

## Physique

# La théorie du verre de plus en plus solide

Une étude récente permet de mieux comprendre l'émergence des propriétés originales du verre, matériau dont les particules occupent des positions désordonnées dans l'espace.

**Ludovic Berthier**, physicien, **Patrick Charbonneau**, physico-chimiste, et **Francesco Zamponi**, physicien

## Repères

■ Comme le sable et les émulsions, les verres sont des matériaux dont la structure microscopique est désordonnée.

■ La façon dont les propriétés macroscopiques du verre émergent de la structure microscopique restait mystérieuse.

■ Des résultats théoriques apportent notamment un nouvel éclairage sur la façon dont le verre liquide devient solide.



À la lumière des immenses progrès réalisés pour décrire la matière aux XIX<sup>e</sup> et XX<sup>e</sup> siècles, on pourrait croire que les physiciens comprennent désormais complètement le monde sensible, et que les défis contemporains de la physique ne sont plus confinés qu'à des domaines très lointains de l'expérience quotidienne, tels les effets quantiques, les particules subatomiques ou la cosmologie. C'est pourtant loin d'être le cas. Des structures aussi courantes qu'un château de sable, un verre à vin ou une crème chantilly sont encore inexplicables au niveau fondamental. Au-delà de leur apparente disparité, ces matériaux présentent une similarité : leur organisation microscopique est désordonnée. Les résultats que nous décrivons ici mettent de l'ordre dans un domaine de recherche caractérisé par un foisonnement chaotique d'approches théoriques plus ou moins rigoureuses. Nous avons montré qu'il est très fructueux de décrire tous ces matériaux simultanément (1). Nous allons nous concentrer sur les avancées récentes concernant la théorie microscopique du verre, notamment sur le problème de la transition vitreuse : comment le verre liquide à haute température se transforme-t-il en solide lorsqu'on le refroidit (Fig. 1) ?

Un verre est un matériau solide composé de particules (des atomes ou des molécules). Ce qui le caractérise et le distingue du solide cristallin

ordinaire est l'absence totale de régularité dans les positions occupées par ces particules. Celles-ci paraissent au premier abord désordonnées dans l'espace, à la manière d'un empilement aléatoire de balles de tennis. Pour l'essentiel, ces particules obéissent aux lois de la mécanique classique de Newton. Il n'y a donc rien de mystérieux du point de vue de leur modélisation microscopique. De même, les propriétés macroscopiques (chaleur spécifique, rigidité, conductivité thermique, etc.) des verres sont bien connues et maîtrisées. Cependant, nous sommes incapables de décrire du point de vue théorique comment ces propriétés macroscopiques du verre émergent de leur description microscopique.

On imagine parfois le verre comme un cristal qui n'aurait pas réussi à se former. Au contraire, nous soutenons qu'il s'agit d'un réel état de la matière, caractérisé par des propriétés originales. Le désir de formuler une théorie du verre n'est pas principalement motivé par ses applications aux verres en tant que matériaux, même si elles existent (lire p. 70), puisque nous sommes capables de produire et de manipuler les verres depuis longtemps en l'absence d'une telle description. Notre quête est en premier lieu motivée par le désir de comprendre l'origine profonde d'un phénomène courant.

Avant de clarifier les matériaux désordonnés, résumons tout d'abord la théorie microscopique des solides cristallins, c'est-à-dire ordonnés, tels que le quartz, la glace ou le diamant. La clé est que, dans ces solides, les particules sont disposées périodiquement dans l'espace. À partir

d'une « unité élémentaire » constituée d'un petit nombre de particules que l'on répète à l'infini, on peut décrire complètement le cristal. On parle aussi d'« empilements parfaits ».

En théorie, au zéro de température absolu, les particules immobiles forment un tel réseau parfait. Si l'on réchauffe un peu ce cristal idéal, les particules vibrent alors autour de leurs positions moyennes. On peut décrire mathématiquement ces vibrations comme des perturbations de l'énergie d'interaction des particules autour de leurs positions idéales. Ceci est possible car ces perturbations sont petites. La théorie des cristaux de Debye qui en résulte permet de calculer toutes les quantités macroscopiques à partir de la seule connaissance de la symétrie du réseau cristallin. Quand la température augmente et que les vibrations deviennent plus importantes, les particules ne sont plus confinées et le cristal fond : on obtient un liquide. C'est ce qui se produit lorsque l'on chauffe la glace au-dessus de 0°C.

Pour un verre, la situation est très différente. Même à température nulle, les particules occupent des positions totalement désordonnées

dans l'espace, ce qui rend impossible la construction d'un arrangement de particules à partir d'une « unité élémentaire » répétée périodiquement. Pour décrire complètement un solide désordonné, il faudrait en principe connaître la position de chacune des particules dans l'empilement, ce qui n'est guère envisageable. À la différence d'un cristal, les particules d'un verre ne se trouvent pas dans l'arrangement unique et symétrique qui minimiserait l'énergie de l'ensemble. Elles peuvent au contraire se trouver dans un très grand nombre d'arrangements imparfaits et désordonnés.

### UNE DES PLUS GRANDES ÉNIGMES

Cette situation fait écho à la phrase de Tolstoï : « *Toutes les familles heureuses se ressemblent, mais chaque famille malheureuse l'est à sa façon.* » Bien que l'on puisse construire ces structures facilement, il est très difficile d'expliquer les propriétés microscopiques des différents empilements désordonnés, et de décrire de manière simple la nature des vibrations engendrées lorsque ●●●

► Samba do Brasil, installation de Lino Tagliapietra, maître verrier de Murano, en Italie.



(\*) **L'énergie libre** d'un matériau est une grandeur qui dépend de l'énergie et de l'entropie, c'est-à-dire du nombre de configurations microscopiques possibles qui donnent les mêmes propriétés macroscopiques.

••• la température s'élève en l'absence totale de symétrie et de périodicité.

Puisque le point de départ géométrique décrit plus haut pour les cristaux ne peut pas être appliqué au cas du verre, on peut, comme Rouletabille, décider d'attaquer le problème par le « bon bout de la raison ». Ainsi, la bonne compréhension de la physique du liquide obtenu lorsque le verre fond suggère de prendre le liquide comme point de départ pour décrire le solide. Là encore, on se heurte à une difficulté majeure : pour les cristaux, la transition entre liquide et solide est très bien comprise théoriquement depuis les années 1950. Le matériau prend l'état, liquide ou solide, dans lequel l'énergie libre (\*) est la plus faible. Ce changement de structure et de propriétés est soudain. Mais si on tente de construire un argument similaire pour un verre, on constate (à l'aide d'observations par spectroscopie X ou de simulations numériques) que la structure microscopique du verre solide semble impossible à distinguer de celle du liquide. Pourquoi donc l'un est-il solide et l'autre coule-t-il, et pourquoi l'un devient-il plus stable que l'autre à basse température s'ils sont structurellement quasi-identiques ? Encore une fois, c'est la nature désordonnée du verre qui pose problème. Il n'est dès lors pas étonnant que la compréhension du phénomène de la transition vitreuse soit considérée comme l'une des plus grandes énigmes de la physique classique encore non résolues.

L'approche que nous suivons est fondée sur deux idées principales. La première vise à s'accommoder du grand nombre d'empilements désordonnés possibles (et donc de verres). Elle consiste à renoncer à distinguer le détail microscopique de chaque empilement pour tenter de caractériser plutôt la moyenne sur l'ensemble

des empilements. En effet, bien que chaque arrangement vitreux diffère d'un autre au niveau microscopique, leurs propriétés macroscopiques sont typiquement identiques. Cette approche constitue la base de la physique dite statistique et, pour qu'elle soit valide, il faut que le système soit constitué d'un nombre d'atomes suffisamment grand. Cette hypothèse ne pose ici aucune difficulté.

### LIMITE DE DIMENSION INFINIE

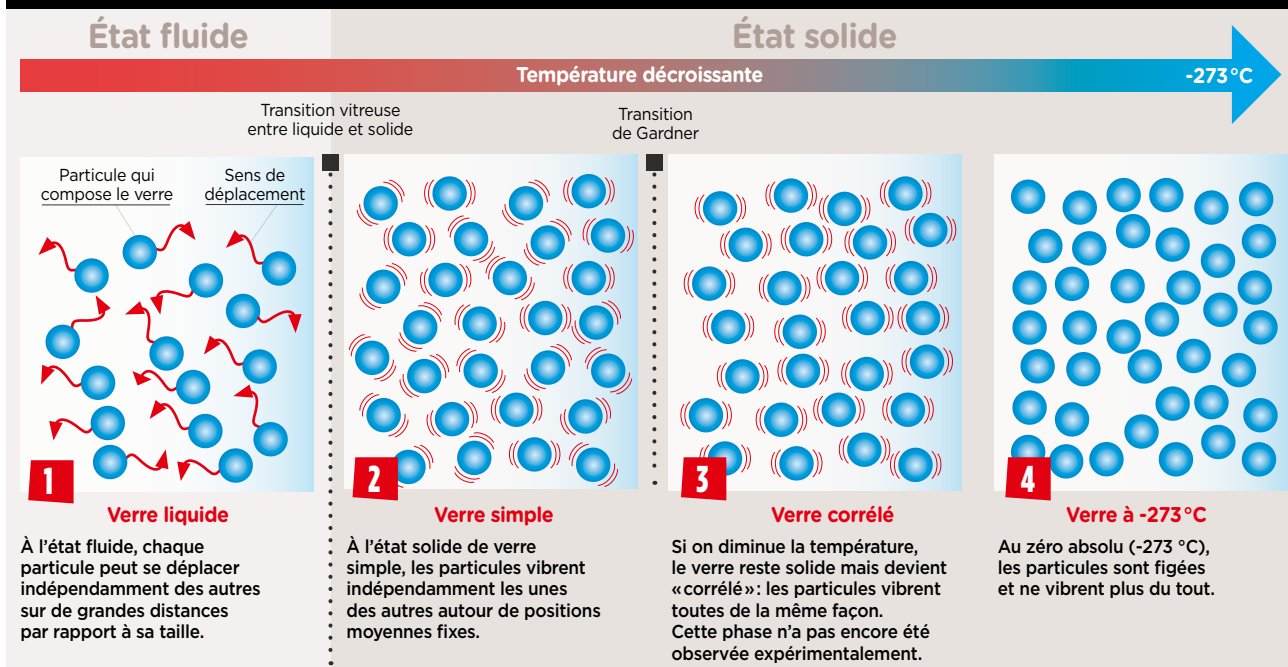
La seconde idée consiste à compenser l'absence d'un petit paramètre (comme l'amplitude des vibrations pour les cristaux) qui aurait permis d'effectuer un développement mathématique autour d'un cas où le problème est plus facile à résoudre. Des tentatives avaient été effectuées pour introduire des approximations qui semblaient raisonnables, mais dont la validité était impossible à démontrer, espérant ainsi deviner la solution au problème du verre (2). Notre travail théorique récent fournit une validation importante de l'une de ces solutions. Dans ce travail, l'absence de petit paramètre est compensée par une étude mathématique dans un espace hypothétique de grande dimension  $d$  (notre monde physique possède trois dimensions, soit  $d=3$ ). Dans cet espace hypothétique, le paramètre  $1/d$  devient « petit », ce qui permet d'effectuer un développement autour de la limite mathématique où  $d$  est infini et où une solution exacte du problème du verre devient possible. Cette idée au premier abord farfelue d'utiliser  $1/d$  comme petit paramètre est très fréquente en physique théorique ! Elle a déjà été utilisée par exemple dans la théorie des champs, la théorie des cordes et la théorie des systèmes quantiques en interaction forte, où elle a conduit à de nombreux succès.

Tentons maintenant de cerner la raison physique pour laquelle, dans la limite de dimension infinie, tous ces problèmes peuvent être résolus. Considérons, pour le cas qui nous intéresse, un simple réseau cubique. Sur une ligne, soit en  $d=1$ , nous avons une chaîne de particules où chacune possède  $z=2$  voisins ; dans le plan bidimensionnel,  $d=2$ , chaque particule a  $z=4$  voisins ; et en  $d=3$ ,  $z=6$ . Poursuivant ce dénombrement, on voit que, pour une dimension  $d$  quelconque, chaque particule touche  $z=2d$  voisins sur ce type de réseau. Bien que les détails de la géométrie diffèrent, un principe semblable vaut aussi pour les empile-

## DES APPLICATIONS INATTENDUES

**En physique, il est fréquent que l'étude d'un problème mène à des applications inattendues. Ainsi, le verre n'est qu'une instance particulière d'un problème beaucoup plus général : comprendre les systèmes composés d'un très grand nombre d'objets interagissant en présence de désordre. Ce problème se retrouve dans de nombreux domaines scientifiques, comme la théorie de l'information pour la correction des erreurs de communication dans votre téléphone portable, la biologie afin d'étudier l'interaction entre les neurones du cerveau, ou encore l'écologie pour retracer la relation entre l'évolution d'une espèce et un environnement complexe ou bien la dynamique d'agents actifs (par exemple, les mouvements des piétons dans une foule).**

**Fig. 1 Les quatre états du verre**



ments désordonnés. Ainsi, dans la limite où  $d$  tend vers l'infini, chaque particule est entourée d'un très grand nombre de voisins et la force nette ressentie par chacune est la somme d'autant de forces échangées avec ses voisins. À cause du désordre de l'empilement, nous pouvons alors considérer que chacune de ces forces est une variable aléatoire. La théorie mathématique des variables aléatoires, en particulier la loi des grands nombres, permet alors de simplifier le problème: plutôt que de ressentir une force variable due à ses voisins, une particule ressent en fait une force moyenne qui est la même. On appelle cette force le « champ moyen ». Grâce à cette simplification, on peut résoudre le problème en formulant ce qu'on appelle une « théorie de champ moyen ». Cette approche fournit ainsi un point de départ pour comprendre le monde physique tridimensionnel.

Cette théorie de champ moyen nous permet de déduire les propriétés statistiques de l'ensemble des empilements désordonnés. Nous pouvons ensuite inclure une faible agitation thermique afin d'étudier les petites vibrations des particules dans les verres et calculer ses propriétés macroscopiques, et ainsi élucider la manière

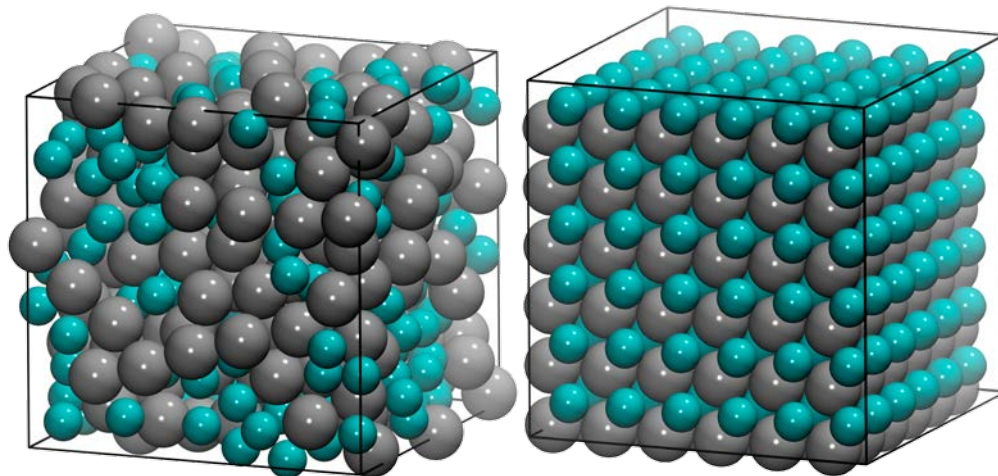
dont le verre fond et devient un liquide à haute température. Les résultats obtenus jusqu'ici sont d'abord conceptuellement pertinents puisqu'ils offrent une fermeté théorique et une preuve mathématique là où un certain scepticisme demeurerait possible.

### UN LIEN AVEC LES AVALANCHES

Des résultats surprenants (même pour leurs auteurs!) ont aussi émergé de ces travaux. En premier lieu, notre théorie prédit à la fois la formation du verre et les propriétés des empilements obtenus à très grande compression. Autrement dit, la théorie unifie les liquides, les solides vitreux et... les empilements de balles de tennis. De manière inattendue, les équations qui décrivent ces structures géométriques apériodiques sont formellement identiques à celles qui décrivent, depuis la fin des années 1970, des matériaux magnétiques exotiques: les verres de spin (\*). Ces théories trouvent donc plus de trente ans plus tard leur utilité pour décrire des matériaux beaucoup plus ordinaires et bien différents. Autre résultat: on comprend mieux maintenant que la structure des verres est caractérisée par

(\* Les verres de spin sont des métaux comportant un petit nombre d'impuretés magnétiques disposées au hasard dans le réseau cristallin.

► À la manière d'un empilement aléatoire de balles de tennis, les particules composant le verre (à gauche) sont désordonnées dans l'espace, contrairement à celles du cristal (à droite), qui a une structure ordonnée.



••• plusieurs singularités mathématiques, provenant du fait que chaque particule est en contact direct avec un nombre de voisins tout juste suffisant pour que l'empilement soit en équilibre. Cette précarité mécanique impose des contraintes géométriques sur les empilements possibles et la fragilité qui en résulte donne lieu à des propriétés étonnantes : ajouter une seule balle peut ainsi déstabiliser l'ensemble du tas. Le lien est donc établi avec la physique des avalanches ! Des simulations numériques de grande précision ont par ailleurs révélé que, pour des empilements

sont beaucoup plus nombreuses que dans les cristaux et prennent des formes très diverses. Des études numériques et expérimentales en cours permettront de mieux saisir comment les résultats dépendent de la dimension de l'espace et quelles sont les corrections pertinentes à la théorie de champ moyen.

Enfin, les résultats ont réservé une dernière surprise de taille en prédisant un effet physique imprévu et encore inobservé : une transition de phase intermédiaire entre solide et liquide. Chauffer un verre donnerait lieu à une transformation de phase, bien avant que celui-ci ne fonde en un liquide. À basse température, la structure du verre est complexe et fragile, on parle de « verre corrélé ». Lorsqu'on chauffe le matériau, cette structure disparaît brusquement et laisse place à une phase solide tout aussi désordonnée, mais formellement beaucoup plus simple et moins fragile. Cette transition, dite de Gardner, avait déjà été étudiée dans le contexte des verres de spin. Sa renaissance dans la physique des verres trente ans plus tard fait partie de ces coïncidences dont la physique théorique est souvent remplie, et qui permettent des unifications majeures dans la perception du monde qui nous entoure. Si ces unifications théoriques sont à la fois conceptuellement prometteuses et mathématiquement très élégantes, ce sont les travaux de recherche en cours qui permettront de mieux en comprendre les conséquences pratiques. Et de réaliser le lien avec les comportements observés dans les expériences. ■

- (1) P. Charbonneau *et al.*, *Nature Communications*, 5, 3725, 2014.  
 (2) T.R. Kirkpatrick *et al.*, *Physical Review A*, 35, 3072, 1987.

## Les vibrations thermiques des particules qui composent le verre sont plus nombreuses que dans les cristaux

désordonnés dans des espaces de dimension jusqu'à  $d=13$ , les singularités dans la structure ne dépendent pas de la dimension. Les résultats obtenus en grande dimension semblent directement applicables à notre monde tridimensionnel, un résultat de nouveau surprenant.

Au-delà de la seule structure, la théorie permet aussi de mieux comprendre les excitations thermiques des particules qui composent le verre, c'est-à-dire la façon dont elles vibrent lorsque la température s'élève. Là encore, les résultats confirment la grande complexité de ces excitations, qui sont bien différentes de celles observées dans les cristaux. L'absence de symétrie y est pour beaucoup, mais la précarité mécanique joue également un rôle important. Les vibrations