





1. Le paramètre d'ordre  $Q$  de la transition vitreuse quantifie le degré de similarité entre les champs de densité de deux configurations d'équilibre indépendantes du système à la température  $T$  (ici issues de la simulation numérique d'un liquide à deux dimensions).
  - (a) Le liquide à  $T > T_K$  explore un grand nombre de profils de densité différents, et  $Q = 0$ .
  - (b) Dans le verre à  $T < T_K$ , les configurations d'équilibre ne diffèrent les unes des autres que par de faibles vibrations thermiques, et  $Q > 0$ .

le paramètre d'ordre est le vecteur d'aimantation qui a une valeur non nulle dans la phase ferromagnétique seulement. L'aimantation privilégie alors une direction de l'espace et brise ainsi l'invariance par rotation. Certaines transitions de phase ne sont pas associées à une brisure de symétrie, comme par exemple la transition liquide-gaz.

une phase de la matière en suivant ces préceptes, une objection légitime émerge immédiatement. Le matériau sous son point de fusion pour éviter la

liquide surfondu), jusqu'à ce que l'augmentation de sa viscosité soit telle qu'à notre échelle, le matériau se comporte comme un solide amorphe. Le verre ainsi obtenu n'est pas à l'équilibre thermodynamique, il continue à vieillir très lentement et aucune transition de phase n'a été traversée. Au-delà de cette objection, où se trouve le verre dans le diagramme des phases d'un corps pur, quel est le paramètre d'ordre associé à une éventuelle transition liquide-verre, et quelle

### de la transition vitreuse dans la limite de champ moyen

« R M f | 3 M M • | è - è " 3 M 3

dérivé une description analytique de la transition vitreuse pour des modèles simples de liquides susceptibles de former des verres, dans la limite de grande dimension d'espace, M M 3

Cette limite apparemment non physique rend la mécanique statistique des liquides surfondu exactement soluble, car elle permet un traitement des interactions entre une particule donnée et ses voisins peuvent être assimilés à une forme moyenne déterminée de façon auto-cohérente. Malgré

tion proposée reste un tour de force mathématique, car elle nécessite de décrire explicitement la structure aperiodique caractérisant la phase verre.

évoquée plus haut, il faut encore identifier la transition liquide-verre, puis calculer l'énergie libre correspondante

est clair que cela ne peut être ni la

Q est le paramètre d'ordre de la transition vitreuse. Dans le verre, l'ensemble simplement à un liquide à l'arrêt. La solution provient d'une autre classe de modèles de mécanique statistique, plus simples que les liquides surfondu, mais qui sont en fait aussi un

placés sur un réseau interagissant par des constantes de couplage aléatoires, de décrire les propriétés magnétiques d'alliages dilués. Leur étude, initiée au

similitude entre champs d'aimantation locale des deux copies indépendantes du même système. Pour un

grâce à la similarité des champs de densité d'équilibre.

positions des particules sont décorré

paramètre d'ordre s'interprète donc comme la distance entre les deux configurations d'équilibre. On note que le calcul de

>>>

>>>

$Q$  nécessite l'introduction d'une longueur microscopique correspondant à l'amplitude des vibrations thermiques autour de la position moyenne des particules.

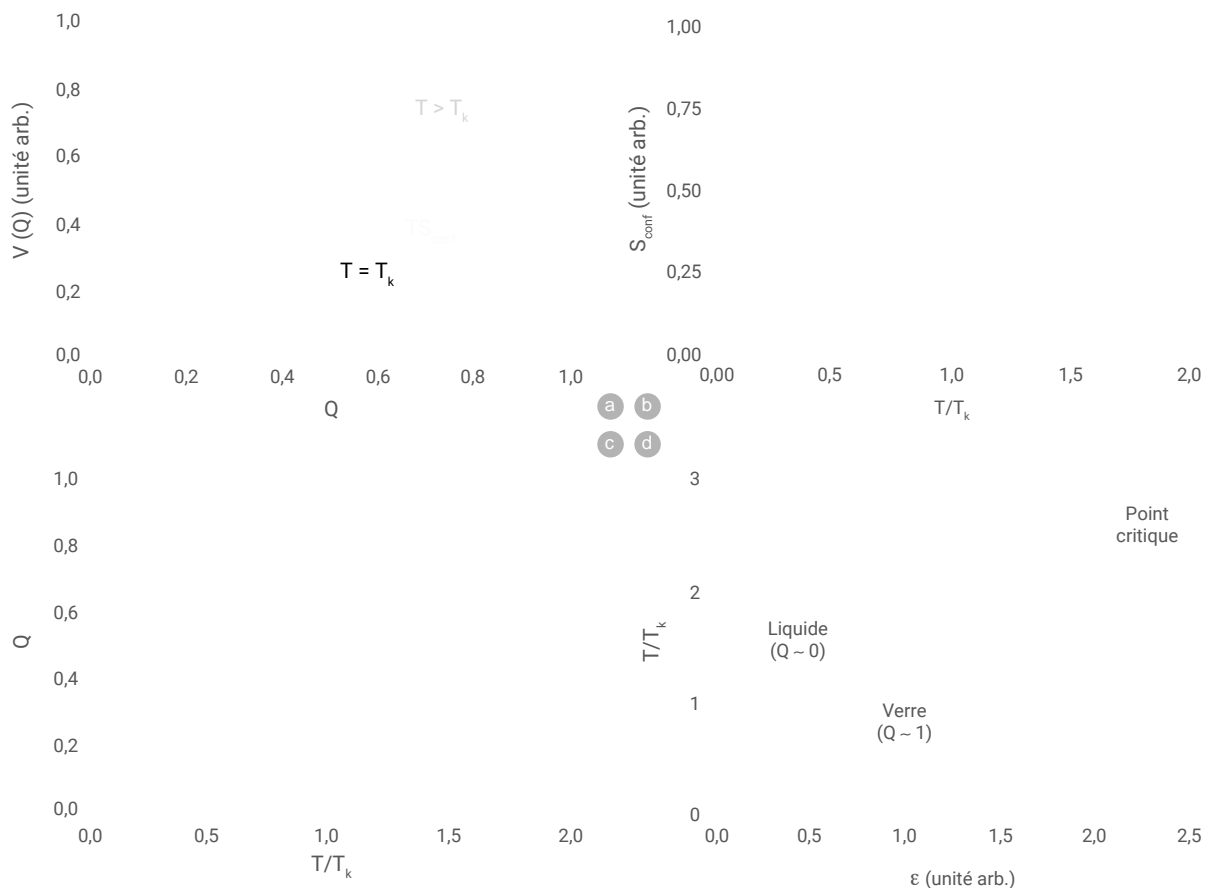
Le calcul de l'énergie libre de Landau  $V(Q)$  est représenté en fonction de  $Q$  et de la température  $T$ . À haute température, l'énergie libre présente un unique minimum pour  $Q=0$ . Cet état d'équilibre correspond à la phase liquide dans laquelle les positions accessibles totalement indépendantes choisies au hasard développent un minimum secondaire pour

qui représente donc un état métastable vis-à-vis du liquide. Celui-ci correspond à une phase où les positions des particules sont fortement corrélées

restant complètement désordonnées. Cette phase est le verre usuel formé hors équilibre par refroidissement continu du liquide. Cette transition de phase est du premier ordre, car le paramètre d'ordre saute discontinuement de

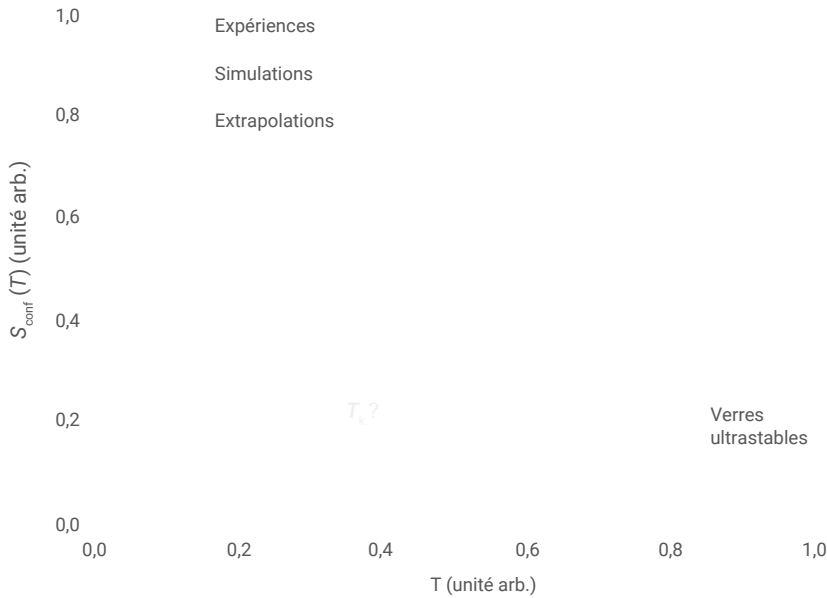
à  $Q=1$  dans la limite de champ moyen, le verre existe bel et bien en tant que phase de la matière à l'équilibre thermodynamique pour

tant n'ait émergé que lors de la dernière transition. La discontinuité du paramètre d'ordre  $Q$  à la transition indique que les positions des particules varient peu autour d'une position moyenne. Cette discontinuité traduit la brisure spontanée d'une symétrie, appelée  $f(Q)$ . Cette symétrie, car si on échantillonne



2. Caractéristiques thermodynamiques de la théorie de champ moyen de la transition vitreuse. (a) L'énergie libre de Landau (le potentiel de Franz-Parisi)  $V(Q)$  développe un minimum secondaire correspondant à la phase de verre métastable à l'approche de  $T_k$ , qui coïncide avec la température où le verre devient thermodynamiquement stable. (b) La différence d'énergie libre entre le liquide stable et le verre métastable définit une entropie de configuration  $S_{conf}$ , qui s'annule continument à  $T_k$  où le paramètre d'ordre  $Q$  saute discontinuement vers une valeur finie (c). (d) En couplant thermodynamiquement un champ  $\epsilon$  à  $Q$ , la métastabilité du verre pour  $T > T_k$  donne naissance à une ligne de transition de phase du premier ordre  $\epsilon = \epsilon^*(T)$ , se terminant à un point critique dans la classe d'universalité du modèle d'Ising en champ aléatoire.





3. Mesures, par plusieurs méthodes numériques ou expérimentales, de l'entropie de configuration pour différents liquides surfondus. L'extrapolation de ces données très récentes corrobore et renforce l'hypothèse de l'existence d'une transition de phase thermodynamique se produisant à la température de Kauzmann  $T_K$ .

>>>

dynamique avec pré-chauffage de la phase liquide. Cette position n'est désormais plus tenable. Mieux, ces résultats sont compatibles avec l'existence d'une transition de phase du premier ordre vers une phase vitreuse idéale se produisant à basse température, même si elle n'est pas observée expérimentalement. Pour que le paramètre d'ordre dans le liquide) correspond au rayon critique de nucléation. Les mesures numériques montrent que  $\xi_4$ , appelée longueur de cohérence, diminue lorsque la température diminue, comme attendu à l'approche d'une transition de premier ordre.

L'ensemble de ces résultats numériques récents établit que la thermodynamique des liquides surfondus à l'approche de la transition vitreuse est extrêmement riche si l'on s'intéresse au bon paramètre d'ordre et à ses fluctuations. L'antienne trop souvent répétée selon laquelle la formation d'un verre est un processus essentiellement

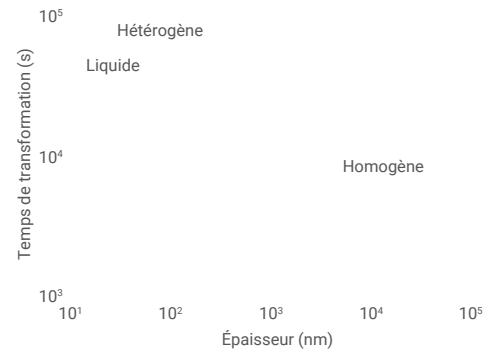
### Des faits expérimentaux récents corroborent aussi l'existence d'une phase vitreuse

récentement s'interprètent naturellement en terme d'une phase vitreuse idéale sous-jacente en  $M$ . En premier lieu, l'existence d'une phase vitreuse idéale peut être estimée expérimentalement, et vont dans la même direction que les résultats numériques. La détermination expérimentale de l'entropie de configuration  $S_{conf}$  des liquides surfondus en fonction de la température est une tâche difficile. Pour  $\xi_4$  la méthode de la cavité n'est

pas envisageable, mais la mesure de susceptibilités diélectriques non linéaires permet de remonter indirectement à la valeur de  $\xi_4$ . La fréquence du champ électrique oscillant appliqué est supérieure à la fréquence de relaxation typique du liquide surfondu, alors le liquide répond approximativement comme une superposition dans l'espace réel de verres de taille typique  $\xi_4$  dont chacun présente un moment dipolaire induit dépendant de leur taille typique, qui peut ainsi être estimée.

Sur un verre idéal, le processus de fabrication de verres par dépôt de vapeur sur un substrat s'est démarqué ces dernières années. Ces dernières années, plus faible que la température de transition vitreuse expérimentale  $T_g$ , il est impossible à obtenir par refroidissement. La mesure de leur densité suggère que ces liquides refroidis sur des échelles de temps supérieures au million d'années. Tout se passe comme si ces matériaux avaient miraculeusement maintenu leur équilibre thermodynamique à des températures bien inférieures à  $T_g$ . Cette mesure de leur densité suggère que ces liquides refroidis sur des échelles de temps supérieures au million d'années. Tout se passe comme si ces matériaux avaient miraculeusement maintenu leur équilibre thermodynamique à des températures bien inférieures à  $T_g$ . Cette mesure de leur densité suggère que ces liquides refroidis sur des échelles de temps supérieures au million d'années. Tout se passe comme si ces matériaux avaient miraculeusement maintenu leur équilibre thermodynamique à des températures bien inférieures à  $T_g$ .

Au-delà de leur utilité pour des perspectives expérimentales sur la nature de la transition vitreuse, qui permettent là encore de corroborer l'existence d'une phase vitreuse. Par exemple, ces matériaux ont une entropie de configuration  $S_{conf}$  faible et permettent de se rapprocher de la transition vitreuse. La cinétique de sa transformation en un liquide cristallin est très lente. Le mécanisme de nucléation et croissance



4. Des verres ultrastables peuvent être préparés directement à basse température, en déposant lentement les molécules en phase gazeuse sur un substrat maintenu à une température environ 15 % plus basse que la température de transition vitreuse expérimentale  $T_g$ . À gauche : dispositif de fabrication des verres ultrastables, et en haut à droite, un film amorphe ainsi obtenu. À droite : évolution du temps de transformation d'un film de verre ultrastable en un liquide après un changement brutal de la température, en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Les films minces se transforment par un processus de nucléation hétérogène depuis la surface libre, alors que les films plus épais suivent une cinétique de nucléation homogène en volume, suivie de la croissance des gouttelettes de liquide. Au-delà de leur grande densité, les verres ultrastables obtenus par dépôt de vapeur présentent des propriétés thermodynamiques et mécaniques différentes des verres ordinaires. Ils peuvent aussi avoir des propriétés optiques anisotropes, comme certains composants amorphes des matériaux OLED qui équipent les écrans de téléphones portables.

communément observé près d'une transition de phase du premier ordre. Pour des échantillons plus épais, des noyaux de liquide apparaissent aux instants initiaux dans le volume du verre, et leur taille croît ensuite jusqu'à transformation complète du système, rappelant le mécanisme de nucléation homogène. Tout se passe donc comme si le verre ultrastable se comportait là encore comme une vraie phase de la matière, préparée au travers d'une transition de phase du premier ordre.

### Conclusion

La recherche théorique de la nature du verre reste d'une grande actualité, et les progrès récents résumés dans ce court article résultent d'une synergie entre développements mathématiques, découvertes expérimentales et mises au point de nouveaux algorithmes numériques performants. Cette quête a d'ores et déjà donné lieu à de nombreux développements fructueux, et il est à prévoir que de nouvelles découvertes émergeront. Cette recherche a notamment permis d'établir des analogies profondes entre une multitude de systèmes complexes et d'en accroître la compréhension, comme les réseaux de neurones en biologie, l'optimisation contrainte en algorithmique, ou, plus



- 1• L. D. Landau, E. M. Lifschitz, *Cours de Physique théorique - Physique statistique*, Éditions Mir (1967).
- 2• P. Charbonneau, F. Zamponi et L. Berthier, « La théorie du verre de plus en plus solide », *La Recherche* (avril 2016), p. 18.
- 3• M. Mezard, G. Parisi, M. A. Virasoro, *Spin glass theory and beyond*, World Scientific (1987).
- 4• C. Scalliet et L. Berthier, « À la recherche du verre idéal », *Pour la Science* 534 (2022) 65.
- 5• L. Berthier et M. D. Ediger, "Facets of glass physics", *Physics Today* 69 (2016) 40.

| Q Q R • \$ M J F è y y | R • 3 j f è ( M Q è / 3 R # N