

# Le verre est-il une phase de la matière ?

Benjamin Guiselin<sup>(1)</sup> et Ludovic Berthier<sup>(2)</sup> ([ludovic.berthier@umontpellier.fr](mailto:ludovic.berthier@umontpellier.fr))

(1) ENSL, CNRS, Laboratoire de physique, Université de Lyon, F-69342 Lyon, France.

(2) Laboratoire Charles Coulomb (L2C), Université de Montpellier, CNRS, 34095 Montpellier.

**Quoi de plus usuel que le verre ? Nous portons des lunettes, nos conversations sont transmises par fibres optiques, nos villes sont peuplées d'immeubles aux façades de verres. L'existence du verre est tangible dans notre vie quotidienne. Et pourtant... Du point de vue microscopique, la structure du verre ressemble à celle du liquide à partir duquel il a été obtenu, mais le verre est indéniablement aussi rigide qu'un matériau cristallin sans en avoir la structure ordonnée. La définition du verre en tant que phase de la matière obtenue au travers d'une transition de phase s'accompagnant de la brisure de symétrie d'un paramètre d'ordre macroscopique reste un problème fondamental ouvert. Alors, le verre existe-t-il ?**

## Qu'est ce qu'une phase de la matière ?

Nous possédons une notion intuitive de ce qu'est une phase de la matière. Pour un corps pur, on en dénombre usuellement trois : gaz, liquide, et cristal. Ces phases sont caractérisées par leurs propriétés macroscopiques. Par exemple, le gaz occupe tout le volume disponible, contrairement au solide cristallin qui conserve sa forme propre. L'approche de Landau des transitions de phase [1] définit une phase comme « une région homogène de l'espace » dans laquelle « toutes les variables intensives sont définies et uniformes ». On distingue parmi ces variables les paramètres de contrôle (température, pression, champ magnétique, etc.) qui peuvent être imposés par un opérateur extérieur, et les autres, qui sont des densités associées à des grandeurs extensives (masse volumique, aimantation, énergie massique, etc.). Le paramètre d'ordre est l'une de ces variables, mais il joue un rôle prépondérant puisqu'il prend des valeurs différentes dans les différentes phases, et permet donc de les distinguer.

Différentes phases sont généralement représentées par des domaines dans l'espace des paramètres de contrôle. Ces domaines sont délimités par des lignes de transition de phase à travers lesquelles le paramètre d'ordre peut varier continûment (transition de phase du second ordre) ou discontinûment (transition du premier ordre). Pour déterminer le domaine de stabilité des différentes phases, Landau a proposé une méthode systématique tirée de la physique statistique [1] qui sert désormais de support aux cours d'introduction aux transitions de phase. Après avoir identifié un « bon » paramètre d'ordre, on exprime l'énergie libre du système en fonction du paramètre d'ordre pour des paramètres de contrôle fixés (par exemple la température  $T$ ), puis on en détermine le minimum pour chaque valeur de  $T$  : l'évaluation du paramètre d'ordre et de l'énergie libre à ce minimum définit leurs valeurs à l'équilibre thermodynamique.

Certaines transitions de phases sont associées à une brisure spontanée de symétrie, correspondant à un changement du degré de symétrie du système. La variation du paramètre d'ordre d'une phase à l'autre traduit cette perte de symétrie. Par exemple, dans le cas de la transition entre les phases paramagnétique et ferromagnétique, le paramètre d'ordre est le vecteur 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.

Si l'on veut décrire le verre comme une phase de la matière en suivant ces préceptes, une objection légitime émerge immédiatement. Le matériau « verre » que nous connaissons renvoie le plus souvent à un liquide refroidi suffisamment rapidement sous son point de fusion pour éviter la cristallisation (on parle alors de 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 symétrie est-elle brisée ?

## Une théorie « à la Landau » de la transition vitreuse dans la limite de champ moyen

Une série de travaux initiée en 2012 a 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,  $d \rightarrow \infty$  [2]. Cette limite apparemment non physique rend la mécanique statistique des liquides surfondus exactement soluble car elle permet un traitement champ moyen. Dans ces conditions, les interactions entre une particule donnée et ses voisins peuvent être assimilées à une force moyenne déterminée de façon auto-cohérente. Malgré cette immense simplification, la solution proposée reste un tour de force mathématique car elle nécessite de décrire explicitement la structure aperiodique caractérisant la phase verre. Afin de suivre la démarche à la Landau évoquée plus haut, il faut encore identifier le paramètre d'ordre  $Q$  associé à la transition liquide-verre, puis calculer l'énergie libre  $V(Q)$  correspondante.

Quel est le paramètre d'ordre  $Q$  ? Il est clair que cela ne peut être ni la densité moyenne ni ses fluctuations spatiales car le verre ressemble simplement à un liquide à l'arrêt. La solution provient d'une autre classe de modèles de mécanique statistique, plus simples que les liquides surfondus, mais qui présentent eux aussi un comportement vitreux : les verres de spin [3]. Ces modèles décrivent des spins placés sur un réseau interagissant par des constantes de couplage aléatoires, et qui permettent, entre autres, de décrire les propriétés magnétiques d'alliages dilués. Leur étude, initiée au milieu des années 1970, a permis d'exhiber un nouveau paramètre d'ordre : l'*overlap* (recouvrement) ou degré de similarité  $Q$  entre champs d'aimantation (correspondant à la moyenne locale des spins) de deux copies indépendantes du même système. Pour un liquide surfondu, on quantifie alors grâce à  $Q$  la similarité des champs de densité amorphes de deux configurations d'équilibre.

Comme le schématise la figure 1, pour deux copies dans lesquelles les positions des particules sont décorréliées (respectivement, très corrélées),  $Q$  est proche de 0 (proche de 1). Le paramètre d'ordre s'interprète donc comme une distance entre les deux copies dans l'espace des configurations d'équilibre. On notera 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  $V(Q)$  (qui, dans ce contexte, s'appelle le potentiel de Franz-Parisi [2]) est alors possible, et son évolution dans la limite de champ moyen en fonction de  $Q$  et de la température  $T$  est représentée figure 2. À suffisamment haute température, l'énergie libre présente un unique minimum pour  $Q=0$ . Cet état d'équilibre correspond à la phase liquide dans laquelle il existe un grand nombre de configurations accessibles totalement indépendantes, de sorte que deux configurations liquides choisies au hasard sont très différentes. À plus basse température, l'énergie libre développe un

minimum secondaire pour  $Q>0$ , 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 d'une configuration à l'autre, tout en restant complètement désordonnées dans l'espace. Quand la température diminue encore, le minimum secondaire devient de plus en plus stable jusqu'à atteindre une température  $T_K$ , dite température de Kauzmann, à laquelle les deux minima ont la même énergie libre. Dans le formalisme de Landau, cette température marque donc une transition thermodynamique entre la phase liquide pour  $T>T_K$  et une phase appelée verre idéal pour  $T<T_K$ . L'adjectif « idéal » distingue cette phase du verre usuel formé hors équilibre par refroidissement continu du liquide. Cette transition de phase est du premier ordre, car le paramètre d'ordre saute discontinûment de  $Q=0$  vers une valeur finie  $Q>0$ , comme l'illustre la figure 2. La conclusion centrale pour notre discussion est que dans la limite de champ moyen, le verre existe bel et bien en tant que phase de la matière à l'équilibre thermodynamique pour  $T<T_K$ . Il est remarquable que ce résultat n'ait émergé que lors de la dernière décennie, ce qui témoigne de la difficulté mathématique d'un problème pourtant très simple à formuler.

La discontinuité du paramètre d'ordre  $Q$  à la transition indique que les configurations d'équilibre du verre idéal sont fortement corrélées entre elles et que les positions des particules y varient peu autour d'une position moyenne bien définie. Plus fondamentalement, cette discontinuité traduit la brisure spontanée d'une symétrie, appelée *symétrie des répliques* [3]. Le liquide est symétrique vis-à-vis de cette symétrie, car si on échantillonne plusieurs répliques dans le liquide, aucun champ de densité n'est privilégié. À l'inverse, le verre idéal a brisé cette symétrie, car maintenant toutes les répliques possèdent un profil de densité similaire et amorphe.

Physiquement, le verre est un état désordonné de la matière dans l'espace réel (les positions moyennes des particules y semblent aléatoires), mais ordonné dans l'espace des configurations. Pour  $T>T_K$ , la différence d'énergie libre entre les deux minima représente le coût à payer pour forcer le système à rester localisé près d'une configuration donnée afin de maintenir une valeur élevée de  $Q$ . Ce coût est donc essentiellement entropique, ce qui définit une entropie de configuration  $S_{\text{conf}}(T)$  qui s'annule continûment lorsque  $T \rightarrow T_K$  (figure 2). Ce dernier résultat implique que la transition liquide-verre a une chaleur latente nulle (la chaleur latente est d'ordinaire proportionnelle au saut d'entropie à la transition), chose très inhabituelle pour une transition de phase du premier ordre.

Plusieurs dizaines d'années d'effort ont permis d'aboutir à une théorie champ moyen qui décrit la transition vitreuse de la même manière que le modèle de van der Waals décrit la transition liquide-gaz, ou le modèle de Curie-Weiss la transition paramagnétique-ferromagnétique. On peut pousser ces analogies et introduire le champ  $\varepsilon$  thermodynamiquement couplé au paramètre d'ordre  $Q$ . Il s'agit d'un paramètre de contrôle qui joue un rôle similaire au champ magnétique conjugué à l'aimantation dans le modèle de Curie-Weiss : il se couple au paramètre d'ordre pour rendre plus favorables des grandes valeurs de  $Q$ . Ainsi, lorsque le verre est métastable pour  $T>T_K$ , ce champ peut induire une ligne de transition de phase du premier ordre vers un état de haut  $Q$ , se terminant à un point critique. Il en résulte alors un diagramme des phases  $(T, \varepsilon)$  (figure 2) avec une topologie en tout point analogue à la transition liquide-gaz. Au voisinage d'un point critique, les fluctuations du paramètre d'ordre augmentent fortement, et la manière dont ces dernières croissent avec la variation des paramètres de contrôle permet de définir des classes d'universalité. Le désordre du verre joue un rôle crucial, qui pousse le point critique terminal à champ  $\varepsilon$  fini dans la classe d'universalité du modèle d'Ising en champ aléatoire, contrairement aux points critiques des transitions de phases liquide-gaz et paramagnétique-ferromagnétique qui appartiennent à la même classe d'universalité du modèle d'Ising pur.

## Détecter numériquement la phase vitreuse au-delà du champ moyen

Le verre idéal diffère du verre préparé par refroidissement rapide du liquide, et son existence en dimension finie ( $d=2, 3$ ) demande à être confirmée. La discussion précédente suggère qu'une manière directe de détecter la phase de verre idéal consiste à refroidir lentement plusieurs copies d'un même liquide surfondu de manière quasi-statique afin de passer par une succession d'états d'équilibre jusqu'à détecter une discontinuité du paramètre d'ordre  $Q$  à la température de Kauzmann  $T_K$ . Très simple ! Cette expérience est évidemment irréalisable du fait du ralentissement très important de la dynamique du liquide à basse température qui conduit justement à la transition vitreuse observée expérimentalement, lors de laquelle le liquide tombe hors équilibre à une température  $T_g > T_K$  lorsque son temps de relaxation devient trop grand à l'échelle de l'expérience.

Rester à l'équilibre thermodynamique impose donc à priori de travailler à  $T > T_g > T_K$  sans pouvoir accéder à  $T_K$ . La transition vers le verre idéal étant du premier ordre, elle ne peut pas non plus être détectée par une augmentation rapide des fluctuations de grandeurs thermodynamiques, par exemple l'entropie ou la densité, comme à l'approche d'un point critique. (De la même manière, il est impossible à partir de l'étude directe des propriétés thermodynamiques d'équilibre de l'eau liquide à  $1^\circ\text{C}$  à pression atmosphérique de détecter qu'elle cristallise à  $0^\circ\text{C}$ .)

Pour résoudre ces deux problèmes, des outils numériques considérablement plus efficaces [4] ont récemment été développés afin de mettre en évidence la métastabilité du verre idéal, mais aussi afin d'accéder à des températures très basses tout en maintenant l'équilibre thermodynamique. Ainsi, le diagramme des phases ( $\varepsilon, T$ ) et l'énergie libre de Landau  $V(Q)$  ont été mesurés par simulations numériques dans plusieurs modèles de liquides surfondus en dimension  $d=2$  et  $d=3$  jusqu'à très basse température. Le comportement attendu pour  $V(Q)$  est ainsi directement confirmé avec le développement de fluctuations caractéristiques aux grandes valeurs de  $Q$ . La métastabilité de la phase verre se traduit encore plus directement par l'existence d'une ligne de transition de phase  $\varepsilon = \varepsilon^*(T)$  se terminant en un point critique dont la classe d'universalité peut être confirmée par des études fines de l'évolution des fluctuations avec la taille du système.

Dans la même veine, on peut utiliser l'outil numérique pour estimer l'entropie de configuration  $S_{\text{conf}}(T)$  par diverses techniques. Comme attendu, elle décroît fortement lorsque la température diminue (figure 3), venant ainsi confirmer des mesures expérimentales indirectes obtenues par des méthodes calorimétriques. Enfin, il est possible d'estimer la taille du noyau de nucléation critique de la phase liquide (stable) dans le verre (métastable) en utilisant une méthode originale de mesure des fluctuations du paramètre d'ordre dans des cavités de taille finie. Dans cette approche, on gèle la position de toutes les particules du système (comme elles le seraient dans le verre idéal) à l'exception d'une cavité de rayon  $R$  variable. La taille minimale  $R = \xi(T)$  pour que le paramètre d'ordre  $Q$  dans la cavité devienne petit (comme dans le liquide) correspond au rayon critique de nucléation. Les mesures numériques montrent que  $\xi(T)$ , appelée longueur *point-to-set*, croît 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. Ces observations battent en brèche l'antienne trop souvent répétée selon laquelle la formation d'un verre est un processus essentiellement dynamique avec peu de changement structural. 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 transition vitreuse idéale se produisant à basse

température, même si l'existence de cette transition pour une température finie  $T_K > 0$  reste à démontrer par des mesures directes.

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

Des résultats expérimentaux obtenus récemment s'interprètent naturellement en terme d'une phase vitreuse idéale sous-jacente en  $d=3$ . En premier lieu, l'entropie de configuration et, plus difficilement, la longueur *point-to-set*  $\xi(T)$  peuvent être estimées expérimentalement, et vont dans la même direction que les résultats numériques. La détermination expérimentale de l'entropie de configuration repose sur des mesures de la capacité thermique en fonction de la température (figure 3). Pour  $\xi(T)$ , 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  $\xi(T)$ . Si 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  $\xi(T)$  dont chacun présente un moment dipolaire induit dépendant de leur taille typique, qui peut ainsi être estimée.

Dans la quête expérimentale du verre idéal, le processus de fabrication de verres par dépôt de vapeur sur un substrat s'est démarqué ces dernières années (figure 4). Lorsque la vitesse de dépôt est suffisamment faible (de l'ordre de 1 nm/s), et la température choisie judicieusement (environ 15 % plus faible que la température de transition vitreuse expérimentale  $T_g$ ), il est possible de créer des films de verre impossibles à obtenir par refroidissement graduel du liquide [5]. Ainsi, la mesure de leur densité suggère que ces films amorphes correspondent à des 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  $T_g$ . De nombreuses expériences ont confirmé et clarifié l'origine physique de ces propriétés exceptionnelles. Ces nouveaux verres sont qualifiés de verres «ultrastables» car ils permettent d'accéder à des conditions thermodynamiques encore jamais atteintes par refroidissement graduel.

Au-delà de leur utilité pour des applications industrielles (figure 4), ces films amorphes ouvrent de nouvelles 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 qui est très faible et permettent de se rapprocher de la température de Kauzmann (figure 3). De plus, lorsque l'on réchauffe soudainement un verre ultrastable, la cinétique de sa transformation en un liquide ressemble en tout point au mécanisme de nucléation et croissance communément observé près d'une transition de phase du premier ordre (figure 4). Pour des films minces de verres ultrastables, la transformation est initiée depuis la surface libre du verre, avec propagation d'un front de transformation à vitesse constante rappelant le mécanisme de nucléation hétérogène. 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**

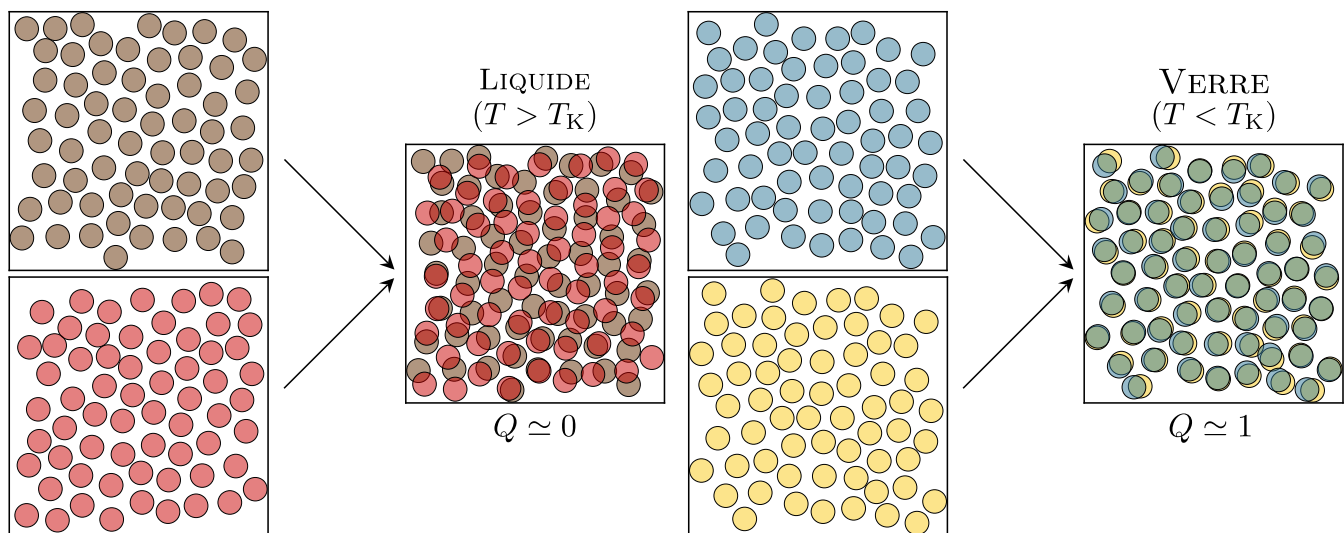
La recherche d'une description théorique de la nature du verre reste d'une grande actualité, et les progrès très récents résumés dans ce court article résultent d'une synergie entre développements mathématiques, découvertes expérimentales et mises au point de nouveaux algorithmes numériques

performants. Cette quête a d'ores et déjà donné lieu à de nombreux développements fructueux, dont le prix Nobel de Physique 2021 attribué à notre collaborateur Giorgio Parisi est une démonstration éclatante. 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 récemment, l'apprentissage machine.

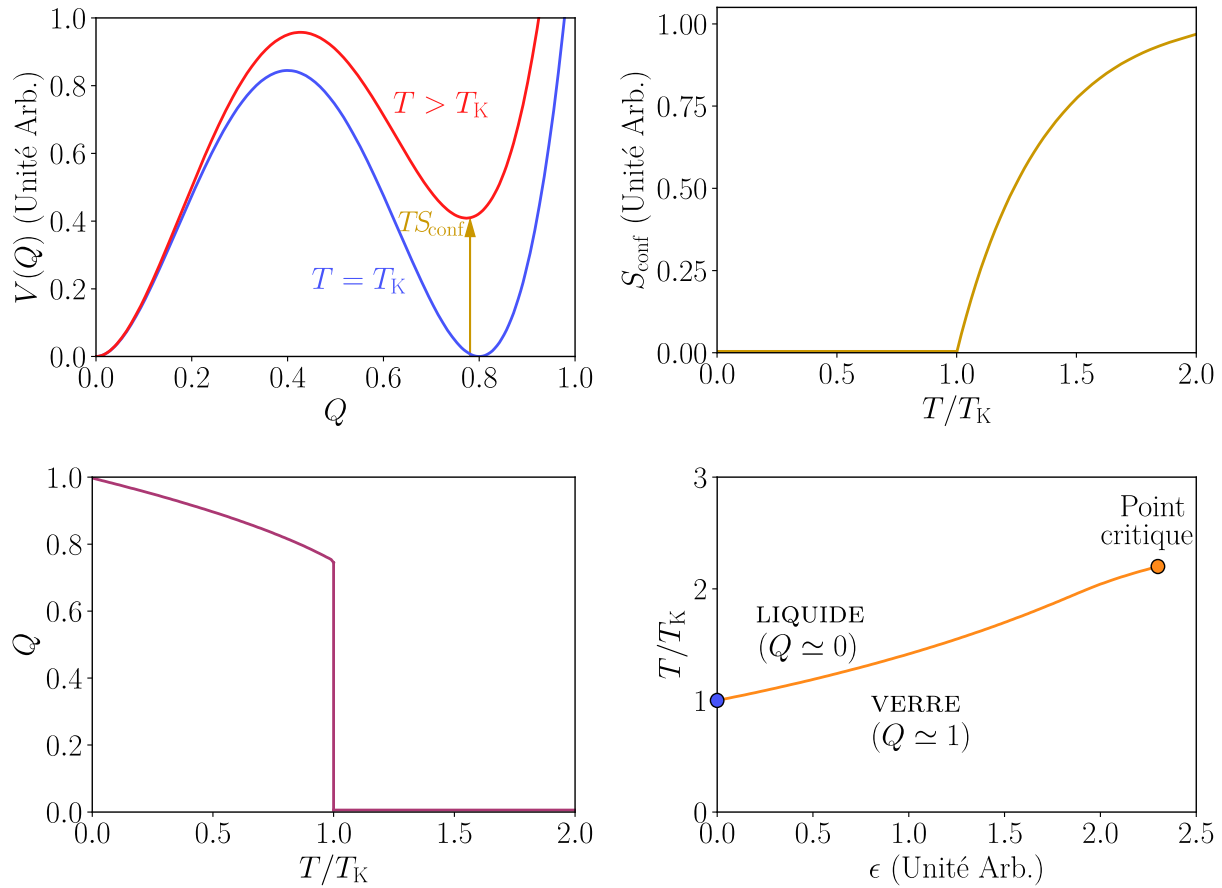
## Références

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

**Figure 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). Le liquide à  $T > T_K$  explore un grand nombre de profils de densité différents et  $Q=0$ . Dans le verre à  $T < T_K$ , les configurations d'équilibre ne diffèrent les unes des autres que par de faibles vibrations thermiques et  $Q > 0$ .

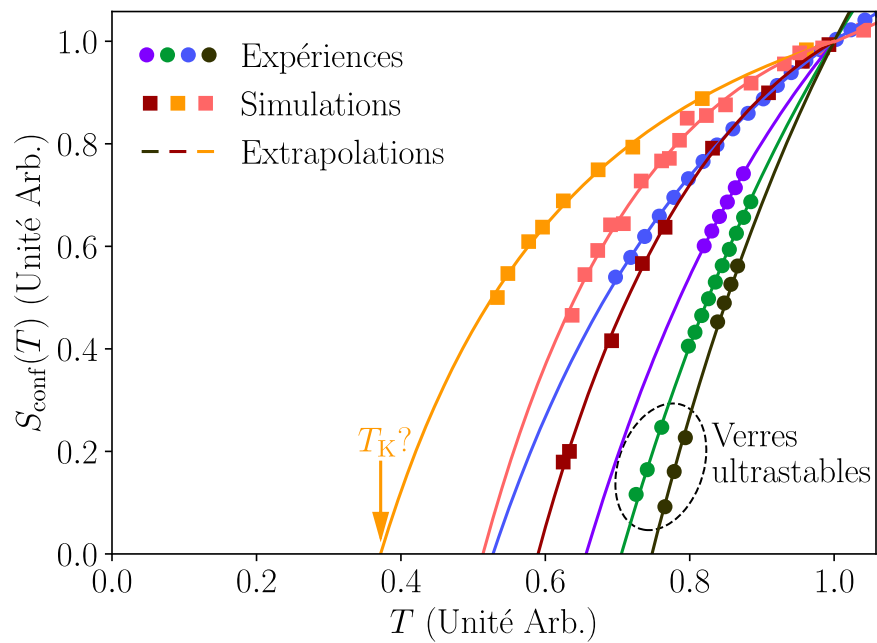


**Figure 2.** Caractéristiques thermodynamiques de la théorie champ moyen de la transition vitreuse. L'énergie libre de Landau (le potentiel de Franz-Parisi)  $V(Q)$  développe un minimum secondaire correspondant à la phase verre métastable à l'approche de  $T_K$ , qui correspond à la température où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





**Figure 3.** Mesures de l'entropie de configuration pour différents liquides surfondus par plusieurs méthodes numériques ou expérimentales. 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  $T_K$ .



**Figure 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  $T_g$ . Gauche : dispositif de fabrication des verres ultrastables, et en haut à droite, un film amorphe ainsi obtenu. 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 suivi 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.

© Mark Ediger/University of Wisconsin-Madison

