correlates large regions and thus inhibits heterogeneities occurring on smaller scales.

We can infer the location of the transition by considering the divergence of the peak value χ_4^* of the dynamic susceptibility. This leads to the results compatible with those obtained

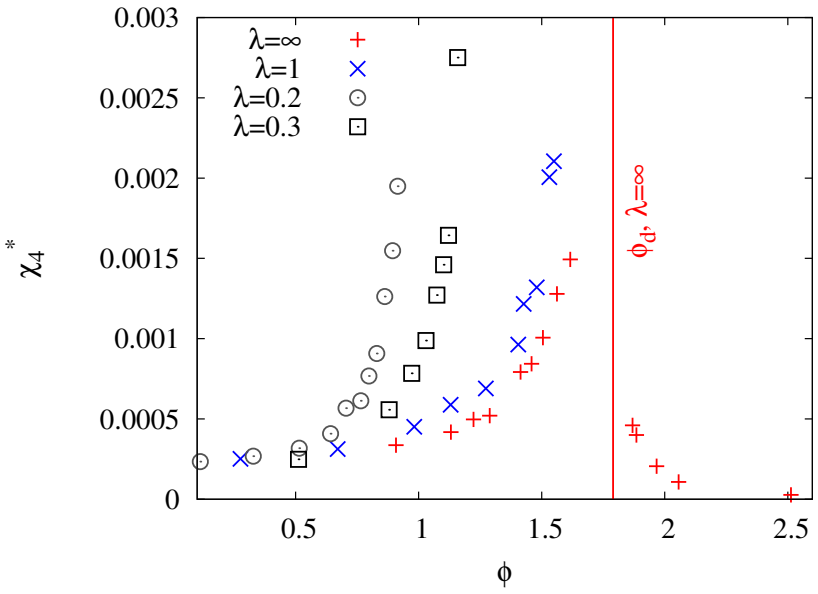


FIG. 12. Peak of the dynamic susceptibility χ_4^* as a function of the density for several values of λ. This quantity shows a slight difference between $\lambda = 1$ and the mean-field model.

from the relaxation time. We plotted the density dependence of the peak value χ_4^* in Fig. 12. Note that in the mean-field case, the divergence can be observed on both sides of the glass transition.

It is striking that, for all these quantities, the mean-field behavior seems to be quite close to the $3d$ hard-sphere model. There is no dramatic change between $\lambda \to \infty$ and $\lambda = 1$. This is also probably true for other choices of the potential V, suggesting that one can create very simply a mean-field caricature of any finite-dimensional glass former by adding random shifts with a range of the order of the range of the potential.

B. The approach to the dynamic transition

The mode-coupling approximation predicts that the timescale τ_α diverges algebraically with the distance to the glass transition density ϕ_c with an exponent $-\gamma$.

$$\tau_\alpha \sim \left(\frac{\phi - \phi_c}{\phi_c} \right)^{-\gamma} \tag{76}$$

In real life, the mode-coupling transition becomes at best a crossover, and the question is to what extent should one believe, and in what temperature-pressure range, extrapolations within mode-coupling functional forms. In our case, we also expect a divergence in the limit

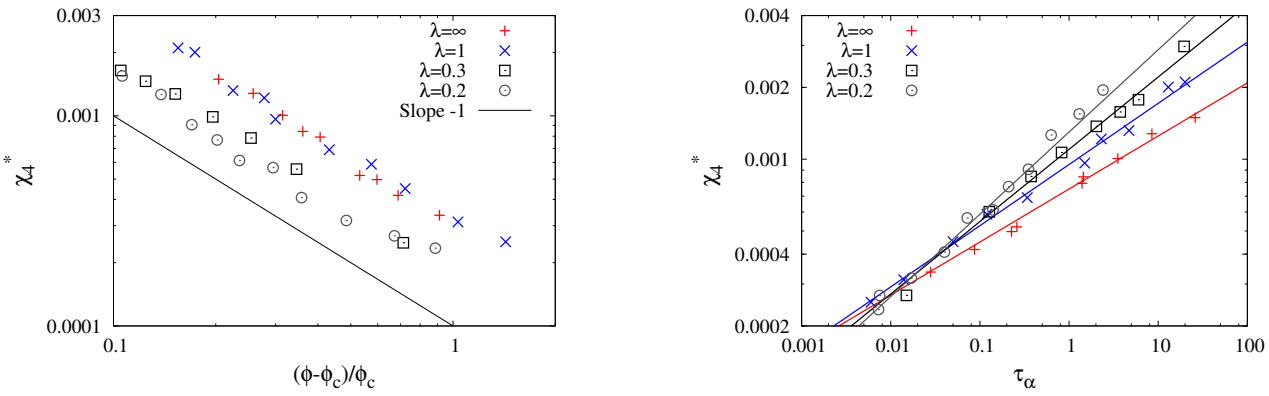


FIG. 13. **Left:** Peak of the dynamic susceptibility χ_4^* as a function of the distance to the dynamic glass transition for different values of λ. The MCT-like scaling $\left(\frac{\phi-\phi_c}{\phi_c}\right)^{-1}$ is clearly visible. **Right:** χ_4^* as a function of τ_α in the same regime. The power law relation obtained in MCT also seems to hold here for every values of λ.

$\lambda = \infty$. What is interesting about this model, is that we may make λ gradually smaller and follow the transition as it becomes a crossover, and keep track on the interpolations as they become less and less obvious, right down to the original particle model.

In order to test the behavior (76), we have to fit our simulation data with two free parameters ϕ_c and γ. In practice, this is a delicate task as one needs to have a relaxation time running over many decades to be able to chose unambiguously the couple $\{\phi_c, \gamma\}$ (see for example[40]). A way to help this procedure is to look at the four-point dynamic susceptibility $\chi_4(t)$. Within MCT, the maximum χ_4^* should diverge[41] like $\chi_4^*(\phi) \sim \left(\frac{\phi-\phi_c}{\phi_c}\right)^{-1}$. This gives us an independent measure of the γ exponent, using the relation $\chi_4^* \sim \tau_\alpha^{1/\gamma}$ if there is a region where mode-coupling scaling holds. We can then look for the pair of parameters $\{\phi_c, \gamma\}$ giving the best fit for both measures.

The results are shown in Fig 13 and Fig. 14. We get an excellent agreement with power law divergence on 6 decades of relaxation time for the mean-field model, as expected. For small values of λ, however, we observe a deviation to the power law scaling when we get close to the transition, presumably due to activated processes, a fact that is well attested for a $3d$ binary hard sphere system[37]. This seems to confirm the idea that mean field theories give correct qualitative features for the relaxation time, but only over a limited range of density not too close to the glass transition. Quite interestingly, intermediate values of λ show a

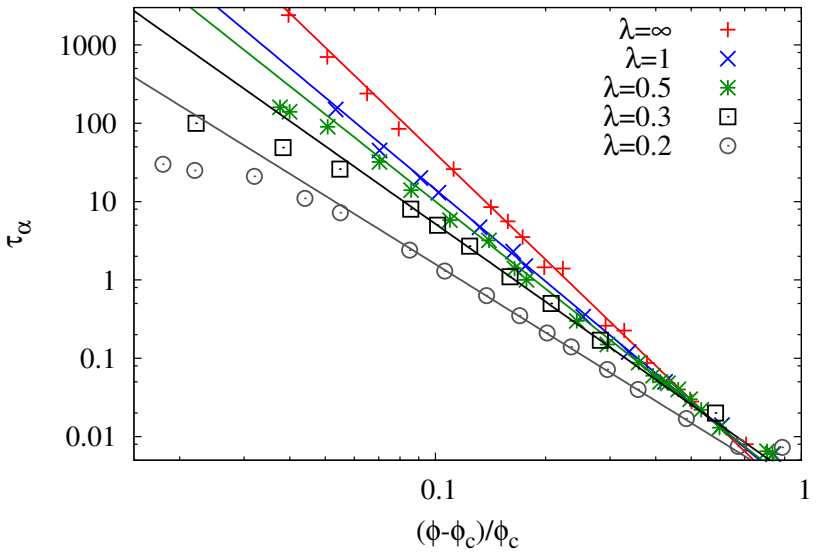


FIG. 14. τ_α as a function of $\dfrac{\phi - \phi_c}{\phi_c}$ for ϕ_c giving the broadest range of densities verifying MCT-like behaviour. The agreement is perfect for values of λ down to 0.5, whereas for $\lambda = 0.2$, the dynamic transition seems to be missed.

good power-law scaling up to $\lambda = 1$, and for $\lambda > 1$ we were not able to observe any evidence of activation within the range of relaxation times that are reachable with our simulations.

One would like to take these simulations all the way down to $\lambda = 0$. Unfortunately, this is not possible with a monodisperse system, but one can use a bidisperse system and follow the same steps. This is what is done in Fig. 15. Here we see that the effect is more clear: in term of relaxation time, the algebraic divergence is followed on two decades when $\lambda = 0$, but extends to more than three decades when $\lambda = 1$. In figure 16 we show the behavior of the extrapolated dynamical transition density and the γ exponent as a function of λ. We observe that as λ is lowered, these values continuously approach the known values for $3d$ systems, both in the monodiperse[42] and in the bidisperse case[37].

The relaxation curves for the correlations contain information beyond that of the timescale τ_α. The shape of the relaxation curves does depend on the range of the disorder, as is presented on Fig. 17, with the β-relaxation part becoming slower when λ decreases, both in the case of monodisperse and of bidisperse systems. There is no visible difference between $\lambda = 1$ and $\lambda = \infty$, yet another indication that for this range of disorder, the system behaves in a mean-field manner. For small λ, we do not observe a complete separation

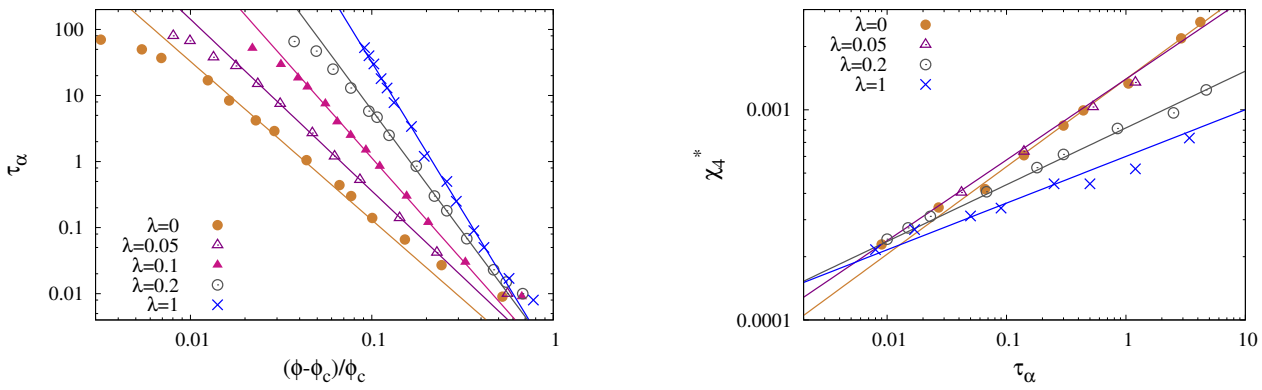


FIG. 15. **Left:** τ_α as a function of $\dfrac{\phi - \phi_c}{\phi_c}$ for ϕ_c giving the broadest range of densities verifying MCT-like behaviour. The agreement is perfect for values of λ down to 0.5, whereas for $\lambda = 0.2$, the dynamic transition seems to be missed.

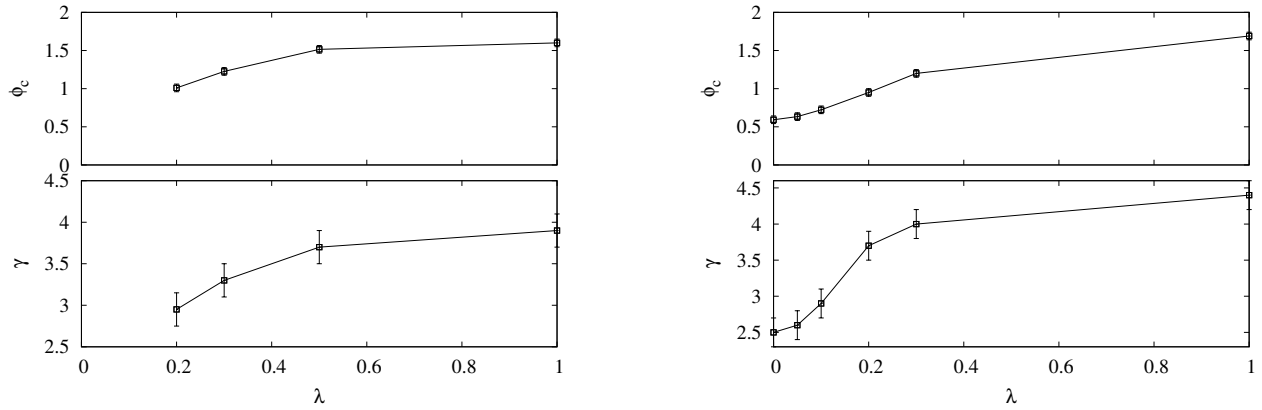


FIG. 16. The values of the parameters of the MCT-like divergence, for different values of λ, in the monodisperse (left) and bidisperse (right) cases. These quantities show a continuous behavior from the $3d$, $\lambda = 0$ system to the mean field $\lambda = \infty$ one.

between α and β-relaxations, and the plateau is not well defined. These features however should strongly depend on the microscopic dynamics, and it is known that Monte-Carlo dynamics leads to a longer β-relaxation than molecular dynamics (see for example[43]).

Remarkably, the α-relaxation shape is almost insensitive to the value of λ in the monodisperse case. We can just barely notice an increase of the slope when λ gets smaller, a feature that appears much more clearly in the binary mixture case, as we can access lower λ values.

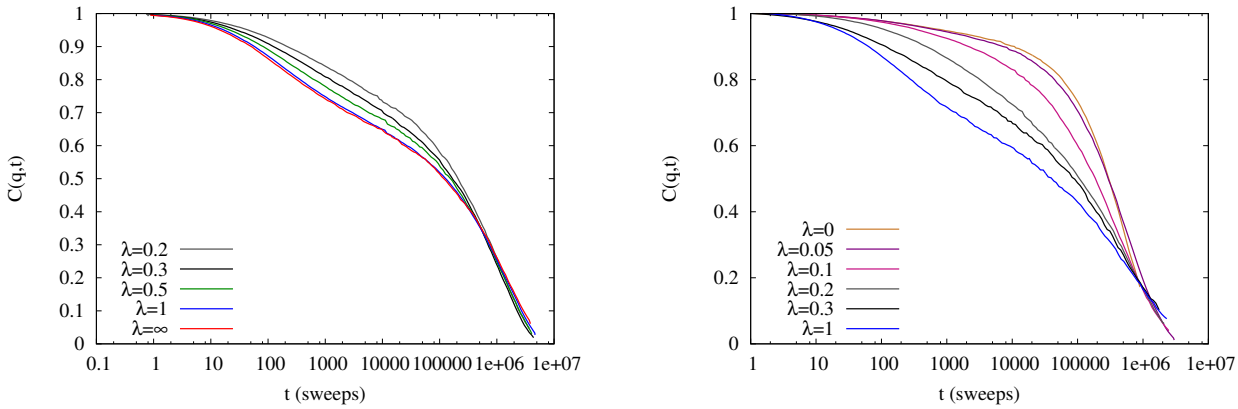


FIG. 17. Relaxation curves $C(q,t)$ with different values of the range of random shifts λ, for equal relaxation times. **Left:** monodisperse case. The main evolution while tuning λ is a lengthening the β-relaxation. **Right:** Bidisperse case. The evolution is emphasized here. The shape of the α-relaxation depends varies strongly between the mean-field case and small values of λ.

C. Small or large exponent?

We wish to stress again that our goal is this work is to perform a data analysis of the same type as performed with MCT, and in particular we wanted to have an exponent γ that fits the divergence of τ_α on the broadest possible range *and* satisfies the relation between χ_4^* and τ_α. It is clear that by relaxing the constraint given by χ_4^* , we can fit the divergence of τ_α on a broader range, and possibly on the whole available range, just by taking an exponent of the order of four, and a larger density for the divergence point (see for instance[40]).

Indeed, if one looks at the relation χ_4^* versus τ_α very close to the transition (something we have not done here but can be found in Fig. 3 of Brambilla *et al.*[37]), one can fit the relation with a larger γ on a restricted range.

Then, one can legitimately think that the exponent $\gamma \simeq 4.5$ we find in the mean-field limit is also the one of the $3d$ hard sphere system, as long as one accepts to relax the constraint on the (mode-coupling inspired) relation of χ_4^* versus τ_α. Therefore, what our work proves is that, provided we restrict ourselves to orthodox MCT fitting, the glass transition is more and more mode-coupling-like when we approach mean-field and the part of mode-coupling divergence which is observed in finite dimension is somehow a shadow of the mean-field one. What is appealing in this point of view is that the analysis gives for the $3d$ bidisperse case an exponent $\gamma \simeq 2.5$, which is compatible with what has already been found in experiments

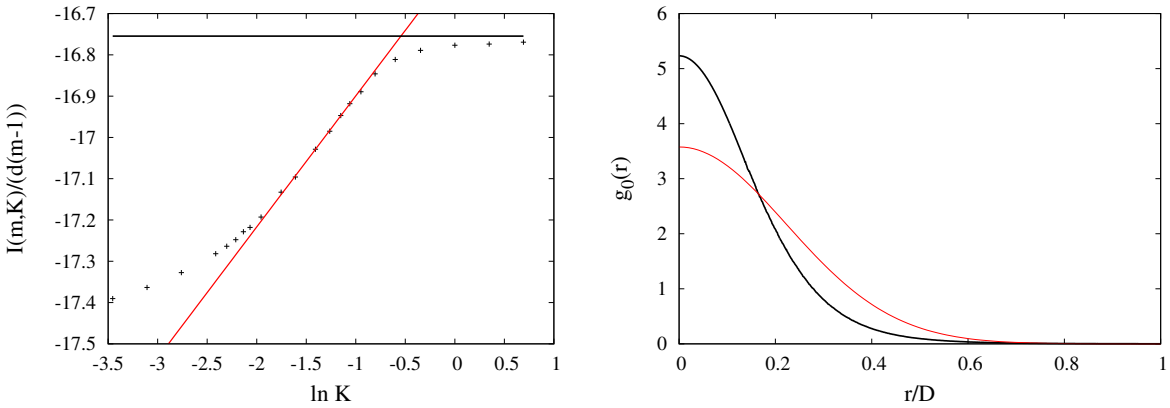


FIG. 18. **Left:** The function defined in Eq.(95), in terms of the "cage size" parameter K, for $m = 0.96$. The solution for the transition pressure is obtained by searching for the point with the largest gradient, which is $1/\rho_d$. One also obtains the estimated cage size at this point. **Right:** Density profiles of a single particle in its cage, defined by Eq. (77), obtained from simulations (in black), and from analytical approach with a Gaussian ansatz (in red).

and simulations of comparable systems[37,44,45], and is reasonably close to the real MCT (not only its phenomenology) for a monodisperse system[46].

D. Analytic estimation of the dynamic transition

One quick way to determine dynamic (mode coupling-like) transition points, is to make a static calculation of the equilibrium state, considered as an ensemble of metastable ergodic components; or, equivalently, to look for the lowest pressure at which the *effective potential* (free-energy at fixed distance between configurations) still has two minima.

In Appendix A we do this, leading to the determination in the figure below: The estimated transition density is $\phi_d = 2^{-d}\rho_d = 1.65$ (see left-hand side of figure 18) to be compared with the value estimated numerically $\phi_d = 1.82$. Note that the analytic computation is not exact because it relies on a Gaussian approximation.

The estimated cage size is also consistent with the simulated values. In the right-hand side figure 18, we plot the quantity:

$$g_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} < \sum_i \delta\left[(\mathbf{x}_i - < \mathbf{x}_i >) - \mathbf{r}\right] > \tag{77}$$

which is as the density profile of a single particle in its cage, and is the long time limit of

the so-called van Hove self-correlation function.

VI. ONSET PRESSURE

A decade ago, Sastry *et al.* introduced a temperature scale $T_{on} > T_g$ in supercooled liquids, the so-called onset temperature[13]. They noticed that in a Lennard-Jones binary mixture, the energy of the inherent structures (the configurations reached after a quench at $T = 0$) associated with equilibrium configurations at a temperature T shows a crossover from a roughly constant value above T_{on} to a regime where it decreases when T decreases. They argued that this temperature is the one at which the dynamics becomes landscape-influenced, with a super-Arrhenius dependence of the relaxation time. It was a few years later argued[47] that there is a connection between T_{on} and the computed mode-coupling density temperature T_c, opening the possibility that in mean-field systems T_{on} and $T_g (= T_c)$ might coincide. The question is legitimate, since one expects that for the spherical p-spin glass, the two temperatures do indeed coincide.

In this section, we show that this connection does not exist for our model. Because we are dealing with hard spheres, an inherent structure is the (infinite pressure) configuration reached after a rapid compression process, like the one introduced in[48]. In figure 19 we plot the inherent structure density reached after such a process, in terms of the initial density, *for the model with* $\lambda = \infty$. The crossover, corresponding to the 'onset density' (which is the relevant quantity for hard spheres, instead of temperature, see previous section) is clearly visible. The dynamic transition in this mean-field limit ($d = 3$) occurs at density $\phi_g = 1.82$, while we find here $\phi_{on} \simeq 1.15$. Because ϕ_g is a well defined quantity here, we see beyond doubt that both densities do not coincide. As expected, the crossover density coincides with the point where the relaxation (74) starts to show a shoulder. Thus, also in the mean-field limit, ϕ_{on} marks the onset of a qualitative change in the dynamics (see Fig.8), which becomes landscape influenced.

VII. CONCLUSIONS

We have introduced an approximation scheme for particle systems that is close in spirit to the Mode-Coupling approximation, but has the advantage that one may construct a con-

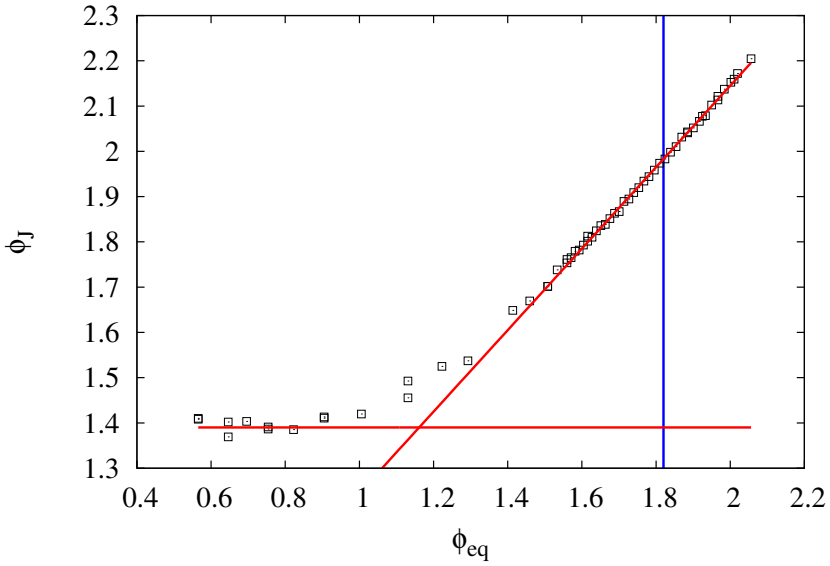


FIG. 19. Inherent structure density ϕ_J as a function of the equilibrium liquid density ϕ_{eq}. The crossover density is clearly different from the dynamic glass transition point, indicated by the vertical blue line.

tinuous range of models, with at one end the original one, and at the other end one for which the approximation is exact. The approximation becomes better at higher dimensionality of space, everything else remaining equal.

As it stands, the present scheme is derived from the microscopic model. This was originally the case also with the Mode-Coupling equations, although the standard practice has become to modify freely the interactions in such a way as to obtain the observed static structure factor and transition temperature or pressure. In our case, the analogous procedure would be to substitute the true potential by one based on the pair correlation function (23)

$$V_{eff} = -T \ln[g(r)] \tag{78}$$

We have not tried this strategy.

In this paper we have not discussed the possible static Kauzmann transition, and we suspect that it might happen at divergent pressures, of the order of $\ln \lambda$, *i.e.* divergent in the mean-field limit.

By following the model from the original problem to its mean-field limit, we have used the present construction to give new arguments on the existence of a vestige of the genuine mean-field dynamic transition, following a mode-coupling-like behavior. We also argued

conclusively that the 'onset' temperature (or pressure) should not be identified with the dynamic transition. More generally, one may follow this strategy to decide whether features found in true system that one 'explains' within random first order theory, really extrapolate to the corresponding feature in the limit in which the theory is exact.

ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank Ludovic Berthier, Florent Krzakala, Marco Tarzia and Francesco Zamponi for discussing with us various points of this work.

APPENDIX A: AN ESTIMATION OF THE DYNAMICAL TRANSITION PRESSURE FROM REPLICAS

Physical discussion

The dynamic glass transition is related to the existence of an exponential number of amorphous metastable states. Above a given dynamic glass transition density ϕ_d, the liquid phase can be seen as the sum of all these states.

To derive the properties of the model at high density in order to test the above scenario, we will study the partition function of m copies of the original system:

$$Z_m = \int \prod_{\alpha=1}^{m} \prod_k \mathrm{d}\mathbf{x_k}^\alpha \exp\left(- \sum_{\alpha=1}^{m} \sum_{ij} V(\mathbf{x_i}^\alpha - \mathbf{x_j}^\alpha - \mathbf{A_{ij}}) \right) \tag{79}$$

The idea is the following[49–52]: if we force the m copies to be close one another by adding a small coupling term between them, we can expect that if we study the system at a density higher than ϕ_d, and switch off the coupling after taking the thermodynamic limit, the m copies will be confined in the same metastable state.

This is done in practice by looking at the entropy of the replicated system:

$$S = \overline{\ln Z_m} = \lim_{n \to 0} \frac{1}{n} \left(\overline{Z_m^n} - 1 \right) \tag{80}$$

where we use the replica trick to average over disorder the logarithm of Z_m. Looking more closely to $\overline{Z_m^n}$, we see that it can be interpreted as the partition function of N 'molecules'

$\underline{\mathbf{x_i}} = \{\mathbf{x}_i^1, ..., \mathbf{x}_i^{nm}\}$ made of nm spheres:

$$\begin{aligned}\overline{Z_m^n} &= \int \prod_{ij} \mathrm{d}\mathbf{A_{ij}} P(\mathbf{A_{ij}}) \int \prod_{\alpha=1}^{mn} \prod_k \mathrm{d}\mathbf{x_k}^\alpha \exp\left(-\sum_{\alpha=1}^{mn} \sum_{ij} V(\mathbf{x_i}^\alpha - \mathbf{x_j}^\alpha - \mathbf{A_{ij}})\right) \\ &= \int \prod_k \mathrm{d}\underline{\mathbf{x_k}} \prod_{ij} \int \mathrm{d}\mathbf{A_{ij}} P(\mathbf{A_{ij}}) \exp\left(-\sum_{\alpha=1}^{mn} \sum_{ij} V(\mathbf{x_i}^\alpha - \mathbf{x_j}^\alpha - \mathbf{A_{ij}})\right)\end{aligned} \tag{81}$$

Then, using standard liquid theory techniques, we are able to write the entropy Eq. (80) as a functional of the density of molecules $\rho(\underline{\mathbf{x}})$. The metastable states of the system are then the maxima of this entropy with respect to $\rho(\underline{\mathbf{x}})$ when $m = 1$, which we expect to couple replicas.

Replicated canonical formalism

We have to study the following partition function Eq. (81). Introducing $\underline{\mathbf{x_i}} = \{\mathbf{x_i}^1, ..., \mathbf{x_i}^{nm}\}$, we can see Eq. (81) as the partition function of a N molecules interacting via a potential $\tilde{V}$ such that:

$$\left[1 + \overline{f}_r(\underline{\mathbf{x}} - \underline{\mathbf{y}})\right] = \exp\left(-\tilde{V}(\underline{\mathbf{x}} - \underline{\mathbf{y}})\right) = \int P(\mathbf{A})\mathrm{d}\mathbf{A} \exp\left(-\sum_{\alpha=1}^{mn} \sum_{ij} V(\mathbf{x}^\alpha - \mathbf{y}^\alpha - \mathbf{A})\right) \tag{82}$$

Each 'molecule' $\underline{\mathbf{x_i}}$ is made of n independent sets of m coupled (in the same state) original particles. Then, Eq. (81) reads:

$$\overline{Z_m^n} = \int \prod_i \mathrm{d}\underline{\mathbf{x_i}} \prod_{ij} \left[1 + \overline{f}_r(\underline{\mathbf{x_i}} - \underline{\mathbf{x_j}})\right] \tag{83}$$

We wish to do a Mayer expansion like in the non-replicated case, but we cannot add a convenient combinatoric prefactor in (83), as we do not know what it should be *a priori*. However the specific properties of the random-shift model allows us to do a canonical treatment of the partition function as we show in the following. Introducing the density of molecules $\rho(\underline{\mathbf{x}})$ by:

$$\rho(\underline{\mathbf{x}}) = \sum_i \delta(\underline{\mathbf{x}} - \underline{\mathbf{x_i}}) \tag{84}$$

we can rewrite $\overline{Z_m^n}$ as:

$$\overline{Z_m^n} = \int \mathrm{d}\underline{\mathbf{x_i}} \int \mathrm{D}[\rho(\mathbf{x})]\delta\left(\rho(\underline{\mathbf{x}}) - \sum_i \delta(\underline{\mathbf{x}} - \underline{\mathbf{x}}_i)\right) \exp\left[\frac{1}{2} \int \mathrm{d}\underline{\mathbf{x}}\mathrm{d}\underline{\mathbf{y}} \rho(\underline{\mathbf{x}})\rho(\underline{\mathbf{y}}) \ln\left[1 + \overline{f}_r(\underline{\mathbf{x}} - \underline{\mathbf{y}})\right]\right] \tag{85}$$

We may now exponentiate the δ constraint at the cost of adding a second field $\hat{\rho}$, and integrating over the $\underline{\mathbf{x_i}}$'s:

$$\overline{Z_m^n} = \int \mathrm{D}[\rho(\underline{\mathbf{x}})]\mathrm{D}[\hat{\rho}(\underline{\mathbf{x}})] \exp\left\{ i\int \mathrm{d}\underline{\mathbf{x}}\hat{\rho}(\underline{\mathbf{x}})\rho(\underline{\mathbf{x}}) + N\ln\int \mathrm{d}\underline{\mathbf{x}}e^{-i\hat{\rho}(\underline{\mathbf{x}})} + \frac{1}{2}\int \mathrm{d}\underline{\mathbf{x}}\mathrm{d}\underline{\mathbf{y}}\rho(\underline{\mathbf{x}})\rho(\underline{\mathbf{y}})\ln\left[1+\overline{f}_r(\underline{\mathbf{x}}-\underline{\mathbf{y}})\right]\right\} \tag{86}$$

The next important step is to look more closely at the function $\overline{f}_r(\underline{\mathbf{x}}-\underline{\mathbf{y}})$, as we did in the non-replicated case. In the integral of Eq. (82), the exponential of the potential V vanishes 1 whenever the two molecules in $\underline{\mathbf{x}}$ and $\underline{\mathbf{y}}+\mathbf{A}$ overlap, and gives 1 otherwise. Then we have:

$$-nm\frac{v_d}{V} \leq \overline{f}_r(\underline{\mathbf{x}}-\underline{\mathbf{y}}) \leq -\frac{v_d}{V} \tag{87}$$

Thus, by expanding the logarithm, we get:

$$\overline{Z_m^n} = \int \mathrm{D}[\rho(\underline{\mathbf{x}})]\mathrm{D}[\hat{\rho}(\underline{\mathbf{x}})] \exp\left\{ i\int \mathrm{d}\underline{\mathbf{x}}\hat{\rho}(\underline{\mathbf{x}})\rho(\underline{\mathbf{x}}) + N\ln\int \mathrm{d}\underline{\mathbf{x}}e^{-i\hat{\rho}(\underline{\mathbf{x}})} + \frac{1}{2}\int \mathrm{d}\underline{\mathbf{x}}\mathrm{d}\underline{\mathbf{y}}\rho(\underline{\mathbf{x}})\rho(\underline{\mathbf{y}})\overline{f}_r(\underline{\mathbf{x}}-\underline{\mathbf{y}})\right\} \tag{88}$$

We wish then to evaluate this integral by saddle point with respect to the fields ρ and $\hat{\rho}$ (because each term in the exponential is of order N, including the last one, due to the value of f). This gives:

$$\begin{aligned} \rho(\underline{\mathbf{x}}) &= N\frac{e^{-i\hat{\rho}(\underline{\mathbf{x}})}}{\int \mathrm{d}\underline{\mathbf{x}}e^{-i\hat{\rho}(\underline{\mathbf{x}})}} \\ \hat{\rho}(\underline{\mathbf{x}}) &= i\int \mathrm{d}\underline{\mathbf{y}}\rho(\underline{\mathbf{y}})\overline{f}_r(\underline{\mathbf{x}}-\underline{\mathbf{y}}) \end{aligned} \tag{89}$$

Thus, the logarithm of the partition function is:

$$\ln\overline{Z_m^n} = -\int \mathrm{d}\underline{\mathbf{x}}\rho(\underline{\mathbf{x}})\ln\rho(\underline{\mathbf{x}}) + \frac{1}{2}\int \mathrm{d}\underline{\mathbf{x}}\mathrm{d}\underline{\mathbf{y}}\rho(\underline{\mathbf{x}})\rho(\underline{\mathbf{y}})f(\underline{\mathbf{x}}-\underline{\mathbf{y}}) + N\ln N \tag{90}$$

We wish to stress the similarity of Eq. (90) with Eq. (14). In fact the average over disorder does exactly the same job for the replicated liquid than for the bare non-replicated liquid: it disallows 'three-molecule effective interactions', just like in a high-dimensional system.

Location of the dynamic transition, within the Gaussian ansatz

We may obtain an approximation for ρ by assuming it has a Gaussian form. Of course, this ansatz will not be a solution of the full saddle point equation Eq. (89), but we can still extremize the entropy Eq. (90) within this ansatz. A natural choice is the ansatz[53]:

$$\rho(\underline{\mathbf{x}}) = \frac{N}{V^n}\prod_{\gamma=1}^{n}\int \mathrm{d}\mathbf{X}_\gamma \frac{1}{(2\pi K)^{md/2}} \exp\left[\sum_{\alpha=\gamma(m-1)+1}^{\gamma m}\frac{(\mathbf{x}^\alpha-\mathbf{X}_\gamma)^2}{2K}\right] \tag{91}$$

Note the similarity with the dynamic ansatz.

This is a 1-step replica symmetry breaking (1-RSB) ansatz. Injecting Eq. (91) in the partition function Eq. (90) leads to integrals exactly similar to the ones one has compute in the hard sphere system (without random shifts). This has been done in[53]. Following the computations along the lines of[53], one finds:

$$\frac{S[\rho(\underline{\mathbf{x}})]}{N} = \ln N + 1 - \ln\rho - \frac{d}{2}(1-m)\ln(2\pi K) + \frac{d}{2}\ln m - \frac{d}{2}(1-m) - \frac{\rho}{2}I(m,K) \tag{92}$$

where $I(m,K)$ is the integral:

$$I(m,K) = \int \mathrm{d}\mathbf{X}\left[\int \mathrm{d}\mathbf{x}\mathrm{d}\mathbf{y}\frac{1}{(2\pi K)^d}\exp\left(\frac{(\mathbf{x}-\mathbf{X})^2}{2K}\right)\exp\left(\frac{\mathbf{y}^2}{2K}\right)\chi(\mathbf{x}-\mathbf{y})\right]^m \tag{93}$$

Then, the saddle point equation on K reads:

$$\frac{d(m-1)}{\rho} = \frac{\partial I(m,K)}{\partial \ln K} \tag{94}$$

Thus, there exist metastable states in the liquid phase (which is recovered in the limit $m \to 1$) if there is a cage size K which verifies:

$$\frac{1}{\rho} = \lim_{m\to 1}\frac{1}{d(m-1)}\frac{\partial I(m,K)}{\partial \ln K} \tag{95}$$

The dynamic glass transition density is ρ_d, beynd which no solution to this equation can be found. It is possible to compute $I(m,K)$ numerically, and we find $\phi_d = 2^{-d}\rho_d \simeq 1.65$ for $d = 3$ (see Fig. 18), not far from the value (1.82) found in numerical simulations. The value of K at the transition is also comparable with what is found in the simulations (see Fig. 18).

APPENDIX B : GAUSSIAN ANSATZ FOR THE MEAN-FIELD DYNAMICS

A. Notation

The calculation we are going to follow is quite heavy. It may be made somewhat more compact, and one may follow the analogy with the static treatment better, by using the supersymmetric notation[35] (see[54,55]). One introduces two extra Grassmann variables θ et $\overline{\theta}$. Denoting $a = (t, \theta, \overline{\theta})$, the trajectories $\mathbf{x}(t)$ and $\hat{\mathbf{x}}(t)$ may be encoded in a superfield $\psi(a)$:

$$\psi(a) = \mathbf{x}(t) + \theta\overline{\theta}\hat{\mathbf{x}}(t) \tag{96}$$

Defining the operator D_a as

$$D_a = T\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\bar{\theta}} + \theta\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial t} - \frac{\partial}{\partial t} \tag{97}$$

we have:

$$\Phi[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}}] = \int \mathrm{d}a\mathrm{d}b\ \delta(b-a)D_a\left(\psi(a)-\psi(b)\right)^2 \tag{98}$$

Similarly:

$$\begin{aligned} 1+\overline{f}_d[\mathbf{x},\hat{\mathbf{x}},\mathbf{x}',\hat{\mathbf{x}}'] &= \int \mathrm{d}\mathbf{A}P(\mathbf{A})\exp\left\{-\frac{1}{2}\int_0^\tau \mathrm{d}t\ \hat{\mathbf{x}}(t)\nabla_{\mathbf{x}}V(\mathbf{x}-\mathbf{y}-\mathbf{A})) + \hat{\mathbf{y}}(t)\nabla_{\mathbf{y}}V(\mathbf{y}-\mathbf{x}-\mathbf{A})\right\} \\ &= \int \mathrm{d}\mathbf{A}P(\mathbf{A})\exp\left\{-\frac{1}{2}\int \mathrm{d}a\ V\left(\psi(a)-\psi'(a)-\mathbf{A}\right)\right\} \\ &= 1+\overline{f}_d[\psi,\psi'] \end{aligned} \tag{99}$$

The action can be written in the following compact way:

$$\begin{aligned} \mathcal{S}\left[\rho[\psi]\right] = \int \mathrm{D}\psi\rho[\psi]\ln\left[\rho[\psi]\right] + \int \mathrm{D}\psi\rho[\psi]\int \mathrm{d}a\ \psi(a)D_a\psi(a) \\ -\frac{1}{2}\int \mathrm{D}[\psi,\psi']\rho[\psi]\rho[\psi']\overline{f}_d[\psi-\psi'] - N\ln N \end{aligned} \tag{100}$$

By analogy with the statics, one may make a 'Gaussian' ansatz ρ[55]:

$$\rho[\psi] = \frac{\sqrt{2}}{V\ \det^{\frac{1}{2}}(\mathcal{B})}\int d\bar{\mathbf{x}}\ \exp\left[-\int dadb\ \mathcal{B}^{-1}(a,b)\ (\psi(a)-\bar{\mathbf{x}})(\psi(b)-\bar{\mathbf{x}})\right] \tag{101}$$

with

$$\mathcal{B}(a,a) = 0 \quad \forall \quad a \tag{102}$$

In components, the super-correlators read:

$$\begin{aligned} \mathcal{B}(a,b) &= B(t_a,t_b) - \overline{\theta}_a\theta_a R(t_b,t_a) - \bar{\theta}_b\theta_b R(t_a,t_b) + D(t_a,t_b)\bar{\theta}_a\theta_a\bar{\theta}_b\theta_b \\ \mathcal{B}^{-1}(a,b) &= \tilde{B}(t_a,t_b) - \overline{\theta}_a\theta\tilde{R}(t_b,t_a) - \bar{\theta}_b\theta_b\tilde{R}(t_a,t_b) + \tilde{D}(t_a,t_b)\bar{\theta}_a\theta_a\bar{\theta}_b\theta_b \end{aligned} \tag{103}$$

and they are related through:

$$\int \mathrm{d}\bar{\theta}_b\mathrm{d}\theta_b\mathrm{d}t_b\ \mathcal{B}(a,b)\mathcal{B}^{-1}(b,c) = \delta(\bar{\theta}_a-\bar{\theta}_c)\delta(\theta_a-\theta_c)\delta(t_a-t_c) \tag{104}$$

This inversion formula may be developed, to obtain the "tilde" variables in terms of the ones without tilde.

In equilibrium, the fluctuation-dissipation theorem implies that $\mathcal{B}$ and $\mathcal{B}^{-1}$ take the form:

$$\begin{aligned} \mathcal{B}(a,b) &= B(t_a-t_b) - \overline{\theta}_a\theta_a R(t_b-t_a) - \bar{\theta}_b\theta_b R(t_a-t_b) \\ \mathcal{B}^{-1}(a,b) &= \tilde{B}(t_a-t_b) - \overline{\theta}_a\theta_a\tilde{R}(t_b-t_a) - \bar{\theta}_b\theta_b\tilde{R}(t_a-t_b) \end{aligned} \tag{105}$$

where

$$R(t) = -\frac{1}{T}\frac{\partial B}{\partial t} \quad ; \quad \tilde{R}(t) = -\frac{1}{T}\frac{\partial \tilde{B}}{\partial t} \tag{106}$$

where R and $\tilde{R}$ are zero for negative time-differences, due to causality.

It is easy to show that:

$$\Phi[\mathbf{x}, \hat{\mathbf{x}}] = \frac{1}{V}\int \mathrm{d}\bar{\mathbf{x}} \int \mathrm{d}a\mathrm{d}b\, \delta(b-a) D_a(\psi(a) - \bar{\mathbf{x}})(\psi(b) - \bar{\mathbf{x}}) \tag{107}$$

The super-correlator $\mathcal{B}$ is given by:

$$\mathcal{B}(a,b) = \int \mathrm{D}\psi\, (\psi(a) - \psi(b))^2\, \rho[\psi] \tag{108}$$

Inserting this ansatz in Eq. (100), we get:

$$\mathcal{S}(\mathcal{B}) = -\frac{1}{2}\mathrm{Tr}\ln\mathcal{B} + \int \mathrm{d}a\mathrm{d}b\, \delta(a-b) D_a \mathcal{B}(a,b) - \mathcal{S}_{int}(\mathcal{B}) \tag{109}$$

with

$$\begin{aligned}\mathcal{S}_{int}(\mathcal{B}) \;=\; & \frac{1}{V^2 \det\mathcal{B}} \int \mathrm{D}[\psi,\psi'] \int \mathrm{d}\bar{\mathbf{x}}\mathrm{d}\bar{\mathbf{y}} \\ & \exp\left[-\int \mathrm{d}a\mathrm{d}b\, \mathcal{B}^{-1}(a,b)\left[(\psi(a)-\bar{\mathbf{x}})(\psi(b)-\bar{\mathbf{x}}) + (\psi'(a)-\bar{\mathbf{y}})(\psi'(b)-\bar{\mathbf{y}})\right]\right] \overline{f}_d[\psi,\psi']\end{aligned} \tag{110}$$

The integrand is invariant with respect to independent translations of $\mathbf{x}$ and $\mathbf{y}$, because they may be absorbed into the shift $\mathbf{A}$, so we may write:

$$\mathcal{S}_{int}(\mathcal{B}) = \frac{1}{\det\mathcal{B}} \int \mathrm{D}[\psi,\psi'] \exp\left[-\int \mathrm{d}a\mathrm{d}b\, \mathcal{B}^{-1}(a,b)\left[\psi(a)\psi(b) + \psi'(a)\psi'(b)\right]\right] \overline{f}_d[\psi,\psi'] \tag{111}$$

The saddle point equation gives:

$$0 = \frac{\delta\mathcal{S}}{\delta\mathcal{B}(a,b)} = -\frac{1}{2}\mathcal{B}^{-1}(a,b) + \delta(a-b)D_a - \frac{\delta\mathcal{S}_{int}}{\delta\mathcal{B}(a,b)} \tag{112}$$

with:

$$\frac{\delta\mathcal{S}_{int}}{\delta\mathcal{B}(a,b)} = \frac{1}{2}\mathcal{B}^{-1}(a,b) - \left[\mathcal{B}^{-1} \otimes \langle\psi(a')\psi(b')\rangle_{int} \otimes \mathcal{B}^{-1}\right](a,b) \tag{113}$$

and:

$$\langle\bullet\rangle_{int} = \int \mathrm{D}\psi \int \mathrm{D}\psi' \bullet \rho[\psi]\rho[\psi']\, \overline{f}_d[\psi,\psi'] \tag{114}$$

Making the convolution product with $\mathcal{B}(b,c)$, we obtain:

$$0 = D_a\mathcal{B}(a,b) + \int \mathrm{d}c\, \Sigma(a,c)\mathcal{B}(c,b), \tag{115}$$

where Σ is given by

$$\Sigma(a,b) = -2\left[\mathcal{B}^{-1} \otimes \langle \psi(a')\psi(b')\rangle_{int} \otimes \mathcal{B}^{-1}\right](a,b), \tag{116}$$

also of the form (103):

$$\Sigma(a,b) = \Sigma_B(t_a - t_b) - \overline{\theta}_a\theta_a\Sigma_R(t_b - t_a) - \bar{\theta}_b\theta_b\Sigma_R(t_a - t_b) \tag{117}$$

Σ_B and Σ_R satisfy also a fluctuation-dissipation relation:

$$\Sigma_R(t) = -\frac{1}{T}\frac{\partial \Sigma_B}{\partial t} \tag{118}$$

Because correlation and response satisfy a fluctuation-dissipation relation, we may write everything exclusively in terms of correlations:

$$\frac{\partial B(t_a - t_b)}{\partial t_a} = -TR(t_b - t_a) + \int \mathrm{d}t_c\, \Sigma_R(t_a - t_c)B(t_c - t_b) - \Sigma_C(t_b - t_c)B(t_b - t_c)\big|_{-\infty}^{t_b}, \tag{119}$$

with:

$$\Sigma_R(t_a - t_b) = \frac{2}{T}\int \mathrm{d}t_{a'}\mathrm{d}t_{b'}\; R^{-1}(t_a - t_{a'})\,\frac{\partial}{\partial t_{a'}}\langle \mathbf{x}(t_{a'})\mathbf{x}(t_{b'})\rangle_{int}\; R^{-1}(t_{b'} - t_b) \tag{120}$$

Given that, as $t_a \to t_b$, $B(t_a - t_b) \sim 2T|t_a - t_b|$, we have that:

$$\begin{aligned} \frac{\partial B(t_a,t_b)}{\partial t_a} &= -TR(t_b,t_a) + \int \mathrm{d}t_c\, \Sigma_R(t_a - t_c)B(t_c - t_b) + 2T \\ 2T &= -\Sigma_B(t_b - t_c)B(t_b - t_c)\big|_{-\infty}^{t_b}, \end{aligned} \tag{121}$$

which is the result (69).

REFERENCES

[1]R. Kraichnan, J. of Math. Phys. **3**, 475 (1962).

[2]T. R. Kirkpatrick and D. Thirumalai, Phys. Rev. Lett. **58**, 2091 (May 1987).

[3]T. R. Kirkpatrick and D. Thirumalai, Phys. Rev. B **36**, 5388 (Oct 1987).

[4]T. R. Kirkpatrick and P. G. Wolynes, Phys. Rev. A **35**, 3072 (1987), ISSN 1094-1622.

[5]A. Ikeda and K. Miyazaki, Phys. Rev. Lett. **104**, 255704 (Jun 2010).

[6]J. Fröhlich and B. Zegarlinski, Comm. Math. Phys. **112**, 553 (1987), ISSN 0010-3616.

[7]S. Franz and F. Toninelli, J. Phys. A: Math. Gen. **37**, 7433 (2004).

[8]S. Franz and F. Toninelli, Phys. Rev. Lett. **92**, 30602 (2004), ISSN 1079-7114.

[9]T. Sarlat, *Un modèle de dimension finie pour la transition vitreuse*, Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie (2009).

[10]N. Grewe and W. Klein, J. of Math. Phys. **18**, 1735 (1977).

[11]W. Klein, H. Gould, R. A. Ramos, I. Clejan, and A. I. Mel'cuk, Physica A **205**, 738 (1994).

[12]A. Mel'Cuk, R. Ramos, H. Gould, W. Klein, and R. Mountain, Phys. Rev. Lett. **75**, 2522 (1995).

[13]S. Sastry, P. Debenedetti, and F. Stillinger, Nature **393**, 554 (1998).

[14]V. S. Dotsenko, J. Stat. Phys. **115**, 823 (2004).

[15]V. S. Dotsenko and G. Blatter, Phys. Rev. E **72**, 21502 (2005).

[16]C. Gils, H. Katzgraber, and M. Troyer, J. Stat. Mech., P09011(2007).

[17]J. Kirkwood and E. Monroe, J. Chem. Phys. **9**, 514 (1941).

[18]C. Likos, B. Mladek, D. Gottwald, and G. Kahl, J. Chem. Phys. **126**, 224502 (2007).

[19]H. Fragner, Phys. Rev. E **75**, 61402 (2007).

[20]M. Pica Ciamarra, M. Tarzia, A. de Candia, and A. Coniglio, Phys. Rev. E **67**, 057105 (May 2003).

[21]O. Rivoire, G. Biroli, O. Martin, and M. Mézard, Eur. Phys. J. B **37**, 55 (2003), ISSN 1434-6028.

[22]G. Biroli and M. Mézard, Phys. Rev. Lett. **88**, 025501 (Dec 2001).

[23]M. Tarzia, A. Candia, A. Fierro, M. Nicodemi, and A. Coniglio, Europhys. Lett. **66**, 531 (2004).

[24]R. Mari, F. Krzakala, and J. Kurchan, Phys. Rev. Lett. **103**, 25701 (2009), ISSN 1079-7114.

[25]J. Hansen and I. McDonald, *Theory of simple liquids* (Academic Press, 2006).

[26]H. L. Frisch, N. Rivier, and D. Wyler, Phys. Rev. Lett. **54**, 2061 (1985).

[27]H. L. Frisch and J. K. Percus, Phys. Rev. E **60**, 2942 (1999).

[28]G. Parisi and F. Slanina, Phys. Rev. E **62**, 6554 (Nov 2000).

[29]W. Klein and H. L. Frisch, J. Chem. Phys. **84**, 968 (1986).

[30]N. Grewe and W. Klein, J. of Math. Phys. **18**, 1729 (1977).

[31]C. Zachary, F. Stillinger, and S. Torquato, J. Chem. Phys. **128**, 224505 (2008).

[32]F. Stillinger, J. Chem. Phys. **65**, 3968 (1976).

[33]A. Lang, C. N. Likos, M. Watzlawek, and H. Löwen, J. Phys.: Cond. Matt. **12**, 5087 (2000).

[34]E. W. Montroll and J. E. Mayer, J. Chem. Phys. **9**, 626 (1941).

[35]J. Zinn-Justin, *Quantum field theory and critical phenomena* (Oxford University Press, USA, 2002) ISBN 0198509235.

[36]C. O'Hern, S. Langer, A. Liu, and S. Nagel, Phys. Rev. Lett. **88**, 75507 (2002).

[37]G. Brambilla, D. El Masri, M. Pierno, L. Berthier, L. Cipelletti, G. Petekidis, and A. B. Schofield, Phys. Rev. Lett. **102**, 085703 (Feb 2009).

[38]F. Krzakala and L. Zdeborová, Phys. Rev. Lett. **102**, 238701 (2009).

[39]D. Achlioptas and A. Coja-Oghlan, in *IEEE 49th Annual IEEE Symposium on Foundations of Computer Science, 2008. FOCS'08* (2008) pp. 793–802.

[40]G. Brambilla, D. El Masri, M. Pierno, L. Berthier, and L. Cipelletti, Phys. Rev. Lett. **105**, 199605 (Nov 2010).

[41]L. Berthier, G. Biroli, J. Bouchaud, W. Kob, K. Miyazaki, and D. R. Reichman, J. Chem. Phys. **126**, 184504 (2007).

[42]W. Van Megen and S. M. Underwood, Phys. Rev. E **49**, 4206 (1994), ISSN 1550-2376.

[43]W. Kob, Slow relaxations and nonequilibrium dynamics in condensed matter, Proceedings of the Les Houches Summer School of Theoretical Physics, Session **77**, 1 (2002).

[44]W. van Megen, T. C. Mortensen, S. R. Williams, and J. Müller, Phys. Rev. E **58**, 6073 (Nov 1998).

[45]D. El Masri, G. Brambilla, M. Pierno, G. Petekidis, A. B. Schofield, L. Berthier, and L. Cipelletti, J. Stat. Mech. **2009**, P07015 (2009).

[46]W. Van Megen and S. M. Underwood, Phys. Rev. Lett. **70**, 2766 (1993), ISSN 1079-7114.

[47]Y. Brumer and D. Reichman, Phys. Rev. E **69**, 41202 (2004), ISSN 1550-2376.

[48]F. H. Stillinger, E. A. DiMarzio, and R. L. Kornegay, J. Chem. Phys. **40**, 1564 (1964).

[49]R. Monasson, Phys. Rev. Lett. **75**, 2847 (1995).

[50]M. Mezard and G. Parisi, J. of Phys. A: Math. Gen. **29**, 6515 (1996).

[51]M. Mezard and G. Parisi, Phys. Rev. Lett. **82**, 747 (1999).

[52]M. Mézard and G. Parisi, J. Chem. Phys. **111**, 1076 (1999).

[53]G. Parisi and F. Zamponi, Rev. Mod. Phys. **82**, 789 (Mar 2010).

[54]J. Kurchan, J. Phys. I **2**, 1333 (1992).

[55]G. Semerjian, L. Cugliandolo, and A. Montanari, J. Stat. Phys. **115**, 493 (2004), ISSN 0022-4715.

BIBLIOGRAPHIE

[1] A. Einstein. Die plancksche theorie der strahlung und die theorie der spezifischen wärme. *Annalen der Physik*, 327(1) :180–190, 1906.

[2] P. Debye. Zur theorie der spezifischen wärmen. *Annalen der Physik*, 344(14) :789–839, 1912.

[3] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Microscopic theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, 106(1) :162–164, Apr 1957.

[4] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, 108(5) :1175–1204, Dec 1957.

[5] FA Lindemann. The calculation of molecular vibration frequencies. *Physik. Z*, 11 :609–612, 1910.

[6] J.G. Kirkwood and E. Monroe. Statistical mechanics of fusion. *J. Chem. Phys.*, 9 :514, 1941.

[7] L. Onsager. Crystal statistics i : A two-dimensional model with an order-disorder transition. *Phys. Rev.*, 65(3-4) :117–149, Feb 1944.

[8] P. W. Anderson. Absence of diffusion in certain random lattices. *Phys. Rev.*, 109(5) :1492–1505, Mar 1958.

[9] W. Kauzmann. The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. *Chem. Rev.*, 43(2) :219–256, 1948.

[10] G. Adam and J.H. Gibbs. On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids. *J. Chem. Phys.*, 43 :139, 1965.

[11] J.H. Gibbs and E.A. DiMarzio. Nature of the glass transition and the glassy state. *J. Chem. Phys.*, 28 :373, 1958.

[12] B. Derrida. Random-energy model : Limit of a family of disordered models. *Phys. Rev. Lett.*, 45(2) :79–82, Jul 1980.

[13] G. Parisi. Infinite number of order parameters for spin-glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 43(23) :1754–1756, Dec 1979.

[14] G. Parisi. Order parameter for spin-glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 50(24) :1946–1948, 1983.

[15] T. R. Kirkpatrick and D. Thirumalai. Dynamics of the structural glass transition and the p-spin—interaction spin-glass model. *Phys. Rev. Lett.*, 58(20) :2091–2094, May 1987.

[16] T. R. Kirkpatrick and P. G. Wolynes. Connections between some kinetic and equilibrium theories of the glass transition. *Phys. Rev. A*, 35(7) :3072–3080, 1987.

[17] T. R. Kirkpatrick and P. G. Wolynes. Stable and metastable states in mean-field Potts and structural glasses. *Phys. Rev. B*, 36(16) :8552–8564, 1987.

[18] T. R. Kirkpatrick and D. Thirumalai. p-spin-interaction spin-glass models : Connections with the structural glass problem. *Phys. Rev. B*, 36(10) :5388–5397, Oct 1987.

[19] T. R. Kirkpatrick, D. Thirumalai, and P. G. Wolynes. Scaling concepts for the dynamics of viscous liquids near an ideal glassy state. *Phys. Rev. A*, 40(2) :1045–1054, Jul 1989.

[20] S. Franz and G. Parisi. Recipes for metastable states in spin glasses. *J. Phys. I (France)*, 5 :1401, 1995.

[21] R. Monasson. Structural glass transition and the entropy of the metastable states. *Phys. Rev. Lett.*, 75(15) :2847–2850, 1995.

[22] M. Mezard and G. Parisi. A tentative replica study of the glass transition. *J. of Phys. A : Math. Gen.*, 29(20) :6515–6524, 1996.

[23] M. Mezard and G. Parisi. Thermodynamics of glasses : a first principles computation. *Phys. Rev. Lett.*, 82(4) :747–750, 1999.

[24] B. Coluzzi, M. Mézard, G. Parisi, and P. Verrocchio. Thermodynamics of binary mixture glasses. *J. Chem. Phys.*, 111 :9039, 1999.

[25] M. Mezard and G. Parisi. Statistical physics of structural glasses. *J. Phys. Cond. Mat.*, 12(29) :6655–6674, 2000.

[26] G. Parisi and F. Zamponi. Mean-field theory of hard sphere glasses and jamming. *Rev. Mod. Phys.*, 82(1) :789–845, Mar 2010.

[27] A. E. R. Westman and H. R. Hugill. The packing of particles. *J. Am. Ceram. Soc.*, 13(10) :767–779, 1930.

[28] O. K. Rice. On the statistical mechanics of liquids, and the gas of hard elastic spheres. *J. Chem. Phys.*, 12 :1, 1944.

[29] J. D. Bernal. A geometrical approach to the structure of liquids. *Nature*, 183 :141–147, 1959.

[30] C.F. Moukarzel. Granular matter instability : A structural rigidity point of view. *Proc. Rigidity Theory and Applications, Traverse City, MI, Fundamental Material Science Series (Plenum, 1998)*, 1998.

[31] J.-N. Roux. Geometric origin of mechanical properties of granular materials. *Phys. Rev. E*, 61(6) :6802–6836, Jun 2000.

[32] A. V. Tkachenko and T. A. Witten. Stress propagation through frictionless granular material. *Phys. Rev. E*, 60(1) :687–696, Jul 1999.

[33] C.S. O'Hern, S.A. Langer, A.J. Liu, and S.R. Nagel. Random packings of frictionless particles. *Phys. Rev. Lett.*, 88(7) :75507, 2002.

[34] M. Wyart, SR Nagel, and T. A. Witten. Geometric origin of excess low-frequency vibrational modes in weakly connected amorphous solids. *Europhys. Lett.*, 72(3) :486–492, 2005.

[35] A.J. Liu and S.R. Nagel. Jamming is not just cool any more. *Nature*, 396(6706) :21–22, 1998.

[36] R. Mari, F. Krzakala, and J. Kurchan. Jamming versus Glass Transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 103(2) :25701, 2009.

[37] A. Ghosh, R. Mari, V. K. Chikkadi, P. Schall, J. Kurchan, and D. Bonn. Density of states of colloidal glasses and supercooled liquids. *Soft Matter*, 6(13) :3082–3090, 2010.

[38] A. Ghosh, R. Mari, V. K. Chikkkadi, P. Schall, AC Maggs, and D. Bonn. Low energy modes and Debye behaviour in a colloidal crystal. *Physica A, in press*, 2011.

[39] R. Mari and J. Kurchan. Dynamical transition of glasses : from exact to approximate. *arXiv preprint arXiv :1104.3420*, 2011.

[40] A. Cavagna. Supercooled liquids for pedestrians. *Phys. Rep.*, 476(4-6) :51–124, 2009.

[41] C. Angell. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, 267(5206) :1924–1924, 1995.

[42] C. A. Angell. Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near the fragile liquid limit. *J. Non-Cryst. Solids*, 102(1-3) :205–221, 1988.

[43] L. Berthier and W. Kob. The Monte Carlo dynamics of a binary Lennard-Jones glass-forming mixture. *J. Phys. : Cond. Mat.*, 19 :205130, 2007.

[44] M. Fixman. Viscosity of critical mixtures. *J. Chem. Phys.*, 36 :310, 1962.

[45] K. Kawasaki. Correlation-function approach to the transport coefficients near the critical point. i. *Phys. Rev.*, 150(1) :291–306, Oct 1966.

[46] L. P. Kadanoff and J. Swift. Transport coefficients near the liquid-gas critical point. *Phys. Rev.*, 166(1) :89, Feb 1968.

[47] K. Kawasaki. Kinetic equations and time correlation functions of critical fluctuations. *Ann. Phys.*, 61(1) :1–56, 1970.

[48] D.R. Reichman and P. Charbonneau. Mode-coupling theory. *J. Stat. Mech.*, 2005 :P05013, 2005.

[49] W. Götze. Recent tests of the mode-coupling theory for glassy dynamics. *J. Phys. Cond. Mat.*, 11 :A1, 1999.

[50] W. Kob. Supercooled liquids, the glass transition, and computer simulations. *Slow relaxations and nonequilibrium dynamics in condensed matter, Proceedings of the Les Houches Summer School of Theoretical Physics, Session*, 77 :1–26, 2002.

[51] G. Brambilla, D. El Masri, M. Pierno, L. Berthier, and L. Cipelletti. Brambilla et al. reply :. *Phys. Rev. Lett.*, 105(19) :199605, Nov 2010.

[52] A. Cavagna, I. Giardina, and T. S. Grigera. Glassy dynamics, metastability limit and crystal growth in a lattice spin model. *Europhys. Lett.*, 61 :74, 2003.

[53] H. Tanaka. Possible resolution of the Kauzmann paradox in supercooled liquids. *Phys. Rev. E*, 68(1) :011505, Jul 2003.

[54] G. P. Johari. An equilibrium supercooled liquid's entropy and enthalpy in the Kauzmann and the third law extrapolations, and a proposed experimental resolution. *J. of Chem. Phys.*, 113 :751, 2000.

[55] F.H. Stillinger. Supercooled liquids, glass transitions, and the Kauzmann paradox. *J. Chem. Phys.*, 88 :7818, 1988.

[56] G. Biroli and R. Monasson. From inherent structures to pure states : Some simple remarks and examples. *Europhys. Lett.*, 50(2) :155–161, 2000.

[57] J.P. Bouchaud and G. Biroli. On the Adam-Gibbs-Kirkpatrick-Thirumalai-Wolynes scenario for the viscosity increase in glasses. *J. Chem. Phys.*, 121 :7347, 2004.

[58] M. Dzero, J. Schmalian, and P.G. Wolynes. Activated events in glasses : The structure of entropic droplets. *Phys. Rev. B*, 72(10) :100201, 2005.

[59] R. Richert and C. A. Angell. Dynamics of glass-forming liquids. V. On the link between molecular dynamics and configurational entropy. *J. of Chem. Phys.*, 108 :9016, 1998.

[60] T. R. Kirkpatrick and D. Thirumalai. Random solutions from a regular density functional Hamiltonian : a static and dynamical theory for the structural glass transition. *J. of Phys. A : Math. Gen.*, 22 :L149, 1989.

[61] C. A. Angell, K. L. Ngai, J. Kieffer, T. Egami, and G. U. Nienhaus. Structure and dynamics of glasses and glass formers. Technical report, Materials Research Society, 1997.

[62] B. Derrida. Random-energy model : An exactly solvable model of disordered systems. *Phys. Rev. B*, 24(5) :2613–2626, 1981.

[63] D. J. Gross and M. Mézard. The simplest spin glass. *Nucl. Phys. B*, 240(4) :431 – 452, 1984.

[64] J.P. Bouchaud, L. Cugliandolo, J. Kurchan, and M. Mézard. Mode-coupling approximations, glass theory and disordered systems. *Phys. A : Stat. Th. Phys.*, 226(3-4) :243–273, 1996.

[65] D. Sherrington and S. Kirkpatrick. Solvable model of a spin-glass. *Phys. Rev. Lett.*, 35(26) :1792–1796, Dec 1975.

[66] L. Berthier and T. A. Witten. Glass transition of dense fluids of hard and compressible spheres. *Phys. Rev. E*, 80(2) :021502, Aug 2009.

[67] C.S. O'Hern, L.E. Silbert, A.J. Liu, and S.R. Nagel. Jamming at zero temperature and zero applied stress : The epitome of disorder. *Phys. Rev. E*, 68(1) :11306, 2003.

[68] W. O. Smith, Paul D. Foote, and P. F. Busang. Packing of homogeneous spheres. *Phys. Rev.*, 34(9) :1271–1274, Nov 1929.

[69] A. H. Boerdijk. Some remarks concerning close-packing of equal spheres. *Philips Res. Rep*, 7 :303–313, 1952.

[70] M. E. Wise. Dense random packing of unequal spheres. *Philips Res. Rep.*, 7(5) :321–343, 1952.

[71] H. S. M. Coxeter. Close-packing and froth. *Illinois J. of Math.*, 2(4B) :746–758, 1958.

[72] G.D. Scott. Packing of spheres : packing of equal spheres. *Nature*, 188 :908–909, 1960.

[73] F. H. Stillinger, E. A. DiMarzio, and R. L. Kornegay. Systematic approach to explanation of the rigid disk phase transition. *J. Chem. Phys.*, 40 :1564, 1964.

[74] F. H. Stillinger and Thomas A. Weber. Dynamics of structural transitions in liquids. *Phys. Rev. A*, 28(4) :2408–2416, Oct 1983.

[75] B.D. Lubachevsky and F.H. Stillinger. Geometric properties of random disk packings. *J. Stat. Phys.*, 60(5) :561–583, 1990.

[76] J.C. Maxwell. On the calculation of the equilibrium and stiffness of frames. *Phil. Mag. Series 4*, 27(182) :294–299, 1864.

[77] S. Alexander. Amorphous solids : their structure, lattice dynamics and elasticity. *Phys. Rep.*, 296(2-4) :65–236, 1998.

[78] A. Kasahara and H. Nakanishi. Isostaticity and mechanical response of two-dimensional granular piles. *Phys. Rev. E*, 70(5) :051309, Nov 2004.

[79] G. Parisi and F. Zamponi. The ideal glass transition of hard spheres. *J. Chem. physics*, 123 :144501, 2005.

[80] M. Wyart. On the rigidity of amorphous solids. *Ann. Phys. Fr*, 30(3), 2005.

[81] C. Brito and M. Wyart. Heterogeneous dynamics, marginal stability and soft modes in hard sphere glasses. *J. Stat. Mech*, page L08003, 2007.

[82] D. Kaya, N. L. Green, C. E. Maloney, and M. F. Islam. Normal Modes and Density of States of Disordered Colloidal Solids. *Science*, 329(5992) :656, 2010.

[83] A. Ghosh, V.K. Chikkadi, P. Schall, J. Kurchan, and D. Bonn. Density of states of colloidal glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 104(24) :248305, 2010.

[84] C. Brito, O. Dauchot, G. Biroli, and J.P. Bouchaud. Elementary excitation modes in a granular glass above jamming. *Soft Matter*, 6(13) :3013–3022, 2010.

[85] 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, and A. G. Yodh. Low-frequency vibrations of soft colloidal glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 105(16) :025501, 2010.

[86] P. J. Yunker, K. Chen, Z. Zhang, W. G. Ellenbroek, A. J. Liu, and A. G. Yodh. Rotational and translational phonon modes in glasses composed of ellipsoidal particles. *Phys. Rev. E*, 83(1) :011403, Jan 2011.

[87] J.P. Hansen and I.R. McDonald. *Theory of simple liquids*. Academic Press, 2006.

[88] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. *J. Chem. Phys.*, 27 :1208, 1957.

[89] W.G. Hoover and F.H. Ree. Melting transition and communal entropy for hard spheres. *J. Chem. Phys.*, 49(8) :3609, 1968.

[90] H.A. Bethe. Statistical theory of superlattices. *Proc. Roy. Soc. London, A*, 150(871) :552–575, 1935.

[91] L. Zdeborová and F. Krzakala. Phase transitions in the coloring of random graphs. *Phys. Rev. E*, 76(3) :031131, Sep 2007.

[92] F. Krzakala and J. Kurchan. Landscape analysis of constraint satisfaction problems. *Phys. Rev. E*, 76(2) :21122, 2007.

[93] M. Mezard, G. Parisi, M. Tarzia, and F. Zamponi. On the solution of a 'solvable' model of an ideal glass of hard spheres displaying a jamming transition. *Arxiv preprint arXiv :1011.5080*, 2010.

[94] M. Mézard and G. Parisi. Mean-field theory of randomly frustrated systems with finite connectivity. *Europhys. Lett.*, 3 :1067, 1987.

[95] M. Mézard and G. Parisi. The Bethe lattice spin glass revisited. *The European Phys. Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 20(2) :217–233, 2001.

[96] M. Mézard and G. Parisi. The cavity method at zero temperature. *Journal of Statistical Physics*, 111(1) :1–34, 2003.

[97] I. Jolliffe. *Principal Component Analysis, 2nd Edition*. Springer, 2002.

[98] K. Pearson. On lines and planes of closest fit to systems of points in space. *Phil. Mag. Series 6*, 2(11) :559–572, 1901.

[99] C. Brito and M. Wyart. On the rigidity of a hard-sphere glass near random close packing. *Europhys. Lett.*, 76 :149, 2006.

[100] C. Brito and M. Wyart. Normal modes analysis of the microscopic dynamics in hard discs. *Arxiv preprint arXiv :0804.2439*, 2008.

[101] C. Brito and M. Wyart. Geometric interpretation of previtrification in hard sphere liquids. *J. Chem. Phys.*, 131 :024504, 2009.

[102] S. Torquato, T. M. Truskett, and P. G. Debenedetti. Is random close packing of spheres well defined ? *Phys. Rev. Lett.*, 84(10) :2064–2067, 2000.

[103] M. Hermes and M. Dijkstra. Jamming of polydisperse hard spheres : The effect of kinetic arrest. *Europhys. Lett.*, 89 :38005, 2010.

[104] P. Chaudhuri, L. Berthier, and S. Sastry. Jamming transitions in amorphous packings of frictionless spheres occur over a continuous range of volume fractions. *Phys. Rev. Lett.*, 104(16) :165701, 2010.

[105] M.P. Ciamarra, A. Coniglio, and A. Candia. Disordered jammed packings of frictionless spheres. *Soft Matter*, 6(13) :2975–2981, 2010.

[106] R. B. Stephens. Intrinsic low-temperature thermal properties of glasses. *Phys. Rev. B*, 13(2) :852–865, Jan 1976.

[107] R. C. Zeller and R. O. Pohl. Thermal conductivity and specific heat of noncrystalline solids. *Phys. Rev. B*, 4(6) :2029–2041, Sep 1971.

[108] G. K. White and J. A. Birch. Thermal properties of silica at low temperatures. *Phys. Chem. Glasses*, 6 :85, 1965.

[109] P. Flubacher, A. J. Leadbetter, J. A. Morrison, and B. P. Stoicheff. The low-temperature heat capacity and the Raman and Brillouin spectra of vitreous silica. *J. Phys. Chem. Solids*, 12(1) :53–65, 1959.

[110] E. W. Hornung, R. A. Fisher, G. E. Brodale, and W. F. Giauque. Isotope sieve for ^{4}he vs ^{3}he. low-temperature heat capacity of sio_2 glass before and after contact with ^{4}he and ^{3}he. *J. Chem. Phys.*, 50 :4878, 1969.

[111] P. W. Anderson, B. I. Halperin, and C. M. Varma. Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses. *Phil. Mag.*, 25(1) :1–9, 1972.

[112] W. A. Phillips. Tunneling states in amorphous solids. *J. Low Temp. Phys.*, 7(3) :351–360, 1972.

[113] P. Di Francesco. Rectangular matrix models and combinatorics of colored graphs. *Nucl. Phys. B*, 648(3) :461–496, 2003.

[114] J. Fröhlich and B. Zegarlinski. Some comments on the Sherrington-Kirkpatrick model of spin glasses. *Comm. Math. Phys.*, 112(4) :553–566, 1987.

[115] S. Franz and F.L. Toninelli. Finite-range spin glasses in the Kac limit : free energy and local observables. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 37 :7433, 2004.

[116] S. Franz and F.L. Toninelli. Kac limit for finite-range spin glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 92(3) :30602, 2004.

[117] T. Sarlat. *Un modèle de dimension finie pour la transition vitreuse*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2009.

[118] V. S. Dotsenko. Infinite range interaction model of a structural glass. *J. Stat. Phys.*, 115(3) :823–837, 2004.

[119] V. S. Dotsenko and G. Blatter. Mean-field glass transition in a model liquid. *Phys. Rev. E*, 72(2) :21502, 2005.

[120] C. Gils, H.G. Katzgraber, and M. Troyer. Absence of a structural glass phase in a monatomic model liquid predicted to undergo an ideal glass transition. *J. Stat. Mech.*, page P09011, 2007.

[121] D. Ruelle. *Statistical mechanics : Rigorous results*. World Scientific Pub Co Inc, 1999.

[122] A. A. Louis, P. G. Bolhuis, and J. P. Hansen. Mean-field fluid behavior of the Gaussian core model. *Phys. Rev. E*, 62(6) :7961–7972, 2000.

[123] N. Grewe and W. Klein. The Kirkwood–Salsburg equations for a bounded stable Kac potential. II. Instability and phase transitions. *J. of Math. Phys.*, 18 :1735, 1977.

[124] W. Klein, H. Gould, R. A. Ramos, I. Clejan, and A. I. Mel'cuk. Repulsive potentials, clumps and the metastable glass phase. *Physica A*, 205(4) :738–746, 1994.

[125] A.I. Mel'Cuk, R.A. Ramos, H. Gould, W. Klein, and R.D. Mountain. Long-lived structures in fragile glass-forming liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 75(13) :2522–2525, 1995.

[126] C.N. Likos, B.M. Mladek, D. Gottwald, and G. Kahl. Why do ultrasoft repulsive particles cluster and crystallize ? Analytical results from density-functional theory. *J. Chem. Phys.*, 126 :224502, 2007.

[127] H. Fragner. Interparticle potential barriers in soft matter systems. *Phys. Rev. E*, 75(6) :61402, 2007.

[128] R.H. Kraichnan. Stochastic Models for Many-Body Systems. I. Infinite Systems in Thermal Equilibrium. *J. of Math. Phys.*, 3 :475, 1962.

[129] C.E. Zachary, F.H. Stillinger, and S. Torquato. Gaussian core model phase diagram and pair correlations in high Euclidean dimensions. *J. Chem. Phys.*, 128 :224505, 2008.

[130] M. Mézard and G. Parisi. A first-principle computation of the thermodynamics of glasses. *J. Chem. Phys.*, 111 :1076, 1999.

[131] H. L. Frisch, N. Rivier, and D. Wyler. Classical hard-sphere fluid in infinitely many dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, 54(19) :2061–2063, 1985.

[132] H. L. Frisch and J. K. Percus. High dimensionality as an organizing device for classical fluids. *Phys. Rev. E*, 60(3) :2942–2948, 1999.

[133] G. Parisi and F. Slanina. Toy model for the mean-field theory of hard-sphere liquids. *Phys. Rev. E*, 62(5) :6554–6559, Nov 2000.

[134] W. Klein and H. L. Frisch. Instability in the infinite dimensional hard sphere fluid. *J. Chem. Phys.*, 84 :968, 1986.

[135] N. Grewe and W. Klein. The Kirkwood–Salsburg equations for a bounded stable Kac potential. I. General theory and asymptotic solutions. *J. of Math. Phys.*, 18 :1729, 1977.

[136] F.H. Stillinger. Phase transitions in the Gaussian core system. *J. Chem. Phys.*, 65 :3968, 1976.

[137] A. Lang, C. N. Likos, M. Watzlawek, and H. Löwen. Fluid and solid phases of the Gaussian core model. *J. Phys. : Cond. Matt.*, 12 :5087–5108, 2000.

[138] T. V. Ramakrishnan and M. Yussouff. First-principles order-parameter theory of freezing. *Phys. Rev. B*, 19(5) :2775–2794, Mar 1979.

[139] M. Yussouff. Generalized structural theory of freezing. *Phys. Rev. B*, 23(11) :5871–5879, Jun 1981.

[140] Y. Singh, J. P. Stoessel, and P. G. Wolynes. Hard-sphere glass and the density-functional theory of aperiodic crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 54(10) :1059–1062, 1985.

[141] R.W. Hall and P.G. Wolynes. The aperiodic crystal picture and free energy barriers in glasses. *J. Chem. Phys.*, 86 :2943, 1987.

[142] H. Lowen. Elastic constants of the hard-sphere glass : a density functional approach. *J. of Phys. : Cond. Mat.*, 2 :8477, 1990.

[143] C. Dasgupta. Glass transition in the density functional theory of freezing. *Europhys. Lett.*, 20 :131, 1992.

[144] L. M. Lust, O. T. Valls, and C. Dasgupta. Nonlinear hydrodynamics of a hard-sphere fluid near the glass transition. *Phys. Rev. E*, 48(3) :1787–1798, Sep 1993.

[145] C. Dasgupta and O. T. Valls. Two distinct time scales in the dynamics of a dense hard-sphere liquid. *Phys. Rev. E*, 50(5) :3916–3924, Nov 1994.

[146] C. Dasgupta and O. T. Valls. Entropic origin of the growth of relaxation times in simple glassy liquids. *Phys. Rev. E*, 58(1) :801–804, Jul 1998.

[147] C. Dasgupta and O.T. Valls. Free-energy landscape of simple liquids near the glass transition. *J. Phys. : Cond. Mat.*, 12 :6553, 2000.

[148] C. Kaur and S. P. Das. Heterogeneities in supercooled liquids : A density-functional study. *Phys. Rev. Lett.*, 86(10) :2062–2065, Mar 2001.

[149] C. Kaur and S. P. Das. Metastable structures with modified weighted density-functional theory. *Phys. Rev. E*, 65(2) :026123, Jan 2002.

[150] K. Fuchizaki and K. Kawasaki. Dynamical density functional theory for glassy behaviour. *J. Phys. : Cond. Mat.*, 14 :12203, 2002.

[151] K. Kim and T. Munakata. Glass transition of hard sphere systems : Molecular dynamics and density functional theory. *Phys. Rev. E*, 68(2) :021502, Aug 2003.

[152] T. Yoshidome, A. Yoshimori, and T. Odagaki. Free energy landscape and cooperatively rearranging region in a hard sphere glass. *Phys. Rev. E*, 76(2) :021506, Aug 2007.

[153] E. W. Montroll and J. E. Mayer. Statistical Mechanics of Imperfect Gases. *J. Chem. Phys.*, 9 :626, 1941.

[154] G. Parisi and F. Zamponi. Amorphous packings of hard spheres for large space dimension. *J. Stat. Mech*, 3017, 2006.

[155] R.H. Swendsen. Statistical mechanics of classical systems with distinguishable particles. *J. Stat. Phys.*, 107(5) :1143–1166, 2002.

[156] J.F. Nagle. Regarding the entropy of distinguishable particles. *J. Stat. Phys.*, 117(5) :1047–1062, 2004.

[157] R.H. Swendsen. Response to Nagle's criticism of my proposed definition of the entropy. *Journal of Statistical Physics*, 117(5) :1063–1070, 2004.

[158] R.H. Swendsen. Statistical mechanics of colloids and Boltzmann's definition of the entropy. *Am. J. Phys.*, 74 :187, 2006.

[159] R.H. Swendsen. How physicists disagree on the meaning of entropy. *Am. J. Phys.*, 79 :342, 2011.

[160] R. H. Kraichnan. Dynamics of nonlinear stochastic systems. *J. Math. Phys.*, 2(1) :124–148, 1961.

[161] P. C. Martin, E. D. Siggia, and H. A. Rose. Statistical dynamics of classical systems. *Phys. Rev. A*, 8(1) :423–437, Jul 1973.

[162] C. de Dominicis. Techniques de renormalisation de la théorie des champs et dynamique des phénomenes critiques. *Le Journal de Physique Colloques*, 37(C1) :1–1, 1976.

[163] H.K. Janssen. On a Lagrangean for classical field dynamics and renormalization group calculations of dynamical critical properties. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 23(4) :377–380, 1976.

[164] C. De Dominicis and L. Peliti. Field-theory renormalization and critical dynamics above t_c : Helium, antiferromagnets, and liquid-gas systems. *Phys. Rev. B*, 18(1) :353–376, Jul 1978.

[165] J. Zinn-Justin. *Quantum field theory and critical phenomena*. Oxford University Press, USA, 2002.

[166] G. Semerjian, L.F. Cugliandolo, and A. Montanari. On the stochastic dynamics of disordered spin models. *J. Stat. Phys.*, 115(1) :493–530, 2004.

[167] G. Brambilla, D. El Masri, M. Pierno, L. Berthier, L. Cipelletti, G. Petekidis, and A. B. Schofield. Probing the equilibrium dynamics of colloidal hard spheres above the mode-coupling glass transition. *Phys. Rev. Lett.*, 102(8) :085703, Feb 2009.

[168] D. Achlioptas and A. Coja-Oghlan. Algorithmic barriers from phase transitions. In *IEEE 49th Annual IEEE Symposium on Foundations of Computer Science, 2008. FOCS'08*, pages 793–802, 2008.

[169] F. Krzakala and L. Zdeborová. Hiding Quiet Solutions in Random Constraint Satisfaction Problems. *Phys. Rev. Lett.*, 102(23) :238701, 2009.

[170] L. Berthier, G. Biroli, J.P. Bouchaud, W. Kob, K. Miyazaki, and D. R. Reichman. Spontaneous and induced dynamic correlations in glass formers. II. Model calculations and comparison to numerical simulations. *J. Chem. Phys.*, 126 :184504, 2007.

[171] W. Van Megen and S. M. Underwood. Glass transition in colloidal hard spheres : Measurement and mode-coupling-theory analysis of the coherent intermediate scattering function. *Phys. Rev. E*, 49(5) :4206–4220, 1994.

[172] S. Sastry, P.G. Debenedetti, and F.H. Stillinger. Signatures of distinct dynamical regimes in the energy landscape of a glass-forming liquid. *Nature*, 393(6685) :554–557, 1998.

[173] Y. Brumer and D.R. Reichman. Mean-field theory, mode-coupling theory, and the onset temperature in supercooled liquids. *Phys. Rev. E*, 69(4) :41202, 2004.

[174] F. H. Stillinger and T. A. Weber. Hidden structure in liquids. *Phys. Rev. A*, 25(2) :978–989, Feb 1982.

[175] S. Sastry, P.G. Debenedetti, F.H. Stillinger, T.B. Schrøder, J.C. Dyre, and S.C. Glotzer. Potential energy landscape signatures of slow dynamics in glass forming liquids. *Physica A : Stat. Mech. Appl.*, 270(1-2) :301–308, 1999.

[176] J. Kurchan. Supersymmetry in spin glass dynamics. *J. Phys. I*, 2(7) :1333–1352, 1992.