

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.

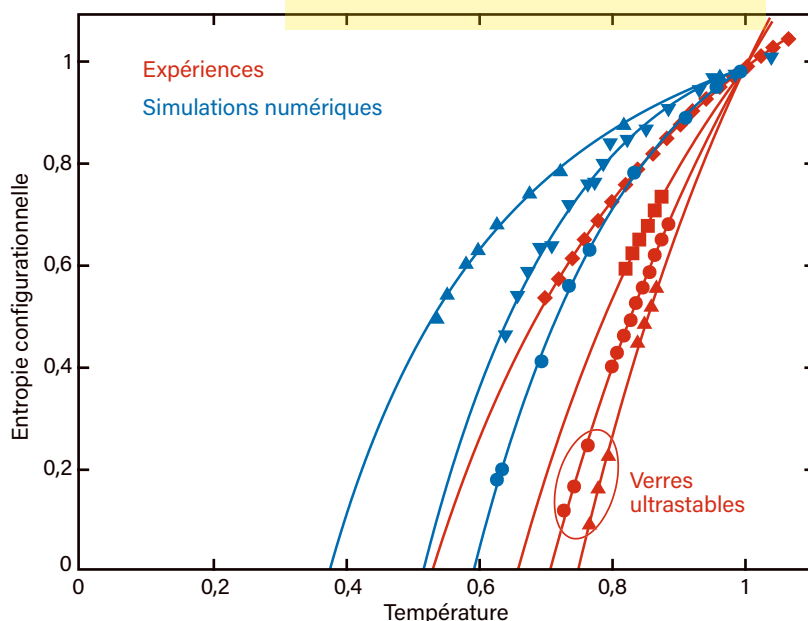
Une nouvelle piste paraît autrement prometteuse. Elle consiste à créer des verres par une technique complètement distincte d'un simple refroidissement. En 2007, le groupe du chimiste américain Mark Ediger, de l'université de Madison-Wisconsin, aux États-Unis, a réalisé des films minces vitreux en déposant 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.