

L'ESSENTIEL

- > La structure du verre correspond à celle, désordonnée, d'un liquide. Il y a soixante-dix ans, il a été suggéré qu'un état parfaitement désordonné de la matière était possible : le verre « idéal ».
- > D'un point de vue théorique, des résultats récents indiquent que cette phase particulière pourrait bien exister.
- > Expérimentalement, les spécialistes ont mis au point une méthode

de fabrication du verre qui contourne le problème du refroidissement extrêmement lent nécessaire pour fabriquer le verre idéal. Par dépôt de molécules en phase gazeuse, ils produisent des verres ultrastables.

- > Les simulations numériques ont été optimisées ces dernières années. Elles confirment les données expérimentales et permettent une analyse des propriétés des verres à l'échelle de la molécule.

LES AUTEURS



LUDOVIC BERTHIER
directeur de
recherche du CNRS
à l'université
de Montpellier



CAMILLE SCALLIET
postdoctorante
à l'université
de Cambridge

sont encore une fois une source de dissipation non désirée. Produire des matériaux vitreux limitant ces désagréments serait un pas décisif dans la mise au point de ces technologies révolutionnaires.

Les plus anciennes traces de verre manufacturé ont été mises au jour en Mésopotamie et remontent au cinquième millénaire avant notre ère. Ce matériau se retrouve partout aujourd'hui, aussi bien dans les objets du quotidien que dans la réalisation d'œuvres d'art, comme les célèbres verres de Murano.

Il est présent en architecture, dans l'industrie pharmaceutique ou encore dans les fibres optiques du réseau internet. Les propriétés physiques du verre, comme sa transparence, son homogénéité, sa rigidité, sa résistance et sa durabilité en font un matériau de choix adapté à de nombreuses applications. Si les techniques de fabrication n'ont cessé de progresser au fil des siècles, peut-on encore améliorer la qualité du verre pour atteindre les exigences des technologies de demain ?

Existerait-il un verre « idéal », qui exploiterait les qualités tant recherchées du verre, et s'affranchirait des défauts qui limitent encore ses applications futures ? Aussi étonnant que cela puisse paraître, c'est probablement le cas.

si le verre idéal existe bel et bien, peut-on le fabriquer, à quoi ressemble-t-il ? Ce problème fondamental encore ouvert pour la physique classique moderne mobilise aussi bien des théoriciens, des expérimentateurs que des spécialistes de la simulation numérique. Au cours des dix dernières années, grâce à cet effort commun, les chercheurs ont réalisé des progrès considérables dans la compréhension microscopique des propriétés du verre en général, et dans leur quête du verre idéal en particulier. Aujourd'hui, sa réalisation semble quasiment à notre portée.

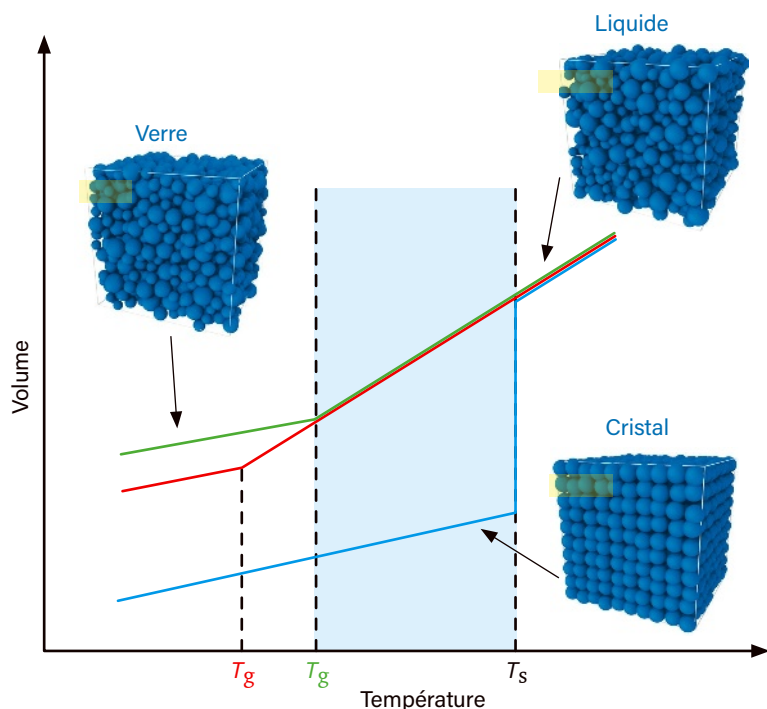
Mais qu'est-ce qu'un verre, et comment peut-il être idéal ? Rappelons d'abord qu'un verre est un matériau solide dont les composants élémentaires (atomes ou molécules) occupent des positions désordonnées dans l'espace. On parle de matériau « amorphe », en ce sens qu'il se distingue radicalement des solides cristallins dans lesquels les molécules sont situées sur les nœuds d'un réseau régulier formant une structure périodique totalement ordonnée.

Seconde distinction notable, le verre est en général obtenu lors d'une « transition vitreuse », dont la nature est mal comprise. Le plus souvent, lors du refroidissement d'un liquide,

UN ÉTAT DE LA MATIÈRE

Le « verre idéal » serait un état de la matière répertorié par les physiciens, un état conjecturé dès 1948 par le chimiste américain Walter Kauzmann. Ses propriétés physiques restent à préciser mais répondraient à la demande des interféromètres géants et des ordinateurs quantiques. Cependant, un épineux obstacle se dresse sur cette piste. À l'heure actuelle, plus de soixante-dix ans après la formulation de cette idée, nous ne savons toujours pas si le verre idéal existe : une telle phase de la matière n'a été ni observée directement, ni établie par des calculs rigoureux pour des verres modèles dans un espace physique à trois dimensions. Et

**Le verre idéal
serait l'état le plus
parfaitement
désordonné**



quand la température passe sous la température de solidification, les molécules qui le constituent et qui se déplaçaient librement se positionnent soudainement selon un empilement ordonné, un cristal, et cessent de se mouvoir librement. Cependant, dans certaines conditions, et pour un grand nombre de composés, les molécules ne forment pas ce cristal et restent tout simplement dans leur état liquide totalement désordonné. Mais lors du refroidissement, la viscosité du liquide devient tellement grande que les molécules sont quasi immobiles et le matériau finit par nous apparaître solide : c'est la transition vitreuse.

Le souffleur de verre réalise cette transition vitreuse en sortant la silice fondue d'un four à plus de 1500 °C et l'exposant à l'air ambiant. En refroidissant, la silice passe graduellement d'un état liquide malléable à loisir vers un solide qui conserve alors la forme façonnée par l'artiste. La température de transition vitreuse n'est donc pas une température fondamentale de changement de phase comme la température de solidification du cristal (par exemple, 0 °C pour l'eau à pression atmosphérique). Elle n'est définie qu'approximativement en comparant la vitesse de refroidissement du liquide à la mobilité des molécules, qui ralentit considérablement à basse température (voir le schéma ci-dessus).

Un verre possède donc la structure microscopique désordonnée d'un liquide, mais la rigidité mécanique d'un solide cristallin. Alors que nous comprenons très bien les propriétés physiques des cristaux, nous appréhendons encore mal comment les propriétés macroscopiques des verres émergent de leur

Lorsqu'un liquide est refroidi, il peut cristalliser à la température de solidification T_s . Ses particules s'organisent alors suivant un réseau régulier et périodique. Les caractéristiques du matériau changent alors subitement, on parle de transition de phase du premier ordre (courbe bleue). Dans certains cas, le liquide ne cristallise pas. La viscosité augmente rapidement lorsque la température diminue, au point de figer les particules dans leur position désordonnée. On obtient un verre. Cette « transition vitreuse » intervient à une température qui dépend de la vitesse de refroidissement (T_g vert ou rouge). Entre T_s et T_g , le liquide est dit « en surfusion ». Cet état est métastable, une petite perturbation peut déclencher une cristallisation rapide.

structure microscopique désordonnée. Spécialiste du désordre, le Prix Nobel de physique 1977 Philip Anderson a écrit en 1995 que « l'un des problèmes les plus profonds et intéressants dans le domaine de la matière condensée est probablement celui de la nature du verre et de sa transition vitreuse ». L'état désordonné du verre est clairement l'obstacle majeur pour mieux comprendre les propriétés de cette phase amorphe.

Par exemple, le réseau d'un solide cristallin contient souvent des imperfections, nommées « lacunes » ou « dislocations ». Si le cristal est soumis à une contrainte mécanique, le matériau se déformera (ou cassera) préférentiellement au niveau de ces défauts. Comment identifier un défaut dans un verre dont la structure nous semble totalement désordonnée ? Nous savons encore très mal définir et identifier des défauts dans un verre et prédire notamment comme celui-ci va se déformer.

Alors qu'il est simple de déduire le comportement d'un solide cristallin à partir de sa structure ordonnée périodique (par exemple sa chaleur spécifique, voir l'encadré page 70), faire un calcul direct pour un verre requiert *a priori* de connaître la position de chacun des atomes, ce qui est évidemment impossible. De plus, le nombre de configurations désordonnées accessibles pour les atomes est extrêmement grand, alors que le cristal parfait est unique. Dans ces conditions, il est loin d'être évident de définir le « meilleur » verre parmi une infinité de possibilités. Mais des progrès ont été réalisés dans ce domaine : le prix Nobel de physique 2021, décerné au physicien italien Giorgio Parisi, récompense des travaux théoriques développant des outils mathématiques originaux permettant précisément de calculer les propriétés physiques de matériaux désordonnés caractérisés par l'existence d'un grand nombre de configurations accessibles, qualifiés de « systèmes complexes ».

LE PLUS PARFAIT DÉSORDRE

Quand il a formulé l'hypothèse du verre idéal en 1948, Kauzmann ne disposait pas de ces outils prometteurs. Il n'en a pas moins trouvé le moyen de mieux comprendre le désordre déroutant des verres. Il s'est intéressé à l'évolution de l'entropie configurationnelle pour divers liquides formant des verres. L'entropie configurationnelle quantifie de façon précise la complexité des verres et correspond mathématiquement au logarithme du nombre d'arrangements possibles des atomes dans le liquide. Cette entropie est donc une mesure du désordre. Le liquide à haute température est peu contraint et beaucoup de configurations sont accessibles : l'entropie est grande. Lorsque la température baisse, le nombre d'états de basse énergie et totalement

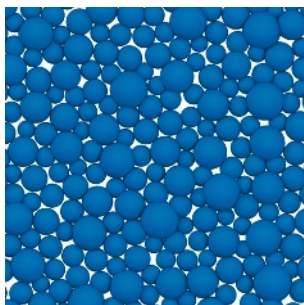
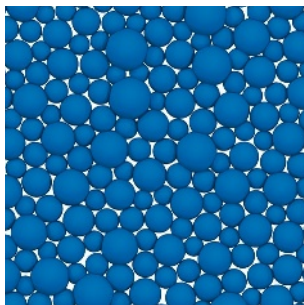
désordonnés devient plus restreint : l'entropie diminue. En rassemblant les données expérimentales disponibles à l'époque, Kauzmann remarque que s'il extrapole l'entropie configurationnelle de ces liquides, elle semble tomber à zéro à très basse température... où aucune donnée n'est disponible. Cette observation suggère l'existence d'une température critique, la température de Kauzmann, à laquelle l'entropie configurationnelle s'annulerait. Si cette hypothèse est vraie, il n'y aurait alors à cette température qu'une seule configuration désordonnée possible : le verre idéal, qui serait l'état le plus « parfaitement désordonné ».

D'un point de vue théorique, la notion de verre idéal ne s'est imposée que progressivement, car le problème est conceptuellement difficile à formaliser. En 1958, les Américains Julian Gibbs et Edmund DiMarzio ont proposé une analyse théorique très simplifiée, mais qui prédit en effet l'existence d'un verre idéal. Au milieu des années 1980, les Américains Ted Kirkpatrick, Dave Thirumalai et Peter Wolynes ont réalisé une avancée déterminante. Ils ont établi un lien entre la physique des verres qui nous occupe ici et celle des « verres de spins », dont l'étude théorique était alors plus avancée. Les verres de spin sont des alliages emplis d'impuretés dotées d'un spin magnétique qui ont été étudiés expérimentalement depuis les années 1970. Leur analyse théorique est justement l'une des contributions majeures de Giorgio Parisi au début des années 1980. Dans une géniale intuition, Peter Wolynes et ses collègues ont compris que certains modèles de verres de spin possèdent une transition de phase vers un état de la matière vitreux qui serait l'analogue, pour des spins, du verre moléculaire idéal prédit par Kauzmann. Si la physique est friande de ces concepts d'unification et d'universalité, il reste pourtant à en démontrer la validité.

Il faudra encore des années d'efforts acharnés pour entrevoir les premières lueurs grâce à une combinaison de nouvelles techniques mathématiques. En particulier, une importante série de travaux menés au cours des dix dernières années, à laquelle nous avons apporté notre modeste contribution, a permis le développement d'un imposant édifice théorique offrant une description de la physique des verres moléculaires évoluant dans un espace comportant d dimensions. Dans la limite hypothétique (et certainement non physique) où le nombre de dimensions d devient grand, il est possible de calculer exactement certaines grandeurs. On peut comprendre intuitivement pourquoi. Dans un espace à une seule dimension, $d = 1$, un atome possède deux voisins ; dans un monde à deux dimensions, le nombre de voisins passe à six, puis à douze pour $d = 3$, etc. Lorsque d devient très grand, chaque atome possède un très grand

nombre de voisins et devient soumis à une force moyenne, nommée « champ moyen ». Il est alors possible d'utiliser des outils statistiques puissants pour décrire les interactions des atomes de manière exacte. L'approche du champ moyen est exploitée dans de très nombreux domaines de la physique théorique.

Avec le champ moyen, il devient possible de calculer de nombreuses propriétés du verre. Cette approche confirme en particulier qu'une transition de phase vers un verre idéal est réalisable. Elle permet même de préciser la nature de la transition de phase et de faire le lien avec les mesures expérimentales. Nous connaissons désormais précisément, dans cette limite de grande dimension, comment les phases liquide et vitreuse s'organisent. Ces travaux suggèrent ainsi que le verre idéal correspond bien à un arrangement totalement aperiodique des particules sans aucun ordre apparent. Ce désordre est en revanche « parfait », en ce sens que l'on peut lui attacher une « longueur de cohérence » qui serait finie dans le liquide mais deviendrait infinie dans ce verre idéal. Cela signifie dans ce dernier cas que, de façon paradoxale, alors que cet état est désordonné, chaque particule y occupe une place bien définie et retirer ou déplacer un atome reviendrait alors à altérer cette structure parfaite.



Ces deux verres ont été simulés avec des temps de refroidissement qui diffèrent par douze ordres de grandeur (long pour le premier, court pour le second). Il est très difficile d'identifier à l'œil des différences dans la concentration de défauts. Cela tient au fait que les particules dans ces matériaux ont, par nature, une configuration désordonnée. Néanmoins, des outils statistiques permettent de montrer que leur entropie configurationnelle est très différente.

LE PROBLÈME DU REFROIDISSEMENT

Le problème du verre en grande dimension est donc résolu, même s'il reste encore à étudier les nombreuses conséquences physiques de cette approche. Le défi théorique est aujourd'hui de comprendre si ces prédictions restent pertinentes pour les verres de notre monde physique à trois dimensions. L'état actuel des connaissances ne permet pas encore de répondre à cette question de façon totalement contrôlée d'un point de vue mathématique et beaucoup de travail reste à faire. Dans ce contexte, d'autres approches, telles que des simulations numériques ou des expériences, sont indispensables.

Expérimentalement, comment peut-on fabriquer des verres qui tendraient vers ce verre idéal ? De façon schématisée, un verre expérimental possède la structure microscopique dans laquelle il se trouvait à la température de transition vitreuse, lorsque les atomes perdent leur capacité à se réorganiser. Un verre idéal serait donc obtenu en abaissant la température de transition vitreuse vers la température identifiée par Kauzmann. Or c'est la vitesse de refroidissement qui contrôle cette grandeur : plus le refroidissement est lent et plus la température de transition vitreuse est faible. Et, en effet, on constate bien qu'un refroidissement lent produit des verres un peu plus denses, stables et résistants.