

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

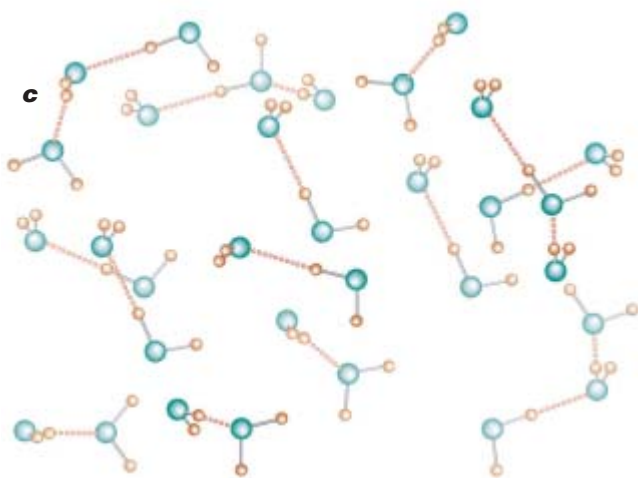
4°C . Malgré son intérêt, le modèle de Röntgen a été abandonné, parce qu'il fut contredit par l'expérience.

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.

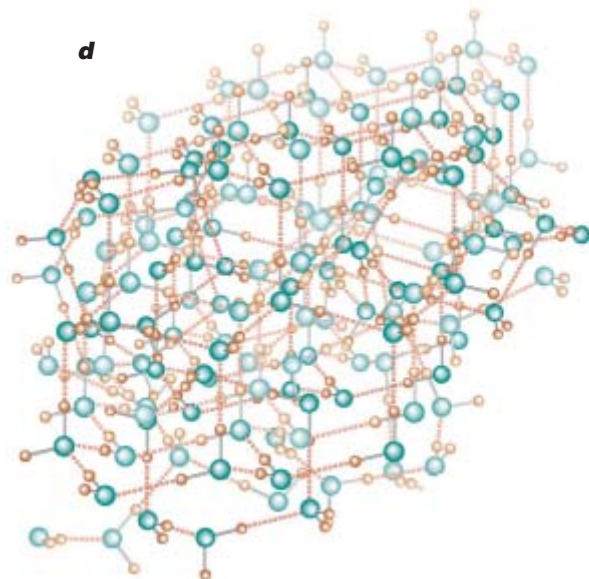
Pourtant O. Mishima et E. Stanley ont relancé le modèle du mélange, en se limitant entre -40°C et -135°C . Selon eux, le modèle n'est pas valable à température ambiante, mais il pourrait s'appliquer aux états liquides métastables de l'eau au-dessous de -40°C . Les deux formes de glace vitreuse (à haute 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 désagrège 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 millièmes 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