

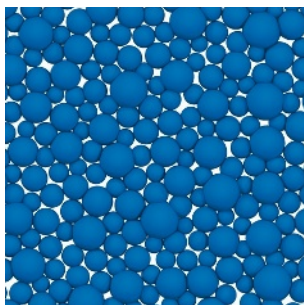
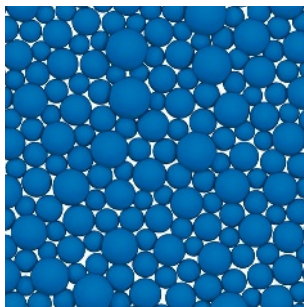
désordonnés devient plus restreint : l'entropie diminue. En rassemblant les données expérimentales disponibles à l'époque, Kauzmann remarque que s'il extrapole l'entropie configurationnelle de ces liquides, elle semble tomber à zéro à très basse température... où aucune donnée n'est disponible. Cette 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 schématique, 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.

Conceptuellement, il n'existe donc que deux solutions pour abaisser la température de transition vitreuse : refroidir le plus lentement possible, ou bien trouver une solution ingénieuse pour contourner le problème apparemment insoluble de ce temps de refroidissement. Refroidir plus lentement n'est pas une solution pratique. En effet, la viscosité du liquide augmente tellement fortement en diminuant la température, qu'il faudrait ralentir d'autant la vitesse de refroidissement. Concrètement, préparer un verre en un jour plutôt qu'en une minute ne diminue que très peu la température de transition vitreuse et il est difficile d'aller beaucoup plus lentement.

Une autre piste consisterait à laisser « vieillir » pendant très longtemps un verre après sa formation, en espérant que sa lente réorganisation interne change ses propriétés physiques et le fasse tendre vers le verre idéal. Là encore, des temps d'attente incroyablement longs seraient nécessaires. La nature nous offre toutefois des exemples de verres très anciens qui ont donc vieilli pendant des millions d'années : l'ambre est un verre de polymères naturels ayant évolué sur une échelle de temps géologique qui peut être étudié en laboratoire. En 2014, Miguel Ramos, de l'université de Madrid, et ses collègues ont étudié des échantillons d'ambre vieux d'environ 110 millions d'années. La densité de l'ambre semble avoir beaucoup augmenté au cours du temps suggérant que sa structure a bien continué à évoluer pour s'approcher du verre idéal. En revanche, d'autres caractéristiques, comme sa chaleur spécifique à basse température (voir l'encadré page 70), ne sont pas différentes de celle d'un ambre jeune. Cette expérience amène à s'interroger sur les différences essentielles entre un verre très ancien et un verre ordinaire. D'autres travaux seront nécessaires pour mieux comprendre le vieillissement des verres.

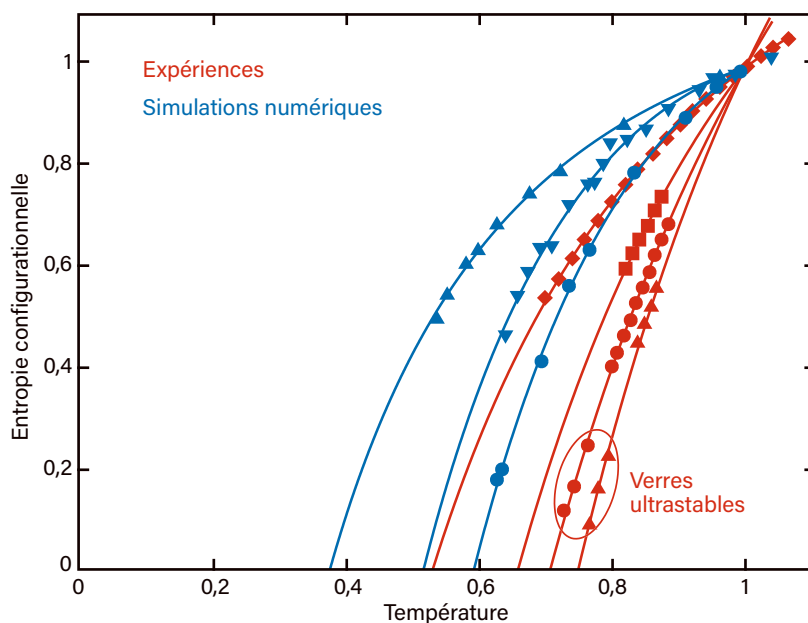
Une nouvelle piste paraît autrement prometteuse. Elle consiste à créer des verres par une technique complètement distincte d'un simple refroidissement. En 2007, le groupe du chimiste américain Mark Ediger, de l'université de Madison-Wisconsin, aux États-Unis, a réalisé des films minces vitreux en déposant lentement des molécules en phase gazeuse directement sur un substrat dont la température est contrôlée. Les chercheurs constatent que pour certaines valeurs de la température et pour des taux de déposition suffisamment lents, les films vitreux ont des propriétés totalement inattendues. Tout se passe comme si les films ainsi synthétisés en seulement



L'ambre est un verre obtenu à partir de résine d'arbre. Dans cet échantillon vieux de 99 millions d'années et retrouvé en Birmanie, Phillip Barden et David Grimaldi, du Museum américain d'histoire naturelle, à New York, ont identifié deux fourmis de deux espèces distinctes en plein combat. Pour les spécialistes du verre, l'ambre est une occasion unique d'étudier un verre ancien dont la structure s'est réorganisée sur des échelles de temps géologiques.

quelques heures au laboratoire avaient été préparés par un refroidissement extrêmement lent du liquide, correspondant à des temps de préparation effectifs de plusieurs milliers, voire plusieurs millions d'années. Le problème du temps de préparation semble ainsi totalement contourné, et l'analogie de l'ambre géologique devient réalisable en seulement quelques heures au laboratoire, sans devoir attendre 100 millions d'années. Pour cette raison, ces verres sont dits « ultrastables ».

L'explication physique de ce véritable miracle vient du fait que les molécules qui arrivent à la surface du film disposent d'une plus grande mobilité que celles qui sont déjà recouvertes par plusieurs couches (voir la figure page 71). Cette mobilité de surface permet donc au verre de trouver rapidement une configuration optimale en exploitant une géométrie inaccessible au verre en volume. Depuis 2007, Mark Ediger et ses collègues ont démontré qu'en maintenant le substrat à environ 85% de la température de transition vitreuse du liquide, les films ainsi créés sont plus denses, plus stables, plus résistants et ont une entropie configurationnelle sensiblement plus faible que le même verre formé par refroidissement du liquide (voir la figure ci-dessous). Des mesures plus récentes suggèrent que ces films ultrastables auraient une température de transition vitreuse qui s'approche de seulement quelques degrés de



En étudiant l'entropie configurationnelle (une façon d'estimer le nombre de configurations possibles des particules au sein du matériau) de différents liquides formant des verres, lorsque la température diminue. Walter Kauzmann a suggéré que cette entropie devenait nulle au lieu d'atteindre un plateau à partir d'une certaine température, le verre prenant ainsi une configuration idéale. L'étude récente des verres ultrastables et les nouvelles techniques de simulation numérique renforcent cette idée, même si le verre idéal n'a pas encore été atteint.