

neurone est réduite. Les signaux des fibres parallèles participent moins au signal de la cellule de Purkinje, ce qui se traduit comme un apprentissage moteur. La dépression à long terme n'a lieu que lorsque les concentrations en deux «seconds messagers» (le calcium et le diacylglycérol) augmentent simultanément dans la cellule de Purkinje. Ainsi, une chaîne de traitement de l'information dans des circuits neuronaux déclenche une réaction biochimique qui détermine un changement comportemental!

Des réseaux d'oscillateurs

D'autres traits originaux des voies cérébelleuses autorisent des réactions de rattrapage très rapides. Ainsi, les neurones de l'olive inférieure ont des propriétés électriques particulières : leur potentiel de membrane oscille spontanément, au rythme de une à dix fois par seconde. Des potentiels d'action sont émis dans la fibre grimpante quand une des oscillations dépasse un seuil. Or, ces oscillations sont influencées par celles des neurones voisins, car en plus des synapses classiques, les membranes des neurones contigus s'accrochent en des synapses électriques qui transmettent instantanément les potentiels membranaires d'un neurone à l'autre. Ainsi, les variations des potentiels se synchronisent parfois, et s'annulent ou s'amplifient.

Les neurones de l'olive inférieure forment un réseau d'oscillateurs couplés sensible aux coïncidences d'événements. Lorsqu'un mouvement dévie de sa trajectoire, les signaux sensoriels qui mesurent le mouvement en cours et les copies d'ordres moteurs qui codent le mouvement programmé diffèrent. Ces écarts sont détectés par le réseau d'oscillateurs, et les oscillations des potentiels membranaires s'amplifient très vite, jusqu'à dépasser le seuil de déclenchement d'un potentiel d'action. Les neurones de l'olive inférieure envoient alors, via les fibres grimpantes, le signal qui modifie le fonctionnement du cervelet. L'activation du cervelet déclenche une

rétroaction : des neurones des noyaux cérébelleux envoient à l'olive inférieure des signaux inhibiteurs qui bloquent les jonctions électriques, ce qui diminue le nombre de neurones couplés, réduit les oscillations des potentiels membranaires et interrompt l'émission de potentiels d'action dans les fibres grimpantes.

Le fonctionnement alterné du cervelet selon deux modes résulte à la fois de la structure du circuit et des caractéristiques dynamiques des neurones. Cette alternance détermine le rythme des mouvements, tel un métronome, afin d'enchaîner des gestes complexes. Ce rythme permet aussi de percevoir les intervalles de temps entre deux événements proches : ainsi, des malades atteints d'une lésion au cervelet ne réussissent pas à estimer la durée qui s'écoulent entre deux sons.

En assurant la combinaison des signaux sensoriels entre eux et avec les signaux moteurs, le cervelet perçoit précisément les mouvements du corps dans le monde dont il construit une image interne cohérente.

Le fonctionnement du cervelet est une source d'inspiration pour les roboticiens. Il pourrait aussi être utile pour guider l'étude des mécanismes de la pensée. En effet, le cervelet aide peut-être le cerveau à effectuer des calculs. Par ailleurs, des réseaux de neurones semblables à ceux de l'olive inférieure, qui détectent les signaux corrélés entre eux grâce aux oscillations de leurs potentiels de membrane, existent aussi dans le thalamus. Cette région reçoit des signaux de toutes les régions du cerveau et se projette sur le cortex cérébral. Le thalamus coordonnerait le fonctionnement des diverses régions du cortex cérébral de la même façon que l'olive inférieure le fait pour le cervelet. Les concepts abstraits sont peut-être construits comme les représentations internes des mouvements du corps : au cours de l'évolution, les règles de combinaison de signaux qui servent à contrôler les mouvements ont peut-être été transposées pour que l'on perçoivent quels faits sont corrélés et que la cohérence des pensées soit assurée.

Christian DARLOT est neurophysiologiste au CNRS et travaille à l'École nationale supérieure des télécommunications.

J. C. ECCLES, M. ITO et J. SZENTAGOTHAÏ, *The cerebellum as a neuronal machine*, Springer, Berlin, 1967.

M. ITO, *The cerebellum and the neural control*, Raven, New York, 1984.

Larry SQUIRE et Éric KANDEL, *La mémoire des habiletés*, dans *La mémoire, le jardin des pensées*, Dossier Pour la Science, avril 2001.

L'étrange comportement de l'eau ultra-froide

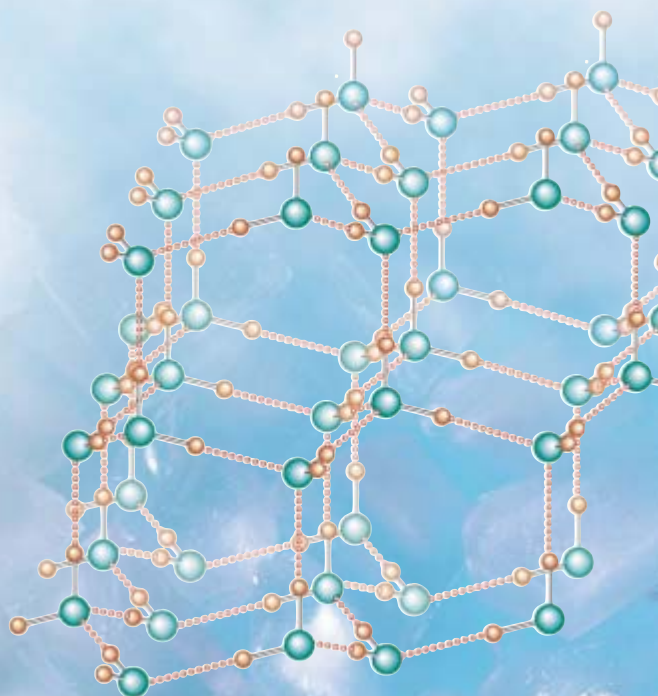
JOSÉ TEIXEIRA

En apparence, l'eau est un corps simple. En fait, elle a des propriétés étonnantes, tout particulièrement à basse température. Ses changements d'état entre $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-135\text{ }^{\circ}\text{C}$ restent énigmatiques, mais le scénario commence à se préciser.

«**Q**u'est-ce que l'eau? Est-elle fluide ou solide de sa nature? Ne faut-il pas, pour qu'elle coule, qu'un feu secret en désunisse les parties? Ôtez une grande quantité de ce feu, elle devient glace. Or, qu'est-ce qu'un élément qui a besoin d'un autre élément pour exister?» Tirées de son essai *Des singularités de la Nature*, ces réflexions de Voltaire montrent qu'il y a 250 ans déjà, les changements d'état de l'eau intriguaient les «sages». Voltaire avait raison : l'eau est l'une des singularités de la nature. Quelle que soit la température, elle se distingue. L'eau est pratiquement le seul corps plus dense dans sa phase liquide que dans sa phase solide. L'énergie nécessaire pour porter à ébullition un litre d'eau ferait fondre la casserole qui le contient si cette dernière était vide. Plus étonnantes encore sont les transitions de phase de l'eau, c'est-à-dire ses changements d'état. Certes, l'eau se transforme en glace à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ et en vapeur à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, mais, dans certaines conditions, elle peut rester à l'état liquide au-delà de ces températures limites. Ainsi, de l'eau «ultra-propre» peut être portée à $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ sans bouillir. En revanche, cet état est très instable, et la moindre perturbation déclenche une ébullition explosive. Inversement, elle peut rester liquide au-dessous de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$; on dit alors qu'elle est surfondue.

Aujourd'hui, les physiciens connaissent la cause de ces remarquables propriétés : la liaison hydrogène. Cette «pseudo-liaison» est différente des «vraies» liaisons covalentes qui lient, dans chaque molécule d'eau, l'atome d'oxygène à ses deux atomes d'hydrogène ; elle ne lie pas entre eux les atomes d'une même molécule, mais les atomes d'oxygène et d'hydrogène de molécules différentes. Nous expliciterons ses propriétés. Depuis 30 ans, on étudie cette liaison entre molécules d'eau ; on l'a décrite, modélisée et l'on en a mesuré la durée de vie à l'aide de lasers ultra-rapides. Les propriétés de la liaison hydro-

1. LES TROIS FORMES COMMUNES DE L'EAU sont la glace cristalline, l'eau liquide et la vapeur. Dans la glace cristalline, les molécules H_2O sont régulièrement disposées au sein d'un vaste réseau hexagonal, où les molécules sont reliées entre elles par de nombreuses liaisons hydrogène. Dans l'eau liquide, de nombreuses liaisons hydrogène sont rompues, de sorte que l'ordre à grande distance qui caractérise la glace cristalline disparaît. Toutefois, quelques figures hexagonales subsistent et des zones de faible densité coexistent avec des zones de densité plus forte. Dans la vapeur, les liaisons hydrogène entre molécules sont rares et la densité est très faible.

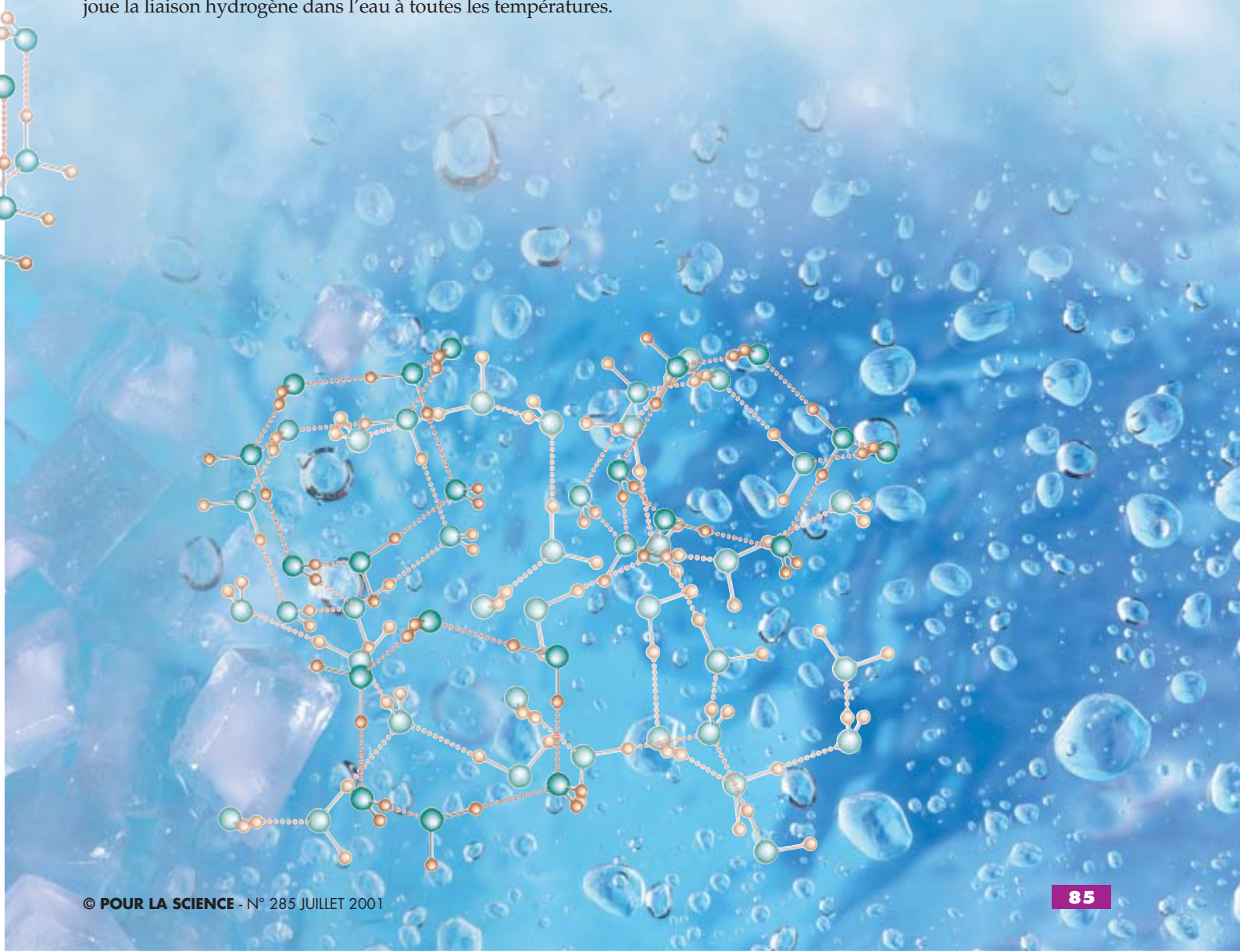
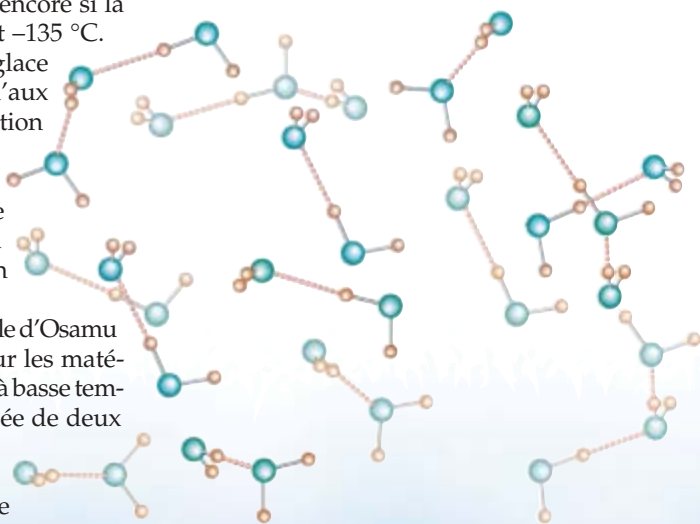


Montage PL SM/MeiradFathner, Susumu Sato/The Stock Market

gène expliquent bien le comportement de l'eau, de la vapeur d'eau et de la glace. Toutefois, il est un domaine de températures où l'on ignore encore si la liaison hydrogène explique les propriétés de l'eau : entre -40°C et -135°C . Au-dessus de -40°C , l'eau est soit surfondue, soit sous forme de glace cristalline. Même quand on parvient à la maintenir en surfusion jusqu'aux environs de -40°C , à cette température, la «température de nucléation homogène», elle finit toujours par se transformer spontanément en glace cristalline. Au-dessous de -135°C , la «température de transition vitreuse», l'eau se transforme en une glace vitreuse. Dans ce type de glace, les molécules d'eau ne s'arrangent pas selon un réseau cristallin régulier, mais comme dans un liquide que l'on aurait brusquement figé. Que se passe-t-il entre -40°C et -135°C ?

Aujourd'hui, deux explications sont proposées. Selon la première, celle d'Osamu Mishima et d'Eugene Stanley, de l'Institut japonais de recherche sur les matériaux inorganiques, formulée en 1994, les transitions de phase de l'eau à basse température traduisent la présence d'un mélange : l'eau serait composée de deux formes de glace vitreuse de densités différentes. La seconde théorie s'appuie sur la dynamique des molécules d'eau. Ces petites molécules formées d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène participent à de grands mouvements d'ensemble, relativement lents, mais subissent aussi des mouvements individuels rapides, parce que les liaisons hydrogène entre molécules se font et se défont sans cesse. La façon dont ces deux types de mouvements se combinent, explique le comportement de l'eau aux alentours de -40°C , et peut-être au-delà...

Avant de décrire le comportement étrange de l'eau dans les contrées difficiles à explorer des basses températures, commençons par rappeler le rôle que joue la liaison hydrogène dans l'eau à toutes les températures.



L'eau surfondue

Cette liaison joue un rôle important, notamment dans le cas de l'eau surfondue, entre 0 et -40°C . On s'intéresse à cet état instable, car l'eau surfondue est fréquente dans la nature et souvent utilisée dans l'industrie. Ainsi, certains nuages sont formés de gouttelettes d'eau surfondue. Quand un avion traverse un tel nuage, il perturbe ces gouttelettes qui sont dans un état métastable ; elles cristallisent alors en masse sur les ailes et alourdissent l'engin. Le phénomène a déjà provoqué le crash de plusieurs avions de ligne (pour éviter ce genre d'accident, on fait passer les appareils sous une douche d'antigel). Les microcavités des roches contiennent aussi de l'eau surfondue qui reste liquide même quand la température atteint -20 , voire -30°C .

L'eau surfondue se transforme en un cristal de glace, dès qu'une amorce solide (une micropoussière) y est introduite : c'est le phénomène de «nucléation» (du latin *nucleus* qui signifie noyau). Une fois l'amorce présente, toute la masse d'eau prend en une fraction de seconde, car l'ordre cristallin se propage, telle une onde. Dans les conditions normales, la nucléation se produit à 0°C . Toute aspérité à la surface du récipient qui contient l'eau ou toute impureté est un germe de cristallisation. Ce corps étranger présent au milieu des molécules d'eau sert d'ancrage aux premières molécules ordonnées du cristal, qui constituent l'amorce. En revanche, avec de l'eau pure placée dans un récipient parfaitement lisse et propre, la nucléation n'est spontanée qu'à la température de nucléation homogène, située vers -40°C . En pratique, la probabilité de formation d'un noyau de congélation augmente avec le volume : on atteint une température de nucléation d'autant plus basse que le volume d'eau refroidi est petit, car on a plus de chances d'éliminer tout germe de nucléation.

Pourquoi, cette limite de -40°C n'est-elle jamais dépassée ? Une explication qualitative existe : une fois la température assez basse, de petites variations locales de l'agitation thermique seraient suffisantes pour amorcer la nucléation. En d'autres termes, de petites zones de densité égale à celle de la glace cristalline apparaîtraient vers -40°C et pourraient se maintenir assez longtemps pour amorcer la cristallisation.

Les propriétés de l'eau autour de la température de nucléation sont étonnantes. Les autres liquides n'ont aucun comportement particulier dans ce voisinage. Ainsi, leur compressibilité (leur tendance à se comprimer sous la pression), leur chaleur spécifique (leur capacité à absorber de l'énergie thermique) ou encore leur viscosité (leur tendance à résister au mouvement) varient régulièrement lorsque la température atteint la température de la nucléation homogène, ce qui

semble normal puisque la solidification n'est liée qu'à la présence aléatoire d'un germe de nucléation. Ce n'est que vers la température de transition vitreuse, bien inférieure, que leur viscosité augmente brusquement : on dit qu'elle «diverge». Un verre n'étant qu'un liquide qui ne coule pas, parce que sa viscosité est infinie, on conçoit que cette dernière diverge à la température de transition vitreuse. De plus, au passage de la température de transition vitreuse, leur chaleur spécifique diminue. À l'état vitreux, les molécules se figent et perdent certains de leurs degrés de liberté, donc une partie de leur capacité à absorber de l'énergie.

Dans le cas de l'eau, tout est différent : la viscosité de l'eau surfondue ne diverge pas à la température de transition vitreuse, mais à la température de nucléation homogène ! La compressibilité et la chaleur spécifique de l'eau adoptent, elles aussi, des évolutions différentes de celles que l'on attendrait, par comparaison avec les autres corps.

Ainsi, l'étude de l'eau surfondue au seuil de la nucléation homogène est un enjeu majeur, mais qui, en pratique, est malheureusement hors d'atteinte, car la durée de vie de l'eau liquide devient très inférieure à la seconde vers -40°C . Aujourd'hui, on ne dispose pas de procédure expérimentale qui permettrait l'observation directe des phénomènes à cette température.

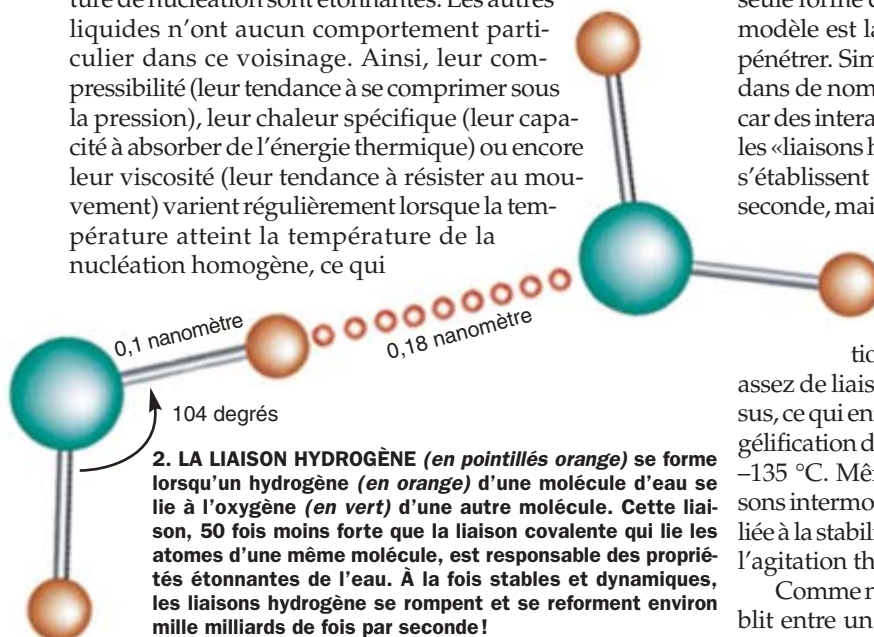
Le rôle de la liaison hydrogène

La liaison hydrogène serait-elle la clé des bizarreries de l'eau à basse température ? Sans doute, du moins le nombre et la nature des liaisons entre les molécules d'eau expliquent-ils les caractéristiques de l'eau à température ambiante, qui, elles aussi, sont inhabituelles. L'eau est un «liquide associé», c'est-à-dire que les liaisons intermoléculaires y jouent un rôle dominant. Afin de souligner les particularités moléculaires de l'eau, rappelons brièvement la vision «classique» que les physiciens ont des liquides. Ils les assimilent à des sacs de billes, où les molécules sont représentées par des sphères supposées sans interactions. Une telle conception ressemble à celle que Maxwell établit pour les gaz à la fin du XIX^e siècle, mais, dans le cas d'un liquide, la distance moyenne entre les molécules est, comme dans un solide, de l'ordre de leur diamètre. La seule forme d'interaction prise en compte dans le cadre de ce modèle est la répulsion qui empêche les sphères de s'interpénétrer. Simpliste, le modèle du sac de billes est insuffisant dans de nombreux cas. Dans celui de l'eau, il est même faux, car des interactions attractives règnent dans ce liquide : ce sont les «liaisons hydrogène» entre molécules. Ces liaisons fugaces s'établissent et se rompent environ mille milliards de fois par seconde, mais elles imposent pourtant un certain ordre. Ainsi,

la multiplication des liaisons hydrogène entraîne la gélification. Ce changement d'état s'observe facilement dans une solution de collagène (gélatine) que l'on refroidit. L'agitation thermique n'y est plus assez forte pour rompre

assez de liaisons hydrogène, et un certain ordre prend le dessus, ce qui entraîne la formation d'un gel. Soulignons que cette gélification diffère de la transition vitreuse que subit l'eau vers -135°C . Même des corps non associés (dépourvus de liaisons intermoléculaires) subissent cette transition, qui n'est pas liée à la stabilisation progressive des liaisons hydrogène quand l'agitation thermique diminue (la température baisse).

Comme nous l'avons indiqué, une liaison hydrogène s'établit entre un atome d'oxygène d'une molécule et un atome

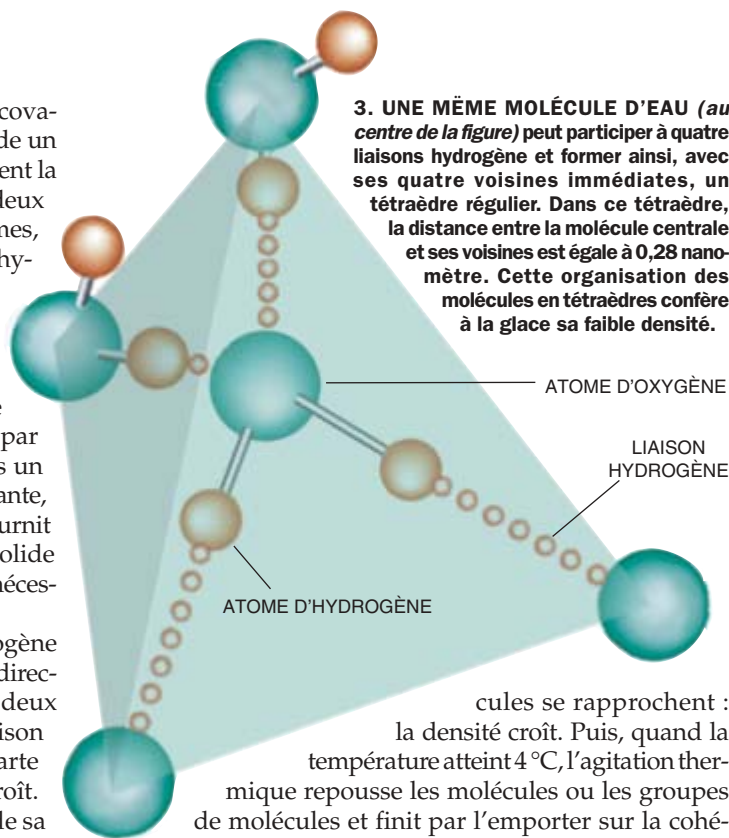


d'hydrogène d'une autre molécule. Dans une liaison covalente, au sein d'une même molécule, chaque atome cède un électron, et les deux électrons mis en commun constituent la liaison. En revanche, dans une liaison hydrogène, les deux électrons de la liaison sont fournis par un seul des atomes, ici l'oxygène, qui porte deux doublets électroniques. L'hydrogène se contente d'«accepter» la liaison assurée par l'oxygène seul. Comme ce dernier porte deux doublets, il peut s'engager dans deux liaisons hydrogène, en plus des deux liaisons covalentes. L'énergie de la liaison hydrogène – 10 kilojoules par mole – est très inférieure à celle de la liaison covalente qui vaut 492 kilojoules par mole (une mole est le nombre d'atomes présents dans un gramme d'hydrogène soit 6×10^{23}). À température ambiante, elle est ainsi quatre à cinq fois supérieure à celle que fournit l'agitation thermique. L'eau devrait donc être un... solide puisque l'agitation thermique ne fournit pas l'énergie nécessaire à la destruction des liaisons hydrogène !

Une propriété supplémentaire de la liaison hydrogène efface cependant ce paradoxe apparent : son caractère «directionnel». Dès que l'atome d'hydrogène présent entre deux atomes d'oxygène (il est relié à l'un d'eux par une liaison covalente et à l'autre par une liaison hydrogène) s'écarte un peu de l'axe O–H–...O, l'énergie attractive décroît. Or, cet atome d'hydrogène étant très mobile à cause de sa petite masse, il s'écarte souvent de l'axe. Lorsque l'angle O–H–...O atteint environ 30 degrés, l'agitation thermique l'emporte, et la liaison hydrogène se rompt. Or cette dernière «attache» les molécules, mais elle tend aussi à les éloigner les unes des autres, car sa longueur est fixe (0,18 nanomètre), soit pratiquement le double de la distance de la liaison covalente. Quand une liaison hydrogène se rompt, les deux molécules initialement maintenues à distance peuvent se rapprocher.

C'est précisément pourquoi la glace est moins dense que l'eau et la raison pour laquelle la densité de l'eau passe par un maximum à 4 °C : plus les liaisons hydrogène sont nombreuses, moins l'eau est dense. Quand l'organisation est quasi parfaite, comme dans le cas de la glace cristalline, la densité est inférieure de 10 pour cent à celle de l'eau liquide à 0 °C. En revanche, pour que de la glace cristalline fonde et devienne de l'eau liquide, il faut qu'environ 30 pour cent des liaisons hydrogène soient rompues. La figure de base du réseau de la glace cristalline est un tétraèdre. Si, au-dessous de 0 °C, ce motif se répète à l'infini, quand la glace fond, des mailles tétraédriques, voire des groupes de mailles, sont conservées au sein de l'eau liquide et coexistent avec des molécules isolées. On peut établir que le nombre de liaisons hydrogène décroît linéairement avec la température. D'environ 1,26 par molécule à température ambiante, ce nombre est encore de 0,6 à 100 °C, ce qui correspond respectivement à 63 pour cent et à 30 pour cent du nombre total des liaisons possibles.

Lorsque l'on augmente progressivement la température de l'eau, sa densité passe par un maximum à 4 °C, puis le nombre de liaisons diminue progressivement. Cela tient à l'équilibre qui s'établit au sein du liquide entre les liaisons hydrogène et l'agitation thermique qui les détruit : quand on passe de la glace à l'eau liquide, on rompt une proportion de liaisons hydrogène suffisante pour que le réseau cristallin s'effondre. Toutefois, toutes les liaisons hydrogène ne sont pas détruites, comme nous l'avons souligné. À mesure que la température augmente, des liaisons se rompent, et les molé-



3. UNE MÊME MOLÉCULE D'EAU (au centre de la figure) peut participer à quatre liaisons hydrogène et former ainsi, avec ses quatre voisines immédiates, un tétraèdre régulier. Dans ce tétraèdre, la distance entre la molécule centrale et ses voisines est égale à 0,28 nanomètre. Cette organisation des molécules en tétraèdres confère à la glace sa faible densité.

cules se rapprochent : la densité croît. Puis, quand la température atteint 4 °C, l'agitation thermique repousse les molécules ou les groupes de molécules et finit par l'emporter sur la cohésion conférée par les liaisons hydrogène : la densité passe par un maximum, puis diminue progressivement.

Ce comportement explique aussi pourquoi la capacité calorifique de l'eau est si élevée. Comme l'indiquent les nombres de liaisons par molécules cités plus haut, pour faire passer une masse d'eau de 0 °C à 100 °C, il faut lui fournir assez d'énergie thermique pour briser une liaison par molécule au moins. Chaque molécule d'eau est entourée de quatre voisines. Dans les autres liquides, le nombre de voisins est, en général, plus grand ; il atteint même dix dans les liquides atomiques (l'argon liquide par exemple). Ainsi, au sein de l'eau un grand «volume libre» est disponible, où prennent place les vibrations internes à chaque molécule d'eau.

Des liaisons de courte durée

Plusieurs mécanismes peuvent rompre les liaisons hydrogène : les mouvements d'élongation de la liaison par éloignement des molécules, la rotation des molécules les unes par rapport aux autres ou encore les modifications des angles des liaisons interatomiques. Les physiciens ont déterminé la durée de vie de ces liaisons à l'aide de lasers à impulsions ultra-brèves. Cette durée de vie n'excède pas une picoseconde, c'est-à-dire un millionième de millionième de seconde.

La liaison hydrogène est responsable d'autres propriétés de l'eau. Ce liquide est un réseau très étendu de telles liaisons, qui se forment et se rompent continuellement. Une picoseconde suffit pour que ce réseau évolue. L'eau semble donc solide quand on la considère à une échelle de temps de l'ordre de la picoseconde. Plusieurs expériences ont mis en évidence l'existence de ce «gel instantané». Ainsi, Francesco Sette a utilisé le rayonnement du synchrotron de Grenoble pour étudier la propagation du son dans l'eau. Il a prouvé que, si la fréquence de l'onde sonore est suffisamment élevée pour que la structure du réseau des liaisons hydrogène ne change pas pendant une ou plusieurs périodes, l'onde sonore se propage comme dans un solide, qu'elle perturbe localement, de proche en proche.

Si la liaison hydrogène explique si bien les propriétés de l'eau à température ambiante, est-ce le cas aussi à basse température ? Ses propriétés livrent effectivement une explication qualitative du comportement de l'eau surfondue au voisinage de la température de la nucléation homogène. Le nombre de liaisons hydrogène augmente quand la température baisse. La tendance à la gélification de l'eau surfondue aussi. Piégées par leurs voisines auxquelles les lient de plus en plus de liaisons hydrogène, les molécules d'eau se déplacent de moins en moins. Le liquide se gélifie, et sa viscosité augmente. En outre, les liaisons hydrogène imposent naturellement une géométrie cristalline à mailles tétraédriques au réseau de molécules. Ainsi, au moment même où l'eau liquide tend à cristalliser, sa viscosité augmente : le passage par la température de nucléation homogène correspond à une forte augmentation de la viscosité. Toutefois, pour tous les autres corps, nous l'avons rappelé, la viscosité augmente à la transition vitreuse. Pourquoi en est-on si loin à -40°C ? Pour l'eau, entre la température de nucléation homogène (-40°C) et celle de transition vitreuse (-135°C) s'étend un vaste «no man's land», une zone inexplorée, où l'on s'aventure difficilement.

Une glace compacte

Plusieurs théories sur le comportement de l'eau dans cette zone se sont succédé depuis 30 ans. La plus connue fut celle que Robin Speedy et Austen Angell émirent lorsqu'ils étaient à l'Université de Purdue dans l'Illinois. En 1976, ces physiciens ont proposé l'existence

d'une limite au-delà de laquelle l'eau surfondue cesse d'exister ; ils ont ajouté une «ligne spinodale» sur le diagramme de phase de l'eau. Sur un tel diagramme, les états stables d'un corps sont indiqués en fonction de la température et de la pression ; des frontières, les «lignes de coexistence» (ou lignes d'équilibre) séparent les domaines d'existence des différents états (ou phases) possibles. De telles lignes de coexistence marquent, par exemple, la séparation de l'état liquide et de l'état solide, ou encore celle de l'état liquide et de l'état gazeux.

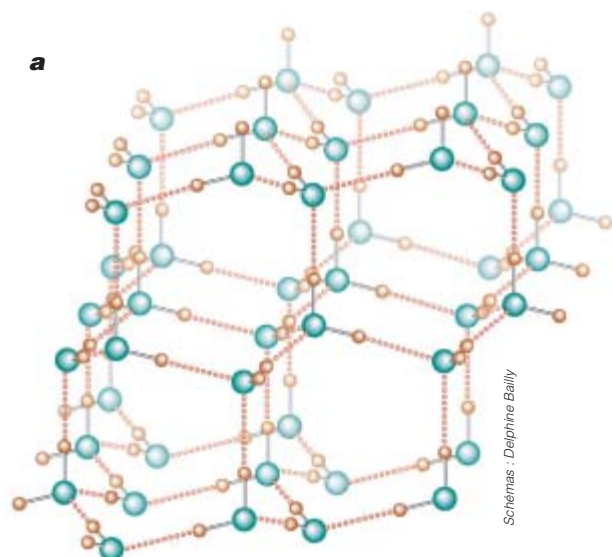
Les diagrammes de phase portent aussi des lignes spinodales qui marquent la limite au-delà de laquelle une phase métastable ne peut plus exister ; de telles lignes se trouvent toujours en retrait d'une ligne de coexistence, telle celle qui se trouve au-dessous de la ligne de coexistence des phases liquide et gazeuse, par exemple (voir la figure 5). R. Speedy et A. Angell ont traduit ce que l'on observe sur le diagramme pression-température : l'eau surfondue finit toujours par disparaître à une certaine température (du moins disparaît-elle toujours vers -40°C , sous une pression de une atmosphère). R. Speedy et A. Angell l'ont connectée à la ligne spinodale qui sépare le liquide surchauffé et la vapeur d'eau par une courbe située dans la région des pressions négatives. Rappelons que certains liquides peuvent être surchauffés et persister au-delà de la ligne de coexistence liquide-gaz ; la ligne spinodale liquide-gaz délimite le seuil au-delà duquel, quelles que soient les précautions prises, un liquide surchauffé se transforme inmanquablement en vapeur.

Quelque peu «théorique», cette explication du comportement étrange de l'eau à basse température ne faisait pas appel à la physique moléculaire. À la fin des années 1970, elle ne contredisait pas encore les modèles thermodynamiques. Si la glace vitreuse était déjà connue à l'époque, on ne savait la préparer que par condensation de vapeur sur un substrat à très basse température. Aucun moyen n'était encore connu pour passer directement de l'état liquide (eau surfondue) à celui de glace vitreuse (un liquide figé). C'en est

qu'en 1980, que P. Brüggeller et Erwin Meyer, à Vienne, puis Jacques Dubochet, à Lausanne, réalisèrent les premières expériences de trempe rapide et produisirent ainsi de la glace vitreuse à l'issue d'un processus d'évolution continu à partir de la phase liquide de l'eau. Cette découverte contredisait le modèle de R. Speedy et A. Angell, car les thermodynamiciens savent bien qu'une ligne spinodale ne peut être franchie. Or de la glace vitreuse avait été produite à partir de l'eau liquide, donc la ligne spinodale de R. Speedy et A. Angell n'existait pas !

À la pression atmosphérique normale, la ligne spinodale dont R. Speedy et A. Angell postulaient l'existence passe par un point dont la température est égale à -45°C , c'est-à-dire dix degrés en dessous des dernières températures accessibles à l'expérience. Les mesures réalisées aux plus basses températures accessibles montrèrent que la viscosité est multipliée par un facteur 10 entre 20°C et -20°C , alors que, pour les autres corps, elle est normalement multipliée par un facteur 10^{15} à la transition vitreuse ! Force était de conclure qu'à -20°C , on est loin de cette transition.

En 1984, une découverte allait orienter les physiciens vers une nouvelle hypothèse, celle d'un mélange de deux liquides dans le domaine compris entre -40°C et -135°C . O. Mishima, L. Calvert et E. Whalley ont comprimé de la glace cristalline usuelle (à maille hexagonale) sous 12 000 fois la pression atmosphérique normale à la température de l'azote liquide (-196°C). Ils ont constaté une spectaculaire réduction du volume de la glace, qui persiste quand on revient à la pression atmosphérique normale (en maintenant la température à -196°C). Des mesures aux rayons X ont révélé que cette glace a une structure vitreuse. On avait ainsi obtenu une nouvelle forme de glace, vitreuse et de densité très élevée. Les mesures effectuées ultérieurement montrèrent que, malgré sa grande densité, chaque molécule de cette glace vitreuse n'a que quatre voisines en moyenne,



Schémas : Delphine Bailly



comme dans les états plus «classiques» de l'eau. La densification du réseau moléculaire tient plus à des modifications structurales : les angles sont modifiés, de sorte que l'ordre tétraédrique s'arrête dès les premières molécules voisines d'une molécule d'eau. Notons que, même si les liaisons hydrogène y sont très déformées, elles persistent toutes dans cette glace vitreuse à haute densité étant donné la basse température.

De quelles modifications structurales s'agit-il ? Pour que la densité augmente, il faut que de nombreuses liaisons hydrogène s'effondrent ; le réseau moléculaire se fige alors dans un état métastable. La densité de cette nouvelle forme de glace atteint 1,25 gramme par centimètre cube, soit 30 pour cent de plus que la glace ordinaire ! Quand on réchauffe cette

glace vitreuse de haute densité à la pression atmosphérique, jusqu'à -148°C , elle se transforme en glace vitreuse de basse densité, puis en glace cristalline à réseau cubique et enfin en glace cristalline à réseau hexagonal. On a proposé l'existence de relations entre la glace vitreuse à haute densité et les différentes

formes de glace cristalline (plus de dix sont connues !), mais la question reste ouverte. De plus, on s'interroge sur les relations entre les glaces vitreuses de basse densité obtenues par trempe rapide ou par dépôt de vapeur. On pense même que la glace vitreuse de basse densité obtenue par réchauffement de la glace vitreuse de haute densité aurait une structure particulière. Combien de formes de glaces vitreuses existe-t-il ?

L'existence de cette glace de haute densité à la pression atmosphérique a fait renaître l'idée que l'eau serait le mélange de deux phases. Dès 1892, Röntgen proposait que l'eau serait le mélange d'un liquide idéal aux propriétés normales et de petits amas de glace de densité inférieure. Selon ce premier modèle de mélange, la concentration de ces amas augmenterait quand la température décroît ce qui explique bien, par exemple, que la densité de l'eau passe par un maximum à

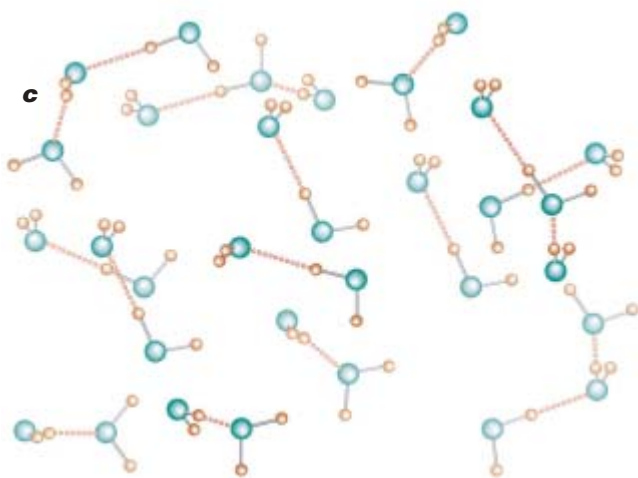
4°C . Malgré son intérêt, le modèle de Röntgen a été abandonné, parce qu'il fut contredit par l'expérience.

Le modèle de mélange

Abandonné lui aussi, le modèle de R. Speedy et A. Angell a surtout été contredit par l'expérience de diffusion des rayons X aux petits angles par l'eau. On démontre que seules les fluctuations de la densité d'un liquide homogène contribuent à la diffusion des rayons X aux petits angles ; l'intensité diffusée est proportionnelle à la compressibilité. Dans l'hypothèse où deux phases de densités différentes coexistent, chacune d'elles contribue à la diffusion de rayons X aux petits angles. Malgré la multiplication des expériences, les résultats des mesures n'ont jamais mis en évidence la présence d'une seconde phase.

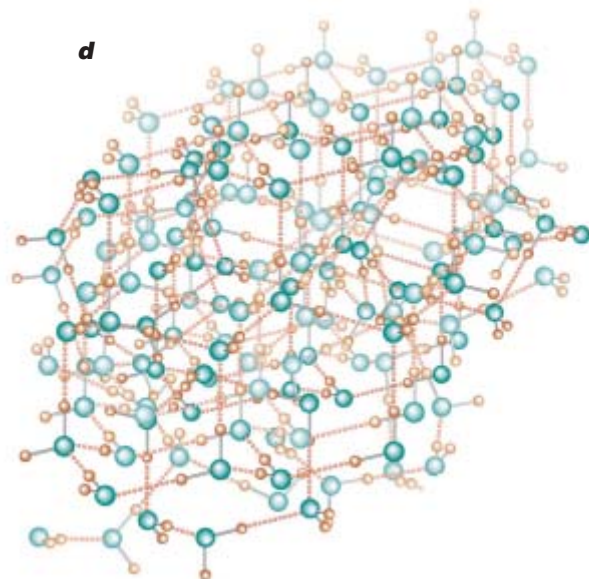
Pourtant O. Mishima et E. Stanley ont relancé le modèle du mélange, en se limitant entre -40°C et -135°C . Selon eux, le modèle n'est pas valable à température ambiante, mais il pourrait s'appliquer aux états liquides métastables de l'eau au-dessous de -40°C . Les deux formes de glace vitreuse (à haute et à basse densité) existeraient «potentiellement» au-dessus de -135°C . En d'autres termes, puisque deux formes de glace vitreuse existent au-dessous de la température de transition vitreuse, elles existent sans doute à l'état métastable au-dessus de cette température, exactement comme l'eau liquide surfondue existe au-dessous de 0°C . Dans le diagramme de phase, une ligne séparerait ces deux états et s'achèverait par un point dit «critique», comparable à celui qui termine la ligne de séparation de la phase liquide et de la phase gazeuse. On estime que ce point critique se situerait à une température égale à -50°C et à une pression égale à 1 000 fois la pression atmosphérique normale.

Une telle température expliquerait bien la divergence de la viscosité de l'eau vers -40°C . En effet, les grandeurs thermodynamiques qui caractérisent un corps divergent toujours au voisinage d'un point critique. Selon O. Mishima et E. Stanley, le comportement de l'eau surfondue ne ferait que



manifeste la présence de ce point critique, par ailleurs inaccessible aux expériences. Pour le moment, seules des simulations de la dynamique moléculaire de l'eau dans la région critique et quelques expériences sur la glace à haute densité sont en faveur du point de vue de O. Mishima et E. Stanley.

Les théories émises depuis 30 ans pour expliquer les étranges transitions de phase de l'eau ont un point faible : elles sont trop spéculatives. Ces théories sont fondées sur des hypothèses



4. LA COHÉSION du réseau des molécules d'eau change selon l'état. Dans l'état solide (a), l'arrangement est très régulier selon un réseau hexagonal. Les liaisons hydrogène imposent une telle distance entre les molécules que le réseau est lacunaire. La densité de la glace est inférieure à celle de l'eau. Lorsque l'agitation thermique rompt une partie de ces liaisons, le réseau se désagrége et la glace devient de l'eau liquide (b). À mesure que l'on continue à augmenter la température, de plus en plus de liaisons hydrogène sont rompues et l'eau se transforme en vapeur (c). Au contraire, aux très basses températures, une glace de très haute densité existe : les tétraèdres, qui caractérisent la glace cristalline, sont déformés et comprimés (d).

purement thermodynamiques, que les expériences n'ont pas confirmées. Or, les expérimentateurs étudient depuis longtemps les propriétés de la molécule d'eau. Ils ont, notamment, mesuré au mieux la durée de vie de la liaison hydrogène et étudié la façon dont elle dépend de la température. Ils espéraient ainsi mettre en évidence un comportement particulier de cette liaison, susceptible d'expliquer la divergence de la viscosité de l'eau aux alentours de la température de nucléation homogène.

L'explication moléculaire

Ainsi, récemment, Geoffrey Gale, Savo Bratos et leurs collaborateurs de l'École polytechnique ont utilisé des lasers à impulsions ultra-brèves (dix milliardièmes de milliardième de seconde) pour «filmer» le retour à la position d'équilibre d'un atome d'hydrogène engagé dans une liaison. Leur expérience montre de quelle façon l'atome d'hydrogène revient à sa distance d'équilibre de 0,18 nanomètre après qu'il en a été écarté. G. Gale et S. Bratos ont trouvé que ce retour se fait en 0,7 picoseconde environ. De manière plus indirecte, des expériences de diffusion quasi élastique de neutrons avaient permis, dès 1982, d'évaluer la durée de vie d'une liaison (une picoseconde) et, surtout, d'établir de quelle façon, elle dépend de la température (jusqu'à -20°C). Tous ces résultats montrent que la durée de vie de la liaison ne présente aucune anomalie susceptible d'expliquer la divergence de la viscosité à la température de nucléation. Il s'agit là de la seule propriété de l'eau qui ne soit pas une anomalie à basse température!

Depuis ces expériences, de nombreuses simulations des mouvements moléculaires ont été mises au point pour reproduire les résultats des mesures de la durée de vie de la liaison hydrogène et les extrapoler à des températures inférieures. Toutefois, les définitions de la durée de vie de la liaison hydrogène et des forces qu'elle représente varient d'un modèle à l'autre. Notons, en outre, que les résultats expérimentaux obtenus grâce aux expériences de diffusion de neutrons sont difficiles à interpréter, car deux phénomènes contribuent simultanément à la diffusion des neutrons : d'une part, les mouvements engendrés par la formation et la disparition constantes de liaisons hydrogène et, d'autre part,

les mouvements moléculaires d'ensemble dus à la diffusion des molécules.

C'est pourquoi, nous avons proposé puis utilisé une nouvelle méthode pour évaluer la durée de vie et la dynamique de la liaison hydrogène. Nous avons répété l'expérience de diffusion de neutrons par l'eau aux petits angles en utilisant de l'eau lourde, c'est-à-dire de l'eau où les atomes d'hydrogène ont été remplacés par des atomes de deutérium (un atome d'hydrogène dont le noyau comporte un neutron). Les neutrons sont alors surtout diffusés par les paires d'atomes qui se trouvent dans le liquide, c'est-à-dire les paires oxygène-oxygène, oxygène-deutérium et deutérium-deutérium. La contribution de chacune des paires possibles varie avec l'angle auquel on mesure l'intensité diffusée. Ainsi, quand on mesure sous un angle qui livre la contribution de la paire oxygène-oxygène, c'est essentiellement la contribution de la diffusion moléculaire que l'on perçoit. En revanche, l'intensité mesurée à un angle où ce sont les paires deutérium-deutérium qui dominent, livre les effets des mouvements des atomes de deutérium, donc les effets de la liaison hydrogène. Cette méthode a l'avantage de mettre en évidence les mouvements dus à la formation et à la disparition de nombreuses liaisons hydrogène dans le liquide.

On déduit de ces mesures que la diffusion moléculaire, donc la viscosité, changent rapidement avec la température. Ce résultat n'a rien d'étonnant, dans la mesure où l'agitation thermique modifie le nombre de liaisons entre molécules. En revanche, les mesures se rapportant à la liaison hydrogène montrent que sa durée de vie dépend très peu de la température. Même à -40°C , cette durée est toujours très courte. Elle ne suit donc pas la divergence de la viscosité et ne saurait être évoquée pour l'expliquer.

Les résultats obtenus révèlent qu'une analogie existe entre le comportement moléculaire de l'eau et celui des polymères. Comme l'eau, les polymères sont des corps caractérisés par de nombreuses liaisons. Un polymère est un enchaînement de monomères, c'est-à-dire de molécules identiques reliées les unes aux autres. Ainsi, le polybutadiène est formé par l'enchaînement de nombreux monomères ayant tous la même composition ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$). Les mouvements de cette longue chaîne sont caractérisés par deux «temps de relaxa-

tion» (la durée du retour à l'équilibre). Le premier temps de relaxation, dit temps de relaxation alpha, correspond aux mouvements du squelette de la chaîne polymérique ; le second, dit temps de relaxation bêta, correspond à ceux des ramifications greffées sur le squelette. Les mouvements du squelette sont relativement lents et dépendent beaucoup de la température. Or, les polymères passent aussi par une transition vitreuse lorsqu'on abaisse la température (-95°C pour le polybutadiène) ; quand la température tend vers celle de la transition vitreuse, le temps de relaxation alpha diverge, c'est-à-dire que les mouvements du squelette deviennent infiniment lents.

Le modèle des polymères

Quant aux mouvements rapides autour des liaisons simples, ils se déroulent sur des durées caractéristiques bien plus courtes et dépendent peu de la température : en 1998, Dieter Richter, du Centre de recherche de Jülich, en Allemagne, a séparé les contributions des deux types de mouvements au cours d'expériences de diffusion de neutrons au sein de polymères. Il a mis en évidence qu'à ces deux types de «dynamiques» correspondent des temps de relaxation différents. Dans les applications industrielles, le comportement du polymère est commandé par les mouvements de la chaîne, c'est-à-dire par le temps de relaxation alpha et par la température de transition vitreuse. Au-dessous de cette température, le polymère a l'aspect et les propriétés d'un solide, même si, au niveau moléculaire, la dynamique liée aux mouvements de type bêta est toujours présente. Les propriétés ne sont pas modifiées lors du passage par la température de transition vitreuse.

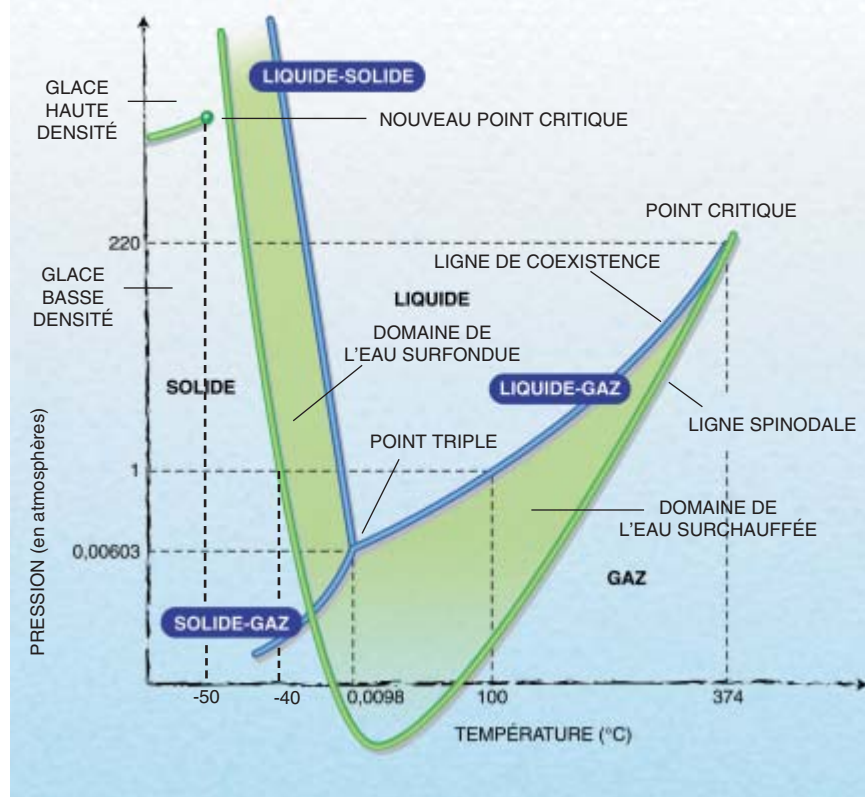
Peut-on tenter une analogie entre le comportement moléculaire des polymères et celui de l'eau ? Comme un polymère, l'eau est un réseau étendu, quasi infini, de liaisons hydrogène. Diverses mesures montrent que deux durées caractérisent les mouvements des molécules d'eau et qu'un scénario analogue à celui de la relaxation des polymères s'applique à l'eau. La durée la plus longue dépend de la température et passe de 1 à 20 picosecondes entre 20°C et -20°C . Elle représente la durée moyenne pendant laquelle une molécule reste piégée par ses proches voisines. Cette durée augmente à mesure que l'agitation thermique faiblit et que

la température baisse. En outre, elle est proportionnelle à la viscosité, puisque plus la viscosité augmente, plus les mouvements ralentissent. La durée la plus courte est d'environ une picoseconde, quelle que soit la température. Elle est du même ordre de grandeur que la durée de vie de la liaison hydrogène et correspond au phénomène de rupture et de formation incessantes de ces liaisons.

Les mouvements d'ensemble des molécules d'eau, c'est-à-dire les chocs entre molécules, la diffusion des molécules ou encore les déformations des mailles qu'elles forment, correspondent à la relaxation alpha des polymères. Pour sa part, l'arrêt de la formation et de la destruction incessantes des liaisons hydrogène correspond à la relaxation bêta des polymères. Les physiciens n'ont pu poursuivre jusqu'à la température de nucléation homogène l'étude de l'évolution du temps caractéristique des mouvements moléculaires d'ensemble. Toutefois, ils extrapolent les mesures faites jusqu'à -20°C , notamment celles de la viscosité. Ce travail indique une divergence de la viscosité (et donc du temps caractéristique) vers la température de nucléation homogène, c'est-à-dire vers -45°C .

On comprend alors que, si les mouvements d'ensemble des molécules d'eau étaient les seuls mis en jeu, cette température serait effectivement la température de transition vitreuse : celle à laquelle l'eau se fige ! Il n'en est rien, car les molécules d'eau peuvent aussi subir d'autres mouvements beaucoup plus rapides : ceux qu'occasionnent la formation et la destruction incessantes de liaisons hydrogène. Ce sont bien ces mouvements qui déterminent le comportement de l'eau entre -40°C et -135°C . Dans la partie supérieure de cette plage, vers -35°C , le comportement de la viscosité de l'eau est encore dominé par le mode alpha, mais, très rapidement, le mode bêta impose des mouvements (une dynamique) qui dépendent plus faiblement de la température.

Cette explication du comportement de l'eau est tout aussi spéculative que celle de O. Mishima et E. Stanley en ce qui concerne le «no man's land», la région où les résultats expérimentaux sont inexistantes. Elle a toutefois trois avantages : d'une part, elle donne une explication plausible du fait que la température de divergence de la viscosité coïncide avec la température de nucléation ; ensuite, elle s'appuie sur des observations microscopiques



5. CE DIAGRAMME DE PHASE indique les zones d'existence de la glace, de l'eau liquide ou de la vapeur d'eau en fonction de la température et de la pression. Ces zones d'existence sont séparées par des lignes de coexistence (en bleu). La ligne de coexistence liquide-gaz se termine sur le point critique. Au-delà de ce point, l'eau est supercritique, dans un état qui n'est ni un gaz ni un liquide. Les trois lignes de coexistence se croisent au point triple. L'eau est parfois dans un état métastable (dans la région verte) : elle reste liquide au-dessous de la ligne de coexistence liquide-solide et gazeuse au-delà de la ligne de coexistence liquide-gaz. La ligne spinodale (en vert) indique la limite des états métastables : quelles que soient les précautions prises, au-delà de cette ligne, le liquide se transforme inmanquablement en glace (à gauche) ou en vapeur (à gauche). Aux très basses températures deux états de glace amorphe semblent coexister : un état à basse densité et un état à haute densité. Ils seraient séparés par une courte ligne spinodale (en haut à gauche).

faites par les physiciens ; enfin, elle procède par analogie avec les polymères au lieu d'invoquer des notions abstraites, telle une ligne spinodale ou un nouveau point critique.

De nouvelles expériences diront si les deux théories évoquées sont incompatibles ou, au contraire, si elles sont les deux facettes d'une même médaille. Apparus au cours de la dernière décennie du XX^e siècle, les lasers femtoseconde rendent possible la mesure de phénomènes ultra-brefs ; ils sont l'instrument idéal pour étudier plus avant la liaison hydrogène, qui, nous l'avons vu, joue toujours un rôle

dans le comportement de l'eau. Grâce à ces études, les théoriciens pourront mettre au point des potentiels plus réalistes pour décrire la liaison hydrogène. Ces potentiels sont indispensables pour simuler correctement les comportements thermodynamiques de l'eau à toutes les températures accessibles à l'expérience, vers -40°C notamment. Vers -135°C , le flux très intense du rayonnement synchrotron constitue un bon instrument pour suivre en direct la structure de l'eau pendant la transition vitreuse. Saurons-nous bientôt à quoi ressemble vraiment l'eau entre -40°C et -135°C ?

José TEIXEIRA est directeur de recherche au CNRS et directeur adjoint du Laboratoire mixte CNRS/CEA Léon Brillouin, à Saclay, où il mène ses recherches.

J. Teixeira et Alenka Luzar, *Physics of liquid Water. Structure and dynamics*, in *Hydration Process in Biology : Theoretical and Experimental Approaches*, NATO ASI,

Series, sous la direction de M.-C. Bellissent-Funel, pp. 35-65, IOS Press, Amsterdam, 1999.

O. MISHIMA et E. STANLEY, *The relationships between liquid, supercooled and glass water*, in *Nature*, vol. 396, pp. 329-335, 1998.

P. RICHET, *Les bases physiques de la thermodynamique*, éditions Belin, 2000.

La jaune et la rouge

DENNIS SHASHA

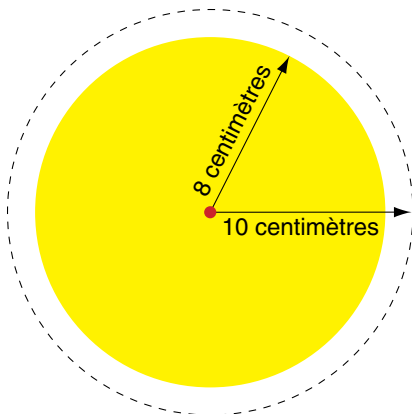
Où l'imagination du lecteur sera mise à l'épreuve pour trouver une configuration géométrique adéquate.

Prenez une figure géométrique dont une partie est colorée en jaune et l'autre en rouge. Lorsque cette figure contient au moins un point rouge et un point jaune distants d'exactly 10 centimètres, les mathématiciens disent, dans leur jargon abstrait, qu'elle satisfait la condition des 10 centimètres. Le choix de ces deux couleurs est évidemment arbitraire, mais les polytechniciens, friands de jeux mathématiques, y retrouveront la dénomination de leurs promotions successives. Petite question annexe : quelle était la couleur de la promotion du plus célèbre polytechnicien, Henri Poincaré ?

L'idée du jeu d'aujourd'hui consiste à prendre une figure simple, tels une ligne ou un disque, et de déterminer une coloration en rouge et en jaune pour laquelle la condition des 10 centimètres n'est pas satisfaite, c'est-à-dire qu'aucun point rouge n'est distant de 10 centimètres d'un point jaune. Ce n'est pas aussi facile qu'il paraît.

Pour nous entraîner, prenons un segment. Pouvez-vous le colorier en rouge et en jaune de façon à ce qu'il ne satisfasse pas la «condition des 10 centimètres»? Supposons que le segment fasse un mètre de longueur : 0 marque l'extrémité gauche et 100, celle de droite (voir la figure 1). Coloriez les intervalles suivants en rouge : 0-1, 9-11, 19-21, 29-31, 39-41, 49-51, 59-61, 69-71, 79-81, 89-91 et 99-100. Puis coloriez les intervalles restants en jaune. Chaque point de ce segment a la même couleur que celui placé à 10 centimètres à sa gauche ou à sa droite. Ainsi coloré, le segment ne satisfait pas la condition des 10 centimètres !

Essayons maintenant avec un disque. Pouvez-vous colorier en rouge et en

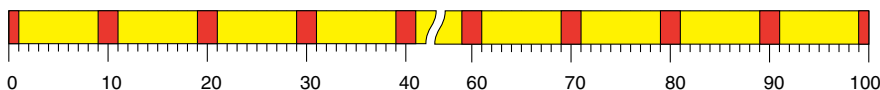


2. Un disque d'un rayon inférieur à 10 centimètres peut être colorié en rouge et en jaune de façon à ce qu'aucun couple de points de couleurs différentes ne soient distant d'exactly 10 centimètres : il suffit de colorier le centre en rouge et le reste du disque en jaune.

jaune un disque d'un rayon inférieur à 10 centimètres, afin qu'il ne satisfasse pas la condition des 10 centimètres? La réponse est également oui. Coloriez simplement le centre du disque en rouge et le reste en jaune. Tout point éloigné de 10 centimètres du centre rouge du disque est à l'extérieur de ce disque.

Qu'en est-il des disques plus grands? C'est l'objet de la question. Pour un disque d'un rayon égal ou supérieur à 10 centimètres, trouvez une coloration en rouge et en jaune qui ne satisfait pas la condition des 10 centimètres. Si elle n'existe pas, prouvez-le. Pour vous aider, souvenez-vous que selon la règle du jeu, au moins un point du disque doit être rouge et, au moins un autre, jaune.

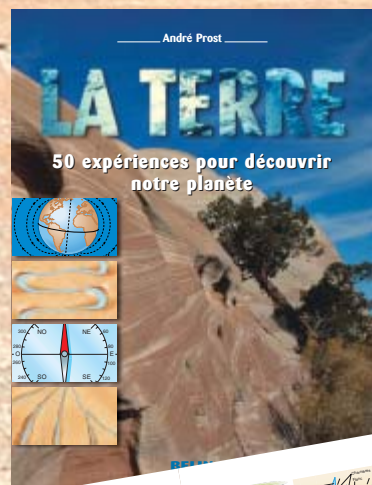
La solution de cette énigme sera donnée le mois prochain, et sera bientôt disponible sur notre site internet : www.pourlascience.com.



1. La coloration en rouge et jaune de ce segment de un mètre de longueur ne satisfait pas la «condition des 10 centimètres» : aucun point d'une couleur n'est distant d'exactly 10 centimètres d'un point de l'autre couleur.

LA TERRE

50 expériences pour découvrir notre planète



Comment naissent les dunes ?
Comment une rivière creuse-t-elle une vallée ?
Comment se forment les grottes ?
Pourquoi les pierres éclatent-elles sous le froid ?
Ce livre propose une série d'expériences pour comprendre comment le vent, la pluie, la glace, les cours d'eau modèlent le visage de la Terre.

ANDRÉ PROST est géologue, ancien enseignant à l'université d'Orléans et à Paris VI, et ingénieur au Bureau des Recherches Géologiques et Minières à Orléans.

Code 002401-100 F-128 pages

Voir bon de commande page 96

BELIN • POUR LA SCIENCE