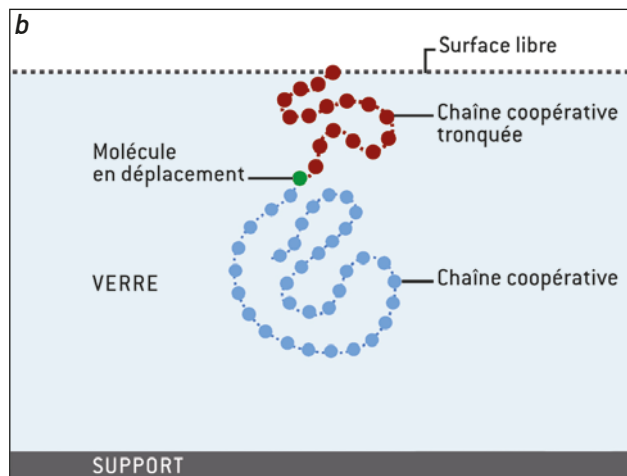


Physique



Des chaînes coopératives pour comprendre la transition vitreuse

Un modèle relativement simple des déplacements à l'échelle moléculaire permet d'étudier ce qui se passe lorsqu'un liquide se transforme en verre en refroidissant.

Le passage de la matière d'un état liquide à l'état de verre, c'est-à-dire un solide où les positions désordonnées des atomes ou molécules ont été figées, constitue l'un des grands problèmes encore non résolus en physique de la matière condensée. Cette « transition vitreuse », qui se produit quand la température a suffisamment diminué, présente en effet plusieurs caractéristiques incomprises. Les travaux d'une équipe de quatre physiciens et d'un mathématicien à Paris et dans l'Ontario, au Canada, ont cependant permis de faire un pas en avant.

Ces chercheurs ont élaboré une modélisation théorique qui, notamment, explique deux propriétés surprenantes de la transition vitreuse de couches minces de polymères. Lesquelles ? D'une part, la transition vitreuse d'un film de polymères d'épaisseur nanométrique se produit à une température qui dépend fortement de l'épaisseur. D'autre part, le film semble présenter à sa surface une très mince couche où les molécules sont plus mobiles que celles situées au cœur du verre.

Afin de comprendre ces caractéristiques, Thomas Salez, chercheur à l'institut Perimeter de physique théorique à Waterloo (Canada) et au laboratoire Gulliver (CNRS et ESPCI ParisTech), et ses collègues ont développé un modèle théorique fondé sur des « chaînes coopératives aléatoires ». L'idée essentielle, qui était suggérée par des simulations numériques et des observations sur les matériaux granulaires, est la suivante.

Dans un verre, les molécules se trouvent dans un milieu très encombré et leurs déplacements, nécessaires pour que le matériau atteigne l'équilibre thermodynamique correspondant à la température imposée, se font donc par des mouvements collectifs. Ces derniers impliqueraient surtout des groupes de molécules se suivant à la queue leu leu, formant ainsi des « chaînes coopératives » aléatoires. Thomas Salez et ses collègues proposent l'analogie avec les passagers du métro qui, pour entrer ou sortir d'un wagon bondé, s'organisent spontanément en petites files se frayant un chemin.

En appliquant à son modèle les méthodes d'analyse de la physique statistique, l'équipe franco-canadienne est parvenue à retrouver quantitativement certaines lois qui décrivent la dynamique de l'évolution des verres vers l'équilibre thermodynamique. Qui plus est, le modèle, appliqué aux films minces, explique pourquoi et comment la température de transition vitreuse dépend, dans ce cas, de l'épaisseur du film.

La clef de la réponse est que, lorsqu'elles sont à la surface du matériau, les molécules n'ont plus besoin d'appartenir à une chaîne coopérative pour se mouvoir. Et près de la surface, les chaînes coopératives sont plus courtes. Par suite, à proximité de la surface, la mobilité moléculaire est accrue, ce qui a pour effet d'abaisser la température de transition vitreuse, et cela d'autant plus que le film est mince.

Ainsi, le modèle de l'équipe franco-canadienne, fondé sur des idées assez simples et intuitives, apparaît prometteur pour mieux comprendre la transition vitreuse.

Maurice Mashaal

PNAS, en ligne le 22 juin 2015

Les physiciens comprennent encore mal la transition entre l'état liquide et l'état de verre [a]. Selon le modèle récemment conçu, près de la surface libre d'une couche mince de matériau vitreux [b], une molécule peut se déplacer en faisant partie d'une chaîne coopérative du cœur du matériau. Elle peut aussi le faire si elle appartient à une chaîne coopérative tronquée par l'interface ; or une telle chaîne est plus courte, donc plus probable. La mobilité est par conséquent accrue à proximité de la surface libre, ce qui réduit la température de transition vitreuse du film par rapport à celle du matériau massif.