

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.

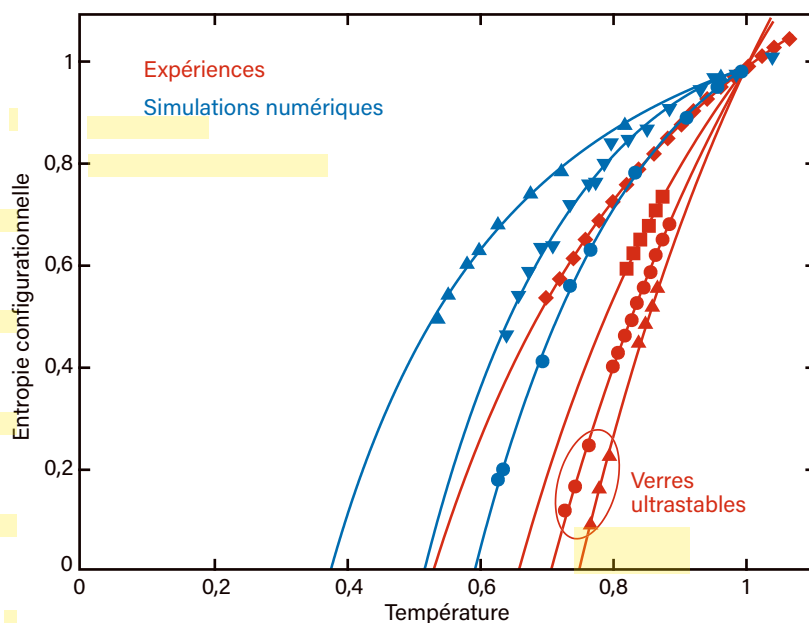
Une nouvelle piste paraît autrement prometteuse. Elle consiste à créer des verres par une technique complètement distincte d'un simple refroidissement. En 2007, le groupe du chimiste américain Mark Ediger, de l'université de Madison-Wisconsin, aux États-Unis, a réalisé des films minces vitreux en déposant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



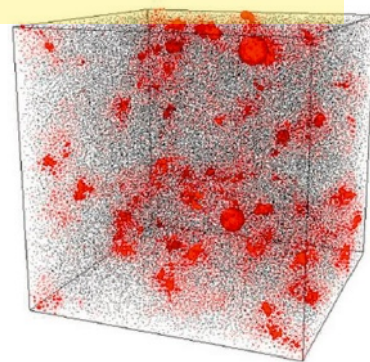
En étudiant l'entropie configurationnelle (une façon d'estimer le nombre de configurations possibles des particules au sein du matériau) de différents liquides formant des verres, lorsque la température diminue, Walter Kauzmann a suggéré que cette entropie devenait nulle au lieu d'atteindre un plateau 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.

LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DU VERRE

Le transport de la chaleur est l'une des propriétés élémentaires de la matière. De façon générale, il est contrôlé par la chaleur spécifique (aussi nommée « capacité thermique massique »). Une grande chaleur spécifique signifie qu'une grande quantité d'énergie peut être stockée au prix d'une faible augmentation relative de la température. Il s'agit d'une grandeur importante car directement reliée à la dissipation d'énergie dont les conséquences technologiques sont importantes, notamment pour la stabilité des qubits des ordinateurs quantiques. Depuis les travaux de Peter Debye et d'Albert Einstein, au début du xx^e siècle, nous possédons une théorie de la chaleur spécifique dans les cristaux périodiques. Elle est fondée sur la quantification des excitations élémentaires harmoniques du réseau cristallin et prédit, à basse température autour de 1 kelvin ($-272\text{ }^{\circ}\text{C}$), une dépendance cubique avec la température. Mais dans les verres, l'évolution est linéaire avec la température. Aux plus faibles températures, le verre possède donc une chaleur spécifique plus grande qu'un solide cristallin, suggérant l'existence dans le verre d'excitations distinctes,

encore mal comprises. Dans les années 1970, Phil Anderson et ses collègues ont proposé un modèle empirique qui attribue ce comportement à l'existence d'une famille de défauts localisés qu'ils nomment « systèmes à deux niveaux » et dont le comportement quantique expliquerait les observations. Des expériences réalisées par Miguel Ramos, de l'université de Madrid, et Frances Hellman, de l'université de Berkeley, sur des films amorphes ultrastables indiquent que la concentration de ces systèmes à deux niveaux est fortement diminuée pour des verres ultrastables. En 2020, Camille Scalliet, Ludovic Berthier et leurs collègues ont étayé ces résultats expérimentaux par des simulations numériques dans lesquelles ils ont identifié pour la première fois les systèmes à deux niveaux directement à l'échelle moléculaire (en rouge sur la figure ci-contre). De plus, en variant systématiquement la stabilité de leurs verres numériques, ils ont démontré une diminution drastique de la quantité de systèmes à deux niveaux pour des verres de plus en plus stables. L'ensemble de ces résultats suggère que la chaleur spécifique des verres quasi idéaux peut

devenir aussi faible que dans un cristal parfait. Par conséquent, la dissipation d'énergie dans ces matériaux est considérablement réduite. Cependant, de façon surprenante, les mesures de Miguel Ramos dans l'ambre géologique, dont on considère que la structure se stabilise au cours de millions d'années, indiquent que la dissipation d'énergie n'est pas sensiblement réduite par rapport à de l'ambre jeune. Ce résultat étonnant reste donc à comprendre, et l'ambre reste donc une énigme à résoudre.



la température de Kauzmann, et qu'ils sont donc très proches de la limite du verre idéal.

Depuis 2007, de nombreux travaux ont établi l'utilité de ces matériaux ultrastables pour plusieurs applications technologiques de grande ampleur. Ainsi les écrans des smartphones de la marque Samsung ont-ils intégré la technologie Oled (diode électroluminescente organique) dont une partie des constituants sont des verres synthétisés par dépôt de vapeur. En 2017, une équipe de l'université de Barcelone a montré comment la technique découverte par Mark Ediger augmente la luminosité et la durée de vie des écrans Oled de plus de 15%. Les films ultrastables sont aussi plus résistants aux dégradations dues à l'exposition à la lumière. Leurs performances accrues sont un indice fort que ces verres ont accédé à une bien meilleure configuration désordonnée.

DES VERRES ULTRASTABLES

Expérimentalement, il est encore difficile de trouver des preuves directes de la transition de phase vers le verre idéal, mais la synthèse de films amorphes ultrastables permet d'en obtenir des traces indirectes convaincantes. Ainsi, après un réchauffement instantané, ces films vitreux redeviennent liquides du fait d'une dynamique qui est en tout point similaire à celle de la fusion d'un solide cristallin en un liquide (comme la fusion de la

BIBLIOGRAPHIE

C. Scalliet et al., **Depletion of two-level systems in ultrastable computer-generated glasses**, *Physical Review Letters*, 2020.

G. Parisi et al., **Theory of simple glasses : exact solutions in infinite dimensions**, Cambridge University Press, 2020.

L. Berthier et al., **Configurational entropy of glass-forming liquids**, *Journal of Chemical Physics*, 2019.

A. Ninarello et al., **Models and algorithms for the next generation of glass transition studies**, *Physical Review X*, 2017.

L. Berthier et M. D. Ediger, **Facets of glass physics**, *Physics Today*, 2016.

S. F. Swallen et al., **Organic Glasses with exceptional thermodynamic and kinetic stability**, *Science*, 2007.

glace au-dessus de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$). Cette analogie renforce encore l'idée que la phase vitreuse ultrastable constitue quasiment une phase amorphe de la matière à part entière, et ne se comporte pas simplement comme un liquide dont la dynamique serait très lente.

La simulation numérique représente un autre outil de choix pour étudier la transition vitreuse. Ce domaine a lui aussi connu des avancées importantes au cours des dernières années. Cette approche offre l'avantage de proposer des modèles simplifiés de la réalité, mais où chaque paramètre est parfaitement contrôlé. Surtout, la simulation numérique permet d'avoir une résolution physique à l'échelle atomique tout en étudiant aussi le comportement macroscopique de ces matériaux.

Jusqu'en 2016, les techniques de simulation pour reproduire la physique de la transition vitreuse faisaient face à un obstacle majeur. Les temps de calcul étaient si considérables que les vitesses de refroidissement accessibles en un temps de simulation raisonnable étaient environ cent millions de fois plus importantes que dans les expériences. Une telle différence de huit ordres de grandeur entre la préparation des verres simulés et les verres expérimentaux implique que la simulation produisait des verres bien moins stables que dans les expériences classiques, elles-mêmes bien loin du verre idéal...