

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

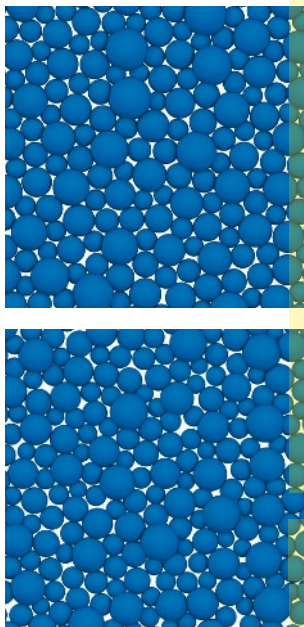
nombre de voisins et devient soumis à une force moyenne, nommée « champ moyen ». Il est alors possible d'utiliser des outils statistiques puissants pour décrire les interactions des atomes de manière exacte. L'approche du champ moyen est exploitée dans de très nombreux domaines de la physique théorique.

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.

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.



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.