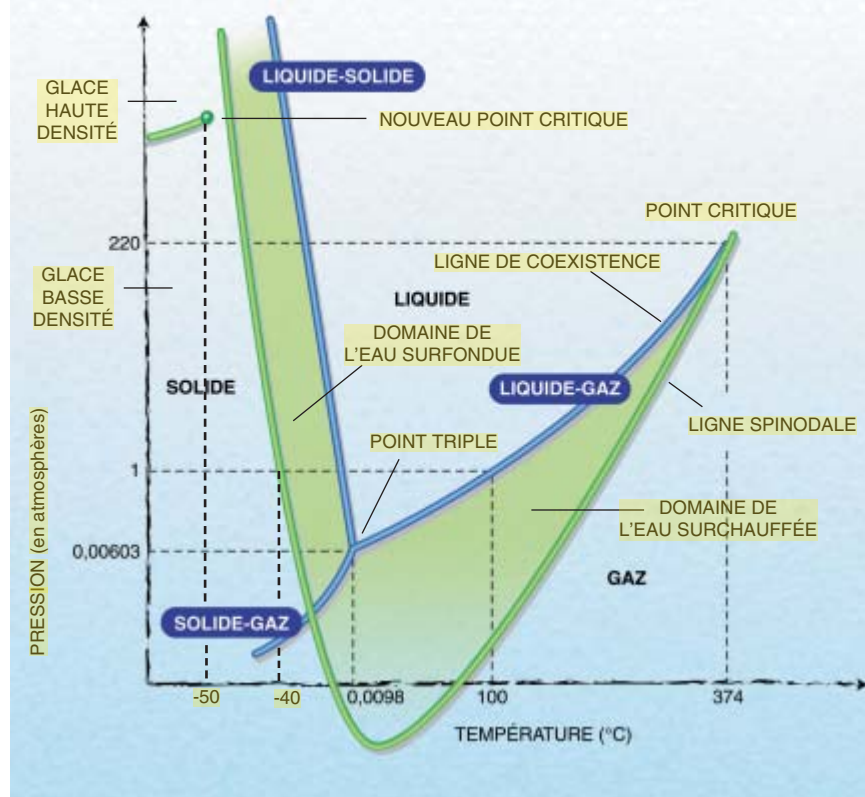


la température baisse. En outre, elle est proportionnelle à la viscosité, puisque plus la viscosité augmente, plus les mouvements ralentissent. La durée la plus courte est d'environ une picoseconde, quelle que soit la température. Elle est du même ordre de grandeur que la durée de vie de la liaison hydrogène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