



Transitions de Phase de l'Hélium dans les aérogels de silice

Claude Gabay

► To cite this version:

Claude Gabay. Transitions de Phase de l'Hélium dans les aérogels de silice. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2001. Français. NNT : . tel-00001788

HAL Id: tel-00001788

<https://theses.hal.science/tel-00001788>

Submitted on 8 Oct 2002

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université Joseph Fourier
Grenoble I**

Discipline: Physique

présentée et soutenue publiquement
par:

Claude Gabay

le 14 Juin 2001

Transitions de phases de l'hélium dans les aérogels de silice

Composition du jury:

Mr J.P. Cohen-Addad: président de jury

Mr P. Levitz: rapporteur

Mr J.F. Joanny: rapporteur

Mr E. Rolley: examinateur

Mr T. Woignier: examinateur

Mr L. Puech: directeur de thèse

**Thèse préparée au Centre de Recherche sur les Très Basses Températures
CNRS - GRENOBLE**

à Laurence et Hélène

à Pauline, Charlotte, Victoria, Eloïse et Eglantine

Remerciements

Cette thèse a été préparée au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures. Je tiens à remercier P. Monceau et B. Hébral, directeurs successifs du laboratoire, pour leur accueil.

MM. J.F. Joanny et P. Levitz ont accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je leur sais gré de l'intérêt qu'ils ont porté au manuscrit. Ma gratitude va également à M. J.P Cohen-Addad, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury et à MM. E. Rolley et T. Woignier d'y avoir participé.

Tous mes remerciements à l'ensemble des techniciens du laboratoire. Leur compétence et leur disponibilité ont été essentielles lors de la réalisation des nombreux dispositifs construits pendant cette thèse.

C'est avec une pensée amicale que je remercie les thésards, que j'ai côtoyés pendant ces 4 années à Grenoble, en particulier: Agnès, Cécile, Gilles, Hervé, OlivierI, OlivierII, Sébastien, Simona, Vincent et Yves.

Pierre T. m'a précédé comme thésard sur ce sujet de recherche et Thierry L. a pris ma suite. Bonne chance à tous les deux.

Je remercie très chaleureusement P.E. Wolf pour son aide et son soutien notamment au moment très douloureux de la rédaction du manuscrit.

Enfin j'exprime ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Laurent Puech, pour tout ce qu'il m'a appris. Grâce à lui, cette thèse a été une expérience très enrichissante. J'espère que je saurai en tirer profit.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	3
1 L'HÉLIUM 4 DANS LES AÉROGELS	6
1.1 La transition superfluide dans les milieux poreux	8
1.1.1 L'hélium 4 superfluide	8
1.1.2 La densité superfluide de l'Hélium 4 dans les milieux poreux	10
1.2 Les aérogels	11
1.2.1 Préparation	11
1.2.2 Structure	12
1.2.3 Influence du pH	17
1.2.4 Particularité du désordre créé par un aérogel	17
1.3 L'influence du désordre sur les phénomènes critiques	18
1.3.1 Critère de Harris	19
1.3.2 Cas d'un désordre non corrélé	20
1.3.3 Cas d'un désordre corrélé à grande distance	21
1.3.4 Les inconsistances avec l'expérience	21
1.4 La transition liquide-gaz dans les aérogels	22
1.4.1 La classe d'universalité 3D-Ising	22
1.4.2 Influence de l'aérogel sur la transition liquide-gaz	23
1.4.3 Résultats antérieurs	25
1.5 Objet de cette Thèse	27
2 MESURE DE LA DENSITÉ	29
2.1 Pourquoi un pendule?	29
2.1.1 Notre première micro-balance	30
2.1.2 Mesure de la densité à l'aide d'un pendule	31
2.2 Etude mécanique du pendule	32
2.2.1 Hypothèses	32
2.2.2 Période d'un pendule oscillant dans un fluide parfait	33
2.2.3 Effet de la viscosité	34
2.2.4 Expression complète de la période d'oscillation	35
2.3 Réalisation pratique	36
2.3.1 Description du pendule	36
2.3.2 Détection de la position du pendule	37
2.3.3 Détection synchrone	38
2.3.4 Mesure de la densité ρ_{out} avec une capacité plane	39
2.4 Mesure de la fréquence de résonance	40
2.4.1 Position du problème	40
2.4.2 Détermination de la courbe de résonance du pendule	41
2.4.3 Asservissement de phase	43

2.4.3.1	Principe	43
2.4.3.2	Réalisation pratique	43
2.5	Premiers essais avec un cylindre en Kapton	45
2.5.1	Conditions expérimentales	45
2.5.2	Détermination du coefficient d'entraînement hydrodynamique	46
2.6	Mesure de la densité de l'hélium dans un aérogel ρ_{in}	47
2.6.1	Mesure de la période dans le vide T_0	48
2.6.2	Détermination de la densité de l'aérogel ρ_{aero}	49
2.6.3	Performances de notre capteur	50
3	MESURE À LA TRANSITION LIQUIDE-GAZ	52
3.1	Premières Mesures avec "B100"	52
3.1.1	Protocole expérimental	52
3.1.2	Les isothermes avec B100	53
3.1.3	La thermalisation de l'hélium dans un aérogel	54
3.1.4	Synthèse du Cu150	56
3.2	Présentation des résultats avec "Cu150"	57
3.2.1	Isotherme à 4.88K	57
3.2.2	La phase liquide (1)	59
3.2.3	La région de film mince (2)	59
3.2.4	La phase blanche (3)	60
3.3	La condensation à P_{sat}	61
3.3.1	Critique de notre méthode de mesure de ρ_{in}	61
3.3.2	Isothermes d'adsorption classiques	62
3.4	La condensation capillaire ($P < P_{sat}$)	63
3.4.1	Etude à différentes températures	63
3.4.2	Condensation capillaire dans des pores cylindriques	65
3.4.3	Comparaison à notre situation	68
3.4.3.1	Adsorption sur des sphères et sur des cylindres.	70
3.4.3.2	Bilan sur la condensation capillaire.	73
3.4.4	Etude de l'hystérésis: Dynamique lente	74
3.5	Comportement critique et Diagramme de phases	77
3.5.1	Comportement près du point critique	77
3.5.2	Diagramme de phases	79
4	MESURE À LA TRANSITION SUPERFLUIDE	81
4.1	Le pendule à la transition superfluide	81
4.2	Mesure de la densité superfluide ρ_s	83
4.2.1	Principe du calcul	83
4.2.2	Hypothèse	84
4.2.3	Calcul du champ de vitesse	84
4.2.4	Calcul de la masse cinétique	85
4.2.5	Calcul de ρ_s	86
4.2.6	Conditions expérimentales	86
4.2.7	Détermination de $T_{\rho_s=0}$	88
4.2.8	Ajustement en loi de puissance	89

4.2.9	Les différents fits	90
4.3	Mesures sur différents échantillons	92
4.4	Discussion	94
CONCLUSION		95
A LES MODES D'OSCILLATION DU PENDULE		97
B COEFFICIENT D'ENTRAÎNEMENT HYDRODYNAMIQUE K		100
B.0.1	Définition	100
B.0.2	Exemples	100
C PERMÉABILITÉ DES AÉROGEL		102
D DISPOSITIF DE RÉFRIGÉRATION, MESURES DE PRESSION		104
D.1	Cahier des charges	104
D.2	Contrôle de la température	105
D.2.1	Fonctionnement standard du cryostat	105
D.2.2	Cryostat à échangeur à contre courant	106
D.2.3	Canne porte-échantillon	107
D.3	Contrôle de la pression	108
D.3.1	Mesure différentielle de pression	108
D.3.2	Mesure de pression absolue	111
BIBLIOGRAPHIE		111

INTRODUCTION

L'hélium est l'élément monoatomique le plus léger présent dans la nature. Du fait de leur faible masse, ses 2 isotopes présentent à basse température des comportements quantiques: refroidis sous basse pression, ils ne solidifient pas, même à température nulle. Dans l'hélium 4 liquide, il apparaît à 2.17K une nouvelle phase: la phase superfluide. La transition hélium normal/hélium superfluide est une transition du second ordre et entre donc dans le cadre de la théorie des phénomènes critiques.

Compte tenu de la pureté de l'hélium, la transition superfluide constitue un système modèle pour mesurer très précisément des exposants critiques. Les calculs utilisant des techniques de renormalisation sont en excellent accord avec les valeurs mesurées. Le comportement critique des systèmes libres est bien compris.

En revanche, l'influence du désordre sur les phénomènes critiques reste un problème ouvert. L'hélium confiné dans un milieu poreux constitue un système modèle pour réaliser des études expérimentales. L'étude de la superfluidité de l'hélium confiné dans différents matériaux poreux a montré que, dans le vycor et l'or poreux, le comportement critique est identique à celui de l'hélium libre, alors que, dans les aérogels, les exposants critiques sont différents. Ces différents points sont présentés en détail dans le chapitre 1.

Le comportement marginal de l'hélium dans un aérogel est d'autant plus surprenant que ce matériau a une très grande porosité. Il devrait donc constituer une perturbation beaucoup plus faible que celle créée par les autres matériaux. L'influence particulière d'un aérogel sur la superfluidité est alors expliquée par le caractère à longue portée du désordre créé par ce milieu poreux.

Le thème central de cette thèse est l'étude de l'influence d'un aérogel sur un autre phénomène critique: la transition liquide-gaz de l'hélium dans un aérogel au voisinage du point critique. Nous avons comme objectif de mesurer très précisément la densité des phases liquide et gazeuse à saturation. Le tracé de la courbe de coexistence au voisinage du point critique devait nous permettre de déduire la valeur de l'exposant critique β de

l'hélium confiné, afin de la comparer à celle de l'hélium libre.

Aussi, nous avons mis au point un dispositif original, présenté au chapitre 2, pour mesurer la densité de l'hélium confiné dans un aérogel. On mesure la fréquence d'oscillation d'un pendule constitué d'un échantillon d'aérogel, suspendu par 2 fils, qui oscille dans une cellule remplie d'hélium.

Nous avons ainsi pu étudier la condensation de l'hélium dans un aérogel. Nous avons été alors surpris par les résultats de nos premières mesures. Contrairement à ce qui avait été publié antérieurement, les isothermes d'adsorption ne présentent pas de palier de condensation. De plus le comportement est hystérétique (chapitre 3). Nous avons dans un premier temps attribué ces phénomènes à un problème de thermalisation et/ou une mauvaise interprétation des mesures du pendule.

Nous avons donc décidé de vérifier si nous maîtrisons le principe de fonctionnement du pendule en réalisant une étude à la transition superfluide. Dans ce but, nous avons élaboré un modèle hydrodynamique sophistiqué permettant de déduire de nos mesures la densité superfluide (voir § 4.2.1). A l'aide de ce modèle, nous avons pu mesurer avec une bonne précision l'exposant ζ de la densité superfluide pour sept échantillons distincts (Chap. 4). Cette étude, qui a révélé pour la première fois, l'influence du mode de préparation des aérogels sur l'exposant critique, a permis de confirmer les performances de notre dispositif et de valider notre processus de mesure.

En parallèle, pour améliorer la thermalisation de l'hélium confiné, nous avons synthétisé, en collaboration avec Mme Despetis du laboratoire des verres de Montpellier, un aérogel sur une tresse en cuivre (§ 3.1.4). Les mesures réalisées avec ce nouvel échantillon (Chap. 3) ont confirmé les résultats des premières mesures. Nous avons interprété nos résultats en terme de condensation capillaire (§ 3.4), ce qui est assez naturel pour expliquer la condensation d'un fluide dans un milieu poreux.

Nos mesures ont cependant mis en évidence 2 phénomènes particuliers analysés en détail au chapitre 3:

- -d'une part l'aérogel n'est pas totalement rempli d'hélium liquide à la pression de vapeur saturante de l'hélium libre,
- -d'autre part la condensation capillaire présente une dynamique lente.

Ces résultats que nous n'attendions pas sont en fait décrits dans la littérature. Nous présentons les éléments de bibliographie correspondante.

L'HÉLIUM 4 DANS LES AÉROGELS

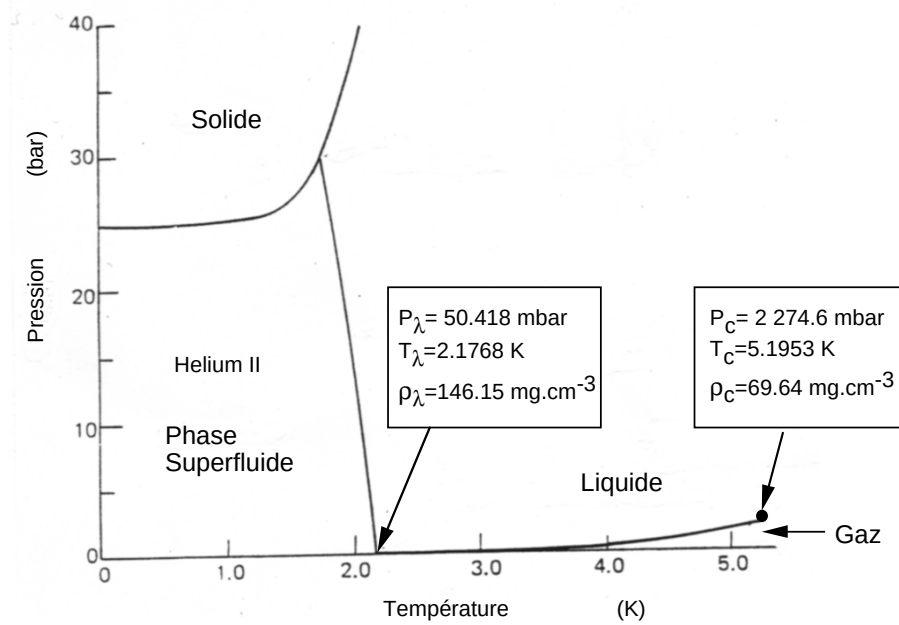


FIG. 1.1 – Diagramme de phases de l'hélium 4

L'hélium 4 est le seul élément (avec l'hélium 3), dont le diagramme de phases (Fig. 1.1) ne présente pas de point triple. Pour des pressions inférieures à 24 bars, l'hélium ne se solidifie pas, même à une température proche du zéro absolu.

Il possède une ligne de coexistence liquide-gaz, siège d'une transition du premier ordre qui se termine au point critique liquide-gaz. Au voisinage de 2.17 K, on observe l'apparition d'une nouvelle phase liquide: la phase superfluide. La transition fluide normal-superfluide est une transition du second ordre.

Ainsi l'hélium 4 a la particularité de présenter deux phénomènes critiques très différents: la transition liquide-gaz au voisinage du point critique et la transition superfluide.

Compte tenu de la pureté de l'hélium, ces deux transitions de phases constituent des

systèmes modèles pour étudier expérimentalement deux phénomènes critiques, appartenant à deux classes d'universalités distinctes.

En confinant l'hélium dans des milieux poreux, on peut étudier l'influence du désordre sur ces transitions de phases. Des expériences réalisées par Chan et al. [7] ont montré que le comportement critique de l'hélium superfluide dans les aérogels est différent de celui observé dans les autres milieux poreux [52]: la densité superfluide de l'hélium confiné dans un aérogel s'annule à la température de transition en suivant une loi de puissance avec un exposant critique ζ différent de celui de l'hélium libre.

D'après les auteurs de cet article [7], les corrélations à grandes distances de la structure des aérogels seraient à l'origine de cet exposant critique anormal. D'autres mesures ont par la suite confirmé le comportement singulier de l'hélium superfluide dans un aérogel [48] [28] [53]. Le rôle exact de l'aérogel reste cependant sujet à controverses.

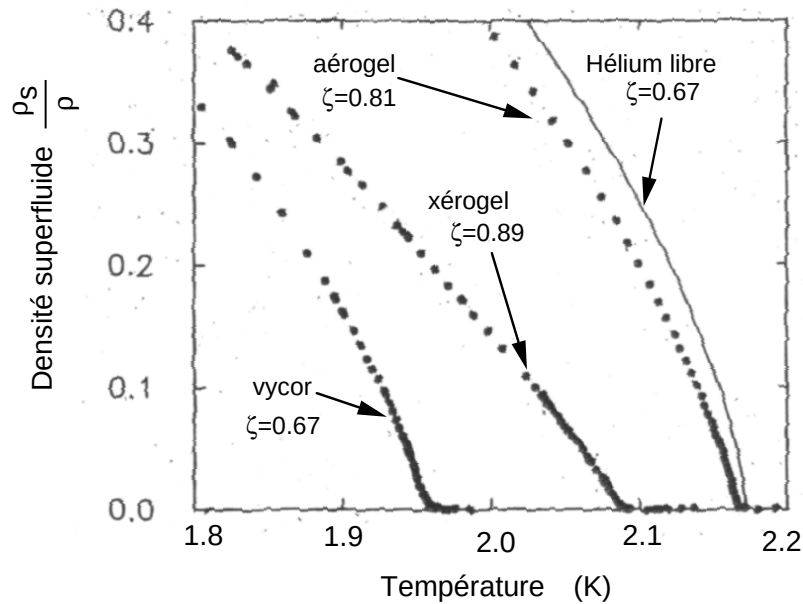


FIG. 1.2 – Densité superfluide dans certains milieux poreux d'après[8]

Le but initial de cette thèse était d'étudier l'influence de ce milieu poreux sur un autre phénomène critique : la transition liquide-gaz près du point critique. Des expériences [50] [51] ont mis en évidence l'existence d'une transition liquide-gaz du fluide confiné. Cependant, les mesures trop imprécises de l'exposant critique β ne permettent pas de savoir si cette

transition en présence de désordre appartient à la même classe d'universalité que celle du fluide libre.

1.1 La transition superfluide dans les milieux poreux

1.1.1 L'hélium 4 superfluide

D'après le modèle de Tisza, l'hélium II en dessous de T_λ peut être représenté comme un mélange de deux fluides: le "fluide normal" de densité ρ_n et le "superfluide" de densité ρ_s , dont la viscosité est rigoureusement nulle. La densité ρ de l'hélium II est égale à $\rho = \rho_n + \rho_s$.

Lors d'un déplacement de l'hélium II à la vitesse $\vec{v}$, le fluide normal et le superfluide ont des vitesses différentes, notées $\vec{v}_n$ et $\vec{v}_s$. La quantité de mouvement de l'hélium II est égale à $\rho \vec{v} = \rho_n \vec{v}_n + \rho_s \vec{v}_s$

En 1946 [3], Andronikashvili a étudié de manière quantitative la densité superfluide ρ_s , en mesurant la période d'oscillation d'un pendule de torsion. Ce pendule est constitué d'un empilement de feuilles métalliques entraînées lors du déplacement du pendule (voir Fig. 1.3). Lorsque le pendule est mis en oscillation, la composante normale de l'hélium, bloquée par viscosité entre les feuilles, suit les déplacements du pendule, alors que la composante superfluide (de viscosité nulle) ne contribue pas à l'inertie. La mesure de la période d'oscillation permet alors de déduire la valeur de la densité superfluide de l'hélium confiné.

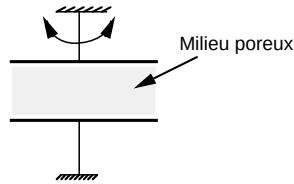


FIG. 1.3 – Pendule de Torsion

En mécanique quantique, la composante superfluide est décrite par une fonction d'onde complexe $\Psi(\vec{r}) = \Psi_0 e^{i\phi(\vec{r})}$. La densité ρ_s et la vitesse $\vec{v}_s$ se déduisent de Ψ par les équations suivantes:

$$\rho_s(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2 \quad (1.1)$$

$$\vec{v}_s = \frac{\hbar}{m} \vec{\nabla} \phi \quad (1.2)$$

Dans le cadre de la théorie des **transitions de phase du second ordre**, la transition superfluide appartient à la classe d'universalité 3D-XY, correspondant aux systèmes volumiques (3D) ayant un paramètre d'ordre que l'on peut représenter par un vecteur dans un plan isotrope (XY); dans le cas de la superfluidité, le paramètre d'ordre est le nombre complexe Ψ .

Des études expérimentales ont effectivement confirmé qu'au voisinage de T_λ , la chaleur spécifique de l'hélium [24] et la densité superfluide [15] suivent des lois de puissance, avec des valeurs d'exposants critiques en très bon accord avec les valeurs calculées théoriquement pour cette classe d'universalité [23].

	Expérience	Théorie
$\rho_s \propto (\frac{T_\lambda - T}{T_\lambda})^\zeta$	$\zeta = 0.6705 \pm 0.0006$ [15]	$\zeta = 0.669 \pm 0.002$ [23]
$C_p \propto (\frac{T_\lambda - T}{T_\lambda})^\alpha$	$\alpha = -0.01285 \pm 0.0004$ [24]	$\alpha = -0.007 \pm 0.006$ [23]

Les résultats expérimentaux montrent en outre que, dans le cas de l'hélium, la relation de "scaling" avec $d=3$ (équ. 1.3) est bien vérifiée :

$$2 - d \zeta = \alpha \quad (1.3)$$

Pour pouvoir établir cette relation, il faut tout d'abord, comme l'explique Josephson [18], considérer que, pour $d=3$, l'exposant ν de la longueur de corrélation est égal à ζ , qui est lui même accessible directement à l'expérience. Il faut cependant noter que cette identité est en contradiction avec l'équation phénoménologique 1.1, qui sous-entend que $\zeta = 2 \beta$. En effet d'après [42], β est égal à $2 \beta = \nu (1 + \eta)$ avec $\eta \ll 1$

L'hélium 4 superfluide constitue donc un système modèle pour étudier expérimentalement l'influence d'un désordre sur un phénomène critique de la classe 3D-XY.

1.1.2 La densité superfluide de l'Hélium 4 dans les milieux poreux

L'universalité des exposants critiques vient du fait, que près de la température de transition, l'énergie du système est dominée par les fluctuations du paramètre d'ordre sur des distances de l'ordre de la longueur de corrélation, qui diverge quand la température tend vers la température critique.

On conçoit donc que confiner l'hélium dans un milieu poreux puisse affecter son comportement critique. Plusieurs modifications sont envisageables: on peut supposer par exemple que le milieu étant désordonné, il va provoquer un étalement de la température critique, ce qui aurait pour effet d'arrondir la transition. On peut aussi penser que le confinement va fragiliser la mise en ordre (i.e. abaisser la température critique), mais que les paramètres fondamentaux $d=3$, $n=2$ restant inchangés, la classe d'universalité restera inchangée. On peut enfin envisager que le confinement va engendrer un changement global de classe d'universalité.

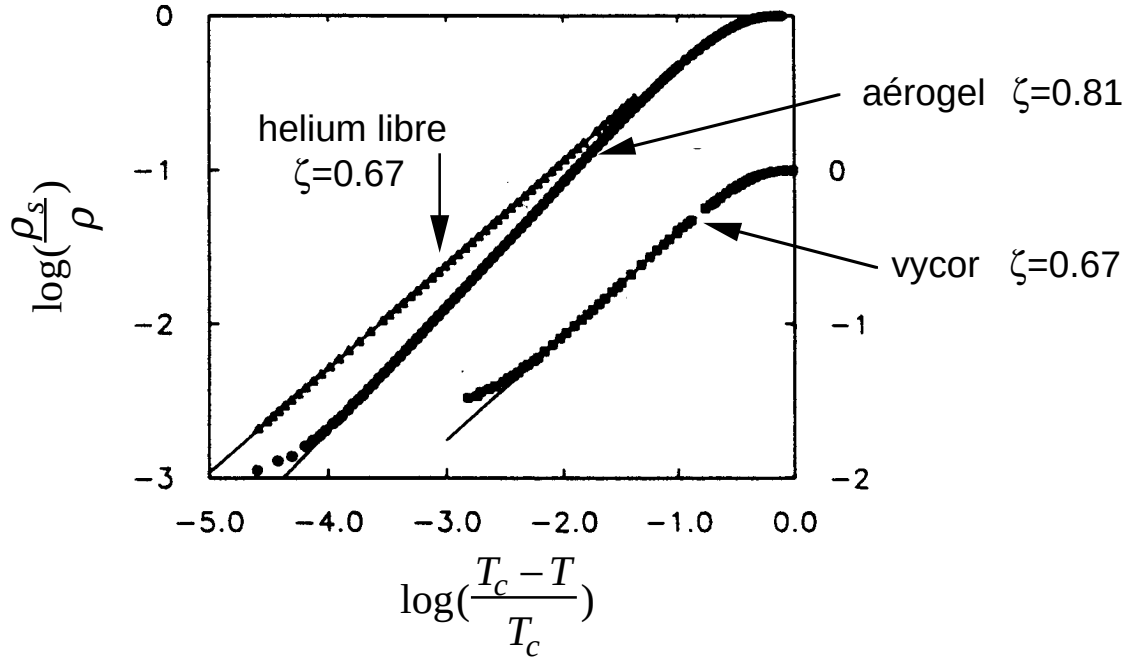


FIG. 1.4 – Densité superfluide dans le vycor et un aérogel d'après [7]

Les premières mesures de densité superfluide de l'hélium dans un milieu poreux ont été réalisées à l'aide de pendule de torsion analogue à celui mis au point par Andronikashvili [3]. Il a été observé que la densité superfluide s'annule à une température T_c inférieure à T_λ en suivant une loi de puissance $\rho_s \propto (T_c - T)^\zeta$. **Dans le vycor** [34] et **dans l'orporeux** [52], la valeur de l'exposant critique ζ est égale à celle de l'hélium libre ($\zeta = 0.67$) (Fig. 4.4). Ce résultat est d'autant plus remarquable que la température d'apparition de la superfluidité est fortement déplacée (voir Fig.1.2, $\frac{T_c - T_\lambda}{T_\lambda} \approx 0.1$ pour le vycor). Ceci milite en faveur de l'universalité du phénomène ($d=3$, $n=2$).

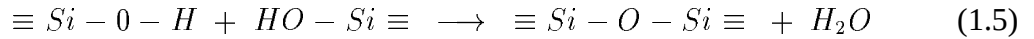
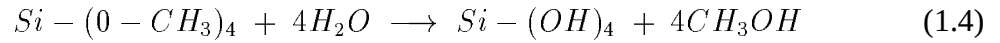
Dans les **aérogels**, l'exposant ζ a une valeur significativement différente $\zeta = 0.81 \pm 0.01$ (voir Fig. 4.4). La transition superfluide de l'hélium confiné dans un aérogel n'appartient pas donc pas à la même classe d'universalité que l'hélium libre. Ce résultat est d'autant plus étonnant que, la température d'apparition de la superfluidité est très peu déplacée ($T_\lambda - T_c \simeq$ quelques mK, voir Fig. 1.2). Les auteurs [7] [48] ont alors interprété leur résultat expérimental en invoquant la structure microscopique des aérogels, connue pour présenter des particularités spécifiques, que nous allons maintenant décrire.

1.2 Les aérogels

Les aérogels sont des matériaux extrêmement poreux (porosité comprise entre 84% et 99.5%), fabriqués par **procédé sol-gel** (§ 1.2.1). Ils ont la particularité de présenter une structure fractale (§ 1.2.2) sur de grandes échelles de longueurs.

1.2.1 Préparation

La première étape de fabrication d'un **aérogel** se fait en solution dans un solvant (mélange d'eau et d'éthanol). Le tétraméthoxysilane (TMOS) subit une hydrolyse (équ. 1.4) pour former du $Si - (OH)_4$. Ce composé, instable, polymérise pour donner des agrégats de SiO_2 (équ. 1.5).



Ces agrégats diffusent dans le solvant pour former une structure très ramifiée. Ces processus d'agrégation et de diffusion/agrégation de clusters, conduisent naturellement à des objets auto-similaires. Le pH de la solution intervient néanmoins de façon déterminante dans la valeur effective de la dimension fractale de la structure (voir § 1.2.3).

Le solvant est ensuite évacué par **séchage hypercritique**: on chauffe le solvant à une température et une pression supérieures à la température et à la pression critique, de manière à éviter la formation d'une interface liquide-gaz lors du pompage. Ce séchage en phase homogène permet de garder intact le squelette de silice, alors que les forces de tension

capillaire dues à l'interface liquide-gaz feraient s'écrouler la structure. On obtiendrait alors un **xérogel**.

On réalise des aérogels de densité différente en modifiant la quantité d'éthanol dans le solvant, les réactifs (H_2O et TMOS) étant dans les proportions stoechiométriques. On peut fabriquer des aérogels dont la densité est comprise entre 10 mg.cm^{-3} et 500 mg.cm^{-3} (la densité de la silice étant de $\rho_{SiO_2} = 2200 \text{ mg.cm}^{-3}$, la porosité de ces aérogels varie entre 80% et 99,5%).

La synthèse des aérogels peut se faire à différents pH. L'ajustement du degré d'acidité de la solution aqueuse se fait par addition de HCl ou de NH_4OH . La valeur du pH a une grande incidence sur la structure d'un aérogel (voir § 1.2.3).

Dans ce manuscrit, les aérogels sont référencés comme suit: N102 désigne un aérogel neutre (pH=7) de densité 102 mg.cm^{-3} , B100 un aérogel basique (pH=9) de densité 100 mg.cm^{-3} . L'aérogel basique synthétisé sur une tresse en cuivre (voir § 3.1.4) est noté Cu150.

1.2.2 Structure

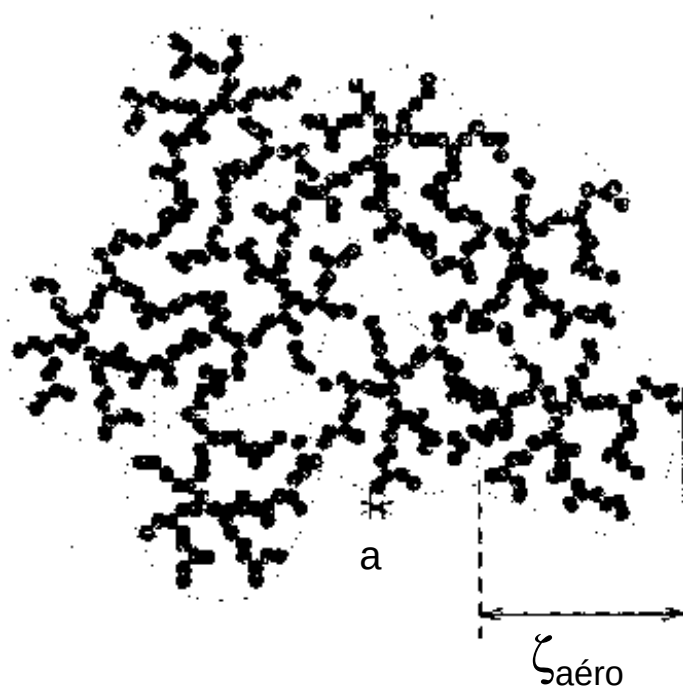


FIG. 1.5 – Représentation schématique des différentes échelles de longueur dans un milieu fractal (d'après [4])

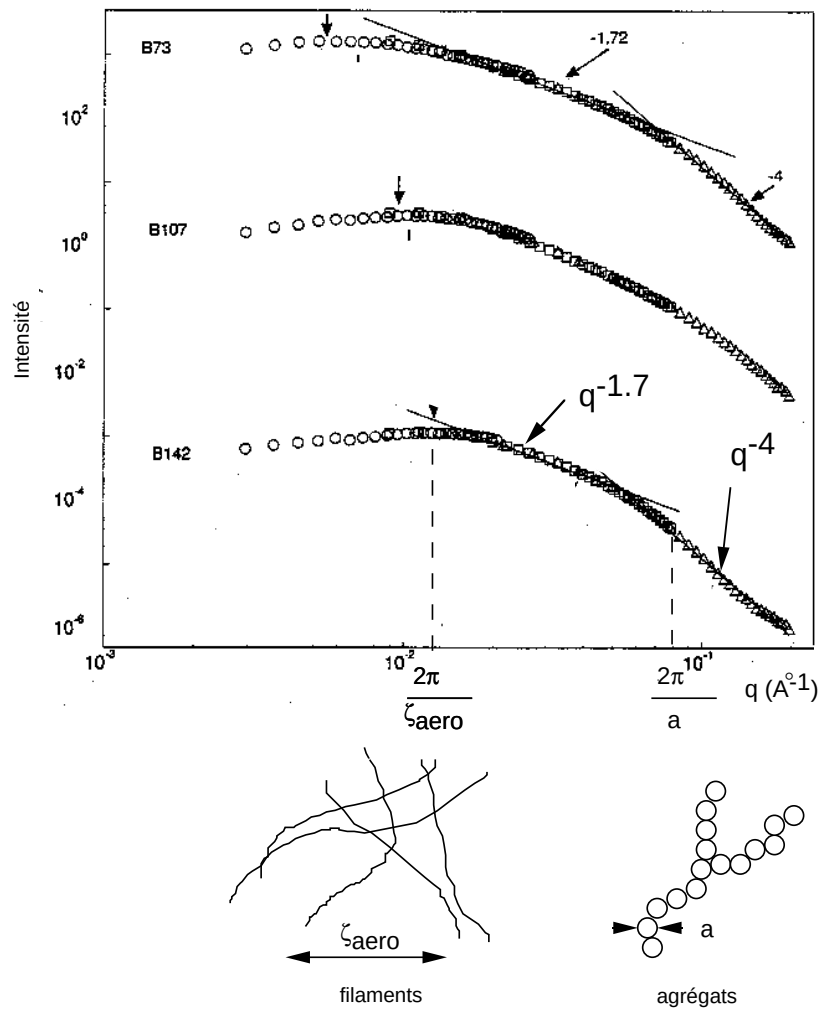


FIG. 1.6 – *Small Angle Neutron Scattering (SANS) sur des aérogels basiques (d'après [4])*

La structure désordonnée d'un aérogel est pour le moins complexe et assez difficile à représenter. Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) permettent cependant de définir deux longueurs caractéristiques: le diamètre des agrégats de silice a et la longueur de corrélation du régime fractal ξ_{aero} . Les figures 1.6 et 1.7 mettent en évidence trois régimes, que nous expliquons un peu plus en détail au paragraphe suivant. Comme nous allons le rappeler, ces observations sont compatibles avec des images dans l'espace direct du type schématisé Fig.1.5 d'après [4].

Le signal de diffusion obtenu avec des neutrons est proportionnel à $|S(\vec{q})|^2$ où $S(\vec{q})$ est le facteur de structure :

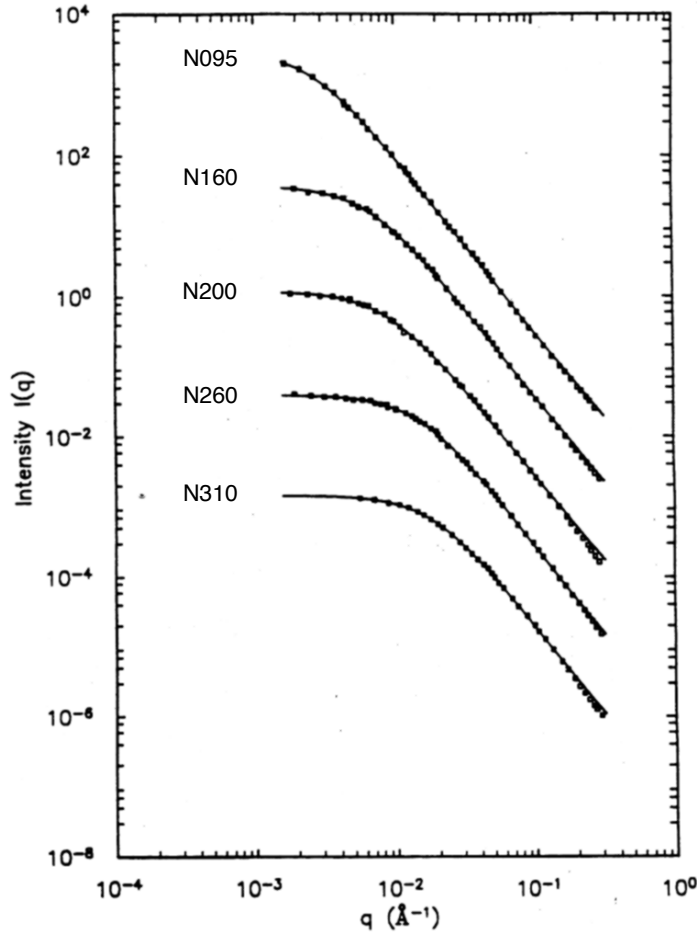


FIG. 1.7 – *Small Angle Neutron Scattering (SANS) sur aérogels neutres (d'après [45])*

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \int_V d^3r \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (1.6)$$

Pour un matériau idéalement poreux, où $\rho(\vec{r}) = 0$ dans les pores et $\rho(\vec{r}) = 1$ dans la matrice solide, on a donc:

$$S(q) = \frac{1}{\sqrt{V}} \int_{matrice} d^3r \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (1.7)$$

On pourra remarquer que le facteur de structure de l'espace vide (sauf en $\vec{q} = \vec{0}$) est identique à celui de la matrice solide (Théorème de Babinet). De ce point de vue, si la matrice est "autosimilaire", l'espace vide l'est donc également.

On remarquera également que :

$$|S(\vec{q})|^2 = \phi \int d^3r P(r) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) \quad [\text{en } m^3] \quad (1.8)$$

où ϕ est la fraction volumique de la matrice et $P(\vec{r}) = P(r)$ est la probabilité que si $\vec{R}$ est dans la matrice, $\vec{R} + \vec{r}$ le soit aussi.

Les trois régimes mentionnés ci-dessus, visibles dans la figure 1.6, correspondent aux limites suivantes :

- (1) Pour r grand devant toute longueur caractéristique présente dans $P(r)$ (ξ_{aero} est la plus grande de ces longueurs), $P(r)$ tend vers ϕ . Cette composante continue ne contribue pas à $|S(q)|^2$ pour $\vec{q} \neq \vec{0}$. Pour des q petits devant $1/\xi_{aero}$, le facteur de structure est indépendant de q : $|S(q)|^2 = \phi \int d^3r (P(r) - \phi)$ [en m^3].
- (2) Si $1/q$ est une longueur pour laquelle on peut considérer que $P(r)$ a une décroissance en loi de puissance de r (régime autosimilaire) $P(r) \propto r^{d_f-d}$, on attend $|S(q)|^2 \propto q^{-d_f}$. A titre d'illustration, une matrice constituée de cylindres très longs de diamètre D conduit à $P(r) = \frac{2\pi D^2/4}{4\pi r^2}$ soit $d - d_f = 2, d_f = 1$. De même des plans d'épaisseur h très étendus, conduisent à $P(r) = \frac{2\pi r h}{4\pi r^2}$ soit $d - d_f = 1, d_f = 2$. Une structure avec $P(r) \propto r^{d_f-d}$, avec d_f non entier est naturellement considérée comme fractale, de dimension d_f .
- (3) Lorsque $1/q$ est une longueur petite devant les plus petits objets qui constituent la matrice, l'intensité décroît en q^{-4} (loi de Porod). On peut retrouver facilement ce comportement en considérant que ce régime des courtes longueurs d'ondes est celui de l'optique géométrique. L'intensité y est réfléchiée par la surface, et est donc donnée par la surface spécifique $\frac{S}{V}$. Pour avoir un résultat dimensionnellement correct il est alors indispensable d'avoir un facteur q^{-4} : $|S(q)|^2 \propto \frac{1}{q^4} \frac{S}{V}$ [en m^3].

Pour illustrer les trois points précédents, nous représentons fig. 1.8, une réalisation de $P(r)$ correspondant à ce qui est attendu pour les aérogels. La particularité des aérogels par rapport aux autres matériaux poreux est finalement l'existence d'un large domaine de longueurs (entre a et ξ_{aero}), pour lesquelles l'architecture du matériau présente des corrélations de structure. Dans ce domaine, $P(r)$ décroît progressivement de 1 à $\phi \ll 1$. Entre ces échelles de longueurs, il n'apparaît aucune longueur caractéristique. Il est

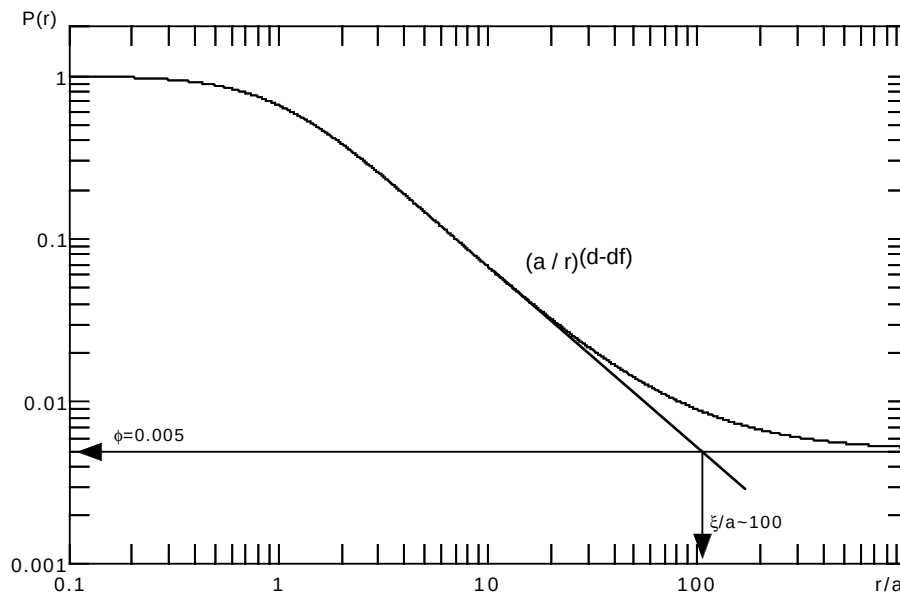


FIG. 1.8 – Fonction de corrélation $P(r)$ pour un aérogel: $P(r) = \phi + \left(\frac{a^2}{a^2 + r^2}\right)^{\frac{d-d_f}{2}}$ avec $\phi = 0.005$ (99.5% de vide), $d = 3$, $d_f = 1.8$. $P(r)$ devient de l'ordre de ϕ pour $r \simeq \xi$ avec $\phi = \left(\frac{a}{\xi}\right)^{d-d_f}$

notamment impossible de définir une taille de pores. L'image de fractals de taille ξ_{aero} , constitués de briques de taille a est plus adaptée. Une représentation approximative consiste néanmoins à parler de distribution de tailles de pores dont les dimensions varient de a à ξ_{aero} .

Les courbes de diffusion de neutrons aux petits angles (voir fig.1.7) montrent par ailleurs que des aérogels synthétisés à un même pH sont constitués d'agrégats élémentaires de même diamètre a et ayant la même dimension fractale d_f . Seule la limite (aux grandes longueurs) ξ_{aero} du régime fractal dépend de la densité de l'échantillon. On s'attend de fait à ce que ϕ soit proportionnel à $\left(\frac{a}{\xi_{aero}}\right)^{d-d_f}$, voir fig.1.8. Plus l'aérogel est léger, plus ξ_{aero} est grand (à d_f donnée). Aux longueurs comprises entre a et ξ_{aero} , les aérogels de densités différentes sont semblables.

1.2.3 Influence du pH

La comparaison entre la figure 1.7 et la figure 1.6 montre clairement que le pH a une grande incidence sur la structure d'un aérogel. Deux aérogels de même densité mais de pH différent (par exemple le B107 et le N95) n'ont ni le même domaine fractal (a et ξ_{aero}), ni la même dimension fractale (d_f).

En effet, la réaction de condensation (équ. 1.5) est fortement catalysée en milieu basique. En conséquence, les mécanismes d'aggrégation sont différents suivant le pH. En milieu neutre, l'hydrolyse se fait préférentiellement sur les monomères ou sur les espèces peu hydrolysées, qui vont ensuite condenser avec les agrégats de plus grande taille. La structure qui en résulte est de type "polymérique". En catalyse basique, l'hydrolyse se fait en priorité sur des espèces déjà condensées ou sur les monomères hydrolysés, ce qui conduit à la formation de particules denses de silice qui peuvent grossir avant de s'aggréger pour former le gel [4].

Le processus de formation de ces aérogels correspond suivant le pH à 2 régimes d'aggrégation de "clusters" (Cluster Cluster Agrégation CCA) [45]. En milieu neutre, le CCA conduit à une structure fractale de dimension $d_f = 2.4$, alors qu'en milieu basique, comme le nombre de particules est plus petit, il conduit à une structure de dimension $d_f = 1.7$ [21].

Pour résumer, il y a deux longueurs caractéristiques d'un aérogel: a , rayon typique des particules de silice, et ξ_{aero} , longueur de corrélation (dimension des amas fractals). Dans les meilleurs cas: $a = 2$ nm, $\xi_{aero} = 200$ nm pour des échantillons neutres, et $a = 10$ nm, $\xi_{aero} = 100$ nm pour des échantillons basiques. On notera que ces valeurs sont bien compatibles avec $\phi = (\frac{a}{\xi_{aero}})^{d-d_f}$ pour $\phi = 5\%$ et $d_f = 2.4(neutres), 1.7(basiques)$

Les expériences, que nous avons réalisées à la transition superfluide, montrent que la densité superfluide de l'hélium confiné dans un aérogel dépend fortement du pH de celui-ci (voir chapitre 4).

1.2.4 Particularité du désordre créé par un aérogel

Le paragraphe 1.2.2 montre que la fonction de corrélation densité-densité décroît moins vite avec la distance dans un aérogel que dans un milieu non fractal ($d_f = 0$). Ce qu'on exprimera dans la suite en disant que le désordre a des corrélations de longue portée (ξ_{aero}).

A titre de comparaison, l'intensité diffusée par le Vycor (Fig. 1.9) présente un pic à $q = 2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ correspondant à la diffusion par des pores de taille caractéristique 27nm. De part et d'autre de ce pic d'intensité, on observe un régime de Porod en q^{-4} (pour $q > 2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$) et un régime de bruit blanc (pour $q < 1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$). Le désordre créé par le Vycor est donc dû à une distribution aléatoire de pores de tailles 27 nm. Contrairement à celui créé par un aérogel, il n'est pas corrélé à grande distance.

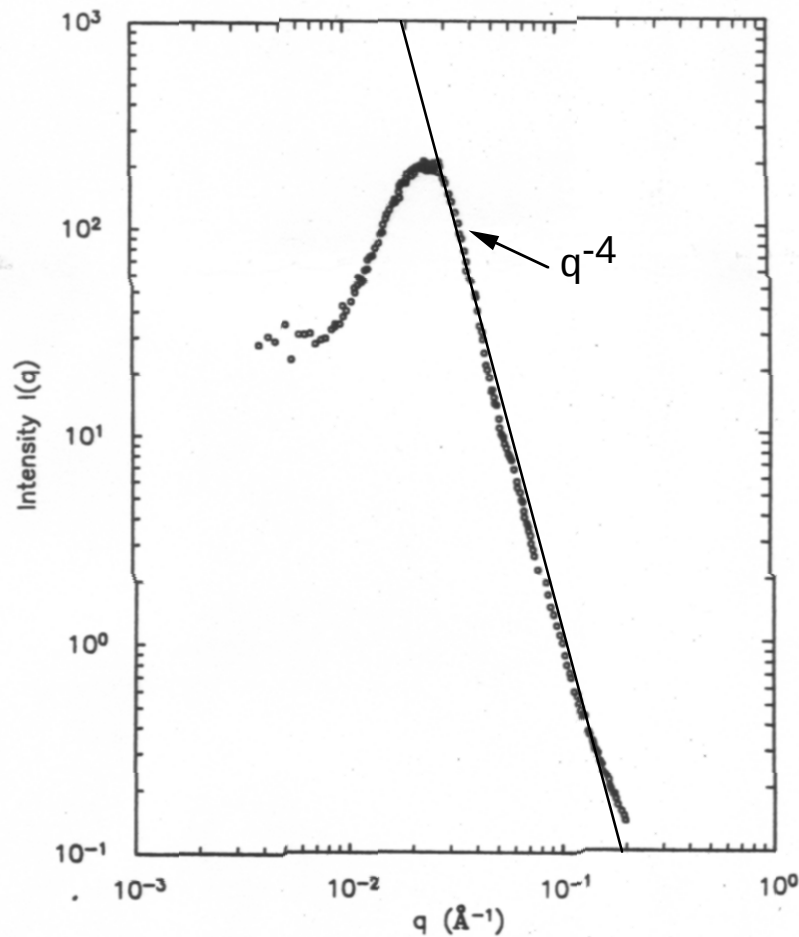


FIG. 1.9 – SANS sur le vycor d'après [47]

1.3 *L'influence du désordre sur les phénomènes critiques*

Harris [16] a établi un critère théorique permettant de prédire un changement de classe d'universalité d'un phénomène critique en milieu désordonné. Ce critère, valable uniquement pour des désordres non corrélés, a été ensuite généralisé par Weinrib et Halperin [46] pour des désordres corrélés à grande distance.

Ces critères permettent d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus à la transition superfluide de l'hélium dans les différents milieux poreux.

1.3.1 *Critère de Harris*

L'approche développée par Harris [16], dans le contexte du magnétisme, consiste à supposer que la perturbation créée par le milieu désordonné $\delta\rho$ se traduit par une variation

locale δT_c de la température critique T_c . δT_c est donc une fonction aléatoire de la position $\vec{r}$: $\delta T_c(\vec{r})$. Le phénomène critique étant corrélé sur une longueur $\xi \propto t^{-\nu}$, on considère la température critique moyenne $\bar{T}_c(\vec{r})$ sur un volume de corrélation ξ^d (d=3), centré sur $\vec{r}$:

$$\bar{T}_c(\vec{r}) = \frac{1}{\xi^d} \int_{\xi^d} d^d R \delta T_c(\vec{r} + \vec{R}) \quad (1.9)$$

Sur le volume total V de l'échantillon (Fig. 1.10), il apparait donc une distribution de $\bar{T}_c(\vec{r})$, caractérisée par une valeur moyenne $\langle T_c \rangle$ (que nous prendrons nulle pour simplifier $\langle \Delta T_c \rangle_V = 0$) et une dispersion $(\Delta T_c)^2$.

$$(\Delta T_c)^2 = \langle \bar{T}_c^2 \rangle_V = \left\langle \frac{1}{\xi^{2d}} \left(\int_{\xi^d} d^d R \int_{\xi^d} d^d R' \delta T_c(\vec{r} + \vec{R}) \delta T_c(\vec{r} + \vec{R}') \right) \right\rangle_V \quad (1.10)$$

$$(\Delta T_c)^2 = \frac{1}{\xi^d} \int_{\xi^d} d^d R \langle \delta T_c(\vec{r}) \delta T_c(\vec{r} + \vec{R}) \rangle_V \quad (1.11)$$

Quand la température T tend vers la température critique moyenne $\langle T_c \rangle$ (c'est à dire $t = \frac{T - \langle T_c \rangle}{\langle T_c \rangle} \rightarrow 0$), la longueur de corrélation ξ diverge comme $t^{-\nu}$. Les volumes de corrélation ξ^d devenant de plus en plus grands, la dispersion ΔT_c des températures critiques moyennes $\bar{T}_c$ tend vers zéro.

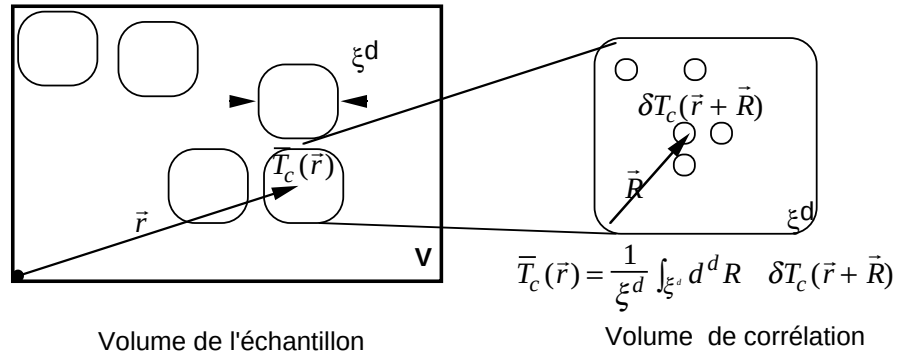


FIG. 1.10 – Définition des $\bar{T}_c$ dans un milieu désordonné

Le critère de stabilité est alors le suivant:

- si la dispersion tend vers zéro plus vite que l'écart entre la température T et la température critique moyenne $\langle T_c \rangle_V$, l'effet du désordre sur le phénomène critique n'est pas pertinent et les exposants critiques ne sont pas modifiés.

- dans le cas contraire, la largeur de la distribution ΔT_c devenant infiniment grande par rapport à la différence $T - \langle T_c \rangle$, le désordre va piéger les fluctuations du paramètre d'ordre. Deux cas peuvent alors se présenter: soit le système devient hétérogène près de T_c (on observe alors un élargissement de la transition), soit l'exposant ν est changé de façon à conserver $\Delta T_c \leq (T - \langle T_c \rangle)$.

Comme la variance ΔT_c s'exprime en fonction des corrélations $\langle \delta T_c(\vec{r}) \delta T_c(\vec{r} + \vec{R}) \rangle_V$, la stabilité d'un phénomène critique en milieu aléatoire dépend de la portée de ces corrélations.

1.3.2 Cas d'un désordre non corrélé

Si les corrélations de densité $\langle \delta \rho(r) \delta \rho(r + R) \rangle$ décroissent "rapidement" avec la distance R , le désordre est dit non corrélé ou corrélé à courte portée. Quantitativement, ceci signifie que l'intégrale $\int_{\xi^d} d^d R \langle \delta T_c(\vec{r}) \delta T_c(\vec{r} + \vec{R}) \rangle_V$ reste finie, quand ξ devient grand. On a alors $\Delta T_c \propto \frac{1}{\xi^{d/2}}$. Comme $\xi \propto t^{-\nu}$, la largeur de la distribution s'annule à l'approche de la température critique en suivant une loi de puissance en $\Delta T_c \propto t^{d\nu/2}$. En comparant cette largeur à l'écart en température t , on trouve le critère de Harris pour un désordre non corrélé :

$$\text{si } \alpha = (2 - d\nu) < 0, \text{ le désordre ne modifie pas les exposants critiques} \quad (1.12)$$

$$\text{si } \alpha = (2 - d\nu) > 0, \text{ le désordre peut modifier les exposants critiques} \quad (1.13)$$

On interprète ainsi les résultats obtenus sur l'hélium superfluide dans le Vycor et l'orporeux, milieux présentant un désordre à courte portée. Comme l'exposant critique α de l'hélium libre est négatif ($\alpha = -0.01$), les exposants de l'hélium dans ces poreux sont identiques à ceux de l'hélium libre, conformément au critère 1.12.

1.3.3 Cas d'un désordre corrélé à grande distance

Weinrib et Halperin ont généralisé le critère de Harris aux systèmes désordonnés corrélés à grande distance, c'est à dire pour lesquels $\langle \delta \rho(r) \delta \rho(r + R) \rangle \propto R^{-(d-d_f)}$, pour R grand, avec $0 < d_f < d$.

Dans ce cas, l'intégrale $\int_{\xi^d} d^d R \langle \delta T_c(\vec{r}) \delta T_c(\vec{r} + \vec{R}) \rangle_V$ diverge quand ξ devient très grand.

$$\int_{\xi^d} d^d R \langle \delta T_c(\vec{r}) \delta T_c(\vec{r} + \vec{R}) \rangle_V = \int_{\xi^d} d^d R \frac{1}{R^{d-d_f}} \propto \xi^{d_f} \quad (1.14)$$

En conséquence la variance $\Delta T_c \propto \frac{1}{\xi^{(d-d_f)/2}}$ et tend vers zéro avec un exposant plus petit, $(d - d_f)/2$, que dans le cas précédent. Comme $\xi \propto t^{-\nu}$, la largeur de la distribution s'annule à l'approche de la température critique en suivant une loi de puissance en $\Delta T_c \propto t^{(d-d_f)\nu/2}$. En comparant cette largeur à l'écart à la température critique t , on trouve le critère établi par Weinrib et Halperin pour un désordre corrélé à grandes distances:

$$\text{si } (2 - (d - d_f)\nu) < 0, \text{ le désordre ne modifie pas les exposants critiques} \quad (1.15)$$

$$\text{si } (2 - (d - d_f)\nu) > 0, \text{ le désordre peut modifier les exposants critiques} \quad (1.16)$$

Les aérogels, présentant une structure de dimension fractale $d_f = 1.8$ (aérogel basique) $d_f = 2.4$ (aérogel neutre), créent un désordre corrélé à grande distance. Comme $d=3$, et $\nu = 0.67$ on trouve que $(2 - (d - d_f)\nu) > 0$. D'après le critère 1.16, les exposants critiques de l'hélium dans les aérogels peuvent être différents de ceux de l'hélium libre. Il est à souligner que ce résultat suppose l'existence de corrélations à grande distance dans la géométrie de l'espace occupé par l'hélium. Nous avons vu au § 1.2.2 que c'est le cas, bien que l'aérogel, plutôt que le vide, soit 'fractal'.

1.3.4 Les inconsistances avec l'expérience

Le critère de Harris appliqué à un désordre non corrélé permet donc d'expliquer la valeur de l'exposant ζ de l'hélium superfluide dans le vycor. La prise en compte de la longue portée des corrélations dans les aérogels permet également d'expliquer les changements de ζ . Cependant certains faits expérimentaux restent inexpliqués:

- Les mesures de chaleur spécifique [48] et de coefficient de dilatation thermique [22] ont conduit à des valeurs pour l'exposant critique α de l'hélium confiné dans un aérogel différentes de celui de l'hélium libre, confirmant ainsi le changement de classe d'universalité. Cependant, contrairement aux exposants de l'hélium libre, les exposants critiques de l'hélium confiné ne vérifient pas la relation de scaling (Equ. 1.3).

- Par ailleurs, d’après le critère 1.16 tant que $(2 - (d - d_f)\nu) > 0$, le désordre est pertinent. En présence de désordre, l’exposant ν devrait être égal à $\nu_{impur} = \frac{2}{d-d_f}$. Or en admettant, qu’en présence de désordre, l’exposant de la densité superfluide ζ est égal à celui de la longueur de corrélation ν , on devrait trouver pour l’hélium confiné dans un aérogel neutre (resp. basique) $\zeta_{impur} = 3.3$ (resp. $\zeta_{impur} = 1.5$). Ce n’est pas le cas (on a typiquement ζ_{aero} de l’ordre 0.7/0.8).

1.4 La transition liquide-gaz dans les aérogels

1.4.1 La classe d’universalité 3D-Ising

La courbe de vaporisation du diagramme de phase (Fig. 1.1) marque les conditions (Température, Pression) sous lesquelles deux phases de l’hélium, la phase gazeuse de densité ρ_g et la phase liquide de densité ρ_l sont en équilibre thermodynamique. Au delà du point critique, l’hélium ne peut se trouver que sous une seule phase. Au voisinage du point critique où la densité est ρ_c , on observe l’apparition d’une opalescence, mettant en évidence des fluctuations de densité à des échelles de longueur de l’ordre du μm , grandes devant les distances inter-atomiques. Près du point critique, la transition liquide-gaz est un phénomène critique ayant comme **paramètre d’ordre** $\rho - \rho_c$. Cette transition appartient à la classe d’universalité **3D-Ising**, correspondant à des systèmes volumiques ayant un paramètre d’ordre scalaire.

Les mesures réalisées sur l’hélium montrent que la différence entre la densité du liquide et celle du gaz s’annule à la température critique T_c en suivant une loi de puissance (équ.1.17) avec un exposant β égal à $\beta_{He} = 0.3554 \pm 0.0028$ [20], en bon accord avec la théorie $\beta_{theo} = 0.325 \pm 0.0015$ [23].

$$\rho_l - \rho_g \propto \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^\beta \quad (1.17)$$

On remarquera que (pour l’hélium libre) l’écart entre la valeur mesurée de l’exposant β et la valeur théorique est beaucoup important que pour l’exposant ζ associé à la transition superfluide. Cette différence est due à l’action du champ de pesanteur, qui crée un gradient de densité dans l’hélium. Dans le cas de la transition liquide-gaz, le paramètre d’ordre est donc directement couplé à ce champ extérieur, ce qui n’est pas le cas de la fonction d’onde

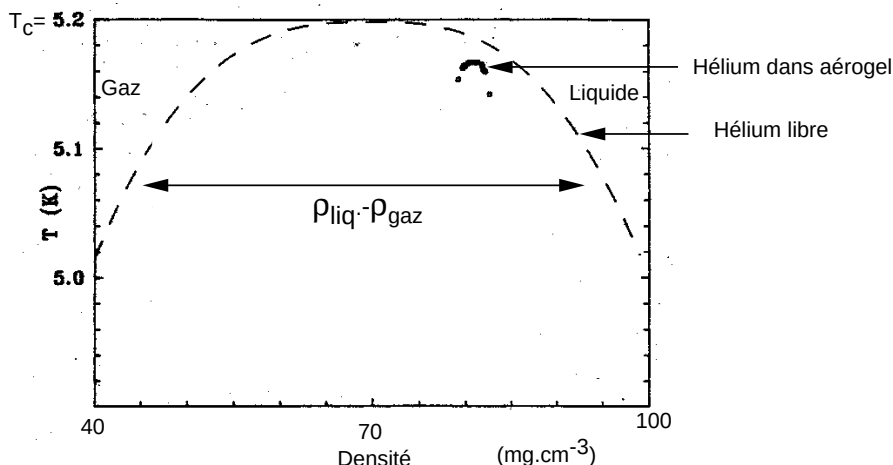


FIG. 1.11 – Courbes de coexistence liquide-gaz de l'hélium libre et de l'hélium confiné dans un aérogel (d'après [50])

Ψ à la transition superfluide. Ce point illustre d'ailleurs combien la transition superfluide est un système modèle exceptionnel pour étudier un phénomène critique.

1.4.2 Influence de l'aérogel sur la transition liquide-gaz

La silice, qui constitue l'aérogel, attire les atomes d'hélium via les forces de Van der Waals. En conséquence la densité de l'hélium se trouve plus élevée près des brins de silice qu'au milieu des pores. L'aérogel agit donc comme un champ aléatoire, qui favorise la phase dense (le liquide) au détriment de la phase gazeuse. A la différence de la transition superfluide, le paramètre d'ordre est donc directement couplé au désordre créé par l'aérogel.

On peut ainsi considérer ce système (aérogel+hélium) comme une réalisation expérimentale du Modèle d'Ising en Champ Aléatoire (R.F.I.M). Cette situation est différente de celle de l'ordre superfluide à deux titres: dans le cas de la superfluidité (i) $n=2$, (ii) le désordre ne brise pas la symétrie du problème (changement global de la phase de Ψ); dans le cas liquide-gaz (i) $n=1$, (ii) le désordre brise la symétrie en favorisant une des deux phases.

En suivant une démarche analogue à Harris (et Weinrib, Halperin), nous pouvons établir un critère de stabilité de ce phénomène critique en présence de désordre. Cet argument sans doute simpliste permet de retrouver certains résultats obtenus par des arguments plus élaborés du groupe de renormalisation.

On compare les fluctuations de champ magnétique ΔH dues au milieu désordonné à l'échelle de champ $H \sim m^\delta$ qui mesure la rigidité du paramètre d'ordre du système pur.

Si la dispersion du champ aléatoire moyenné sur des volumes de corrélation devient, à T_c infiniment plus petite que m^δ , le désordre ne fait pas changer de classe d'universalité le phénomène critique. L'expression de ΔH analogue à l'équation 1.11 est:

$$(\Delta H)^2 = \frac{1}{\xi^d} \int_{\xi^d} d^d R \langle \delta H(\vec{r}) \delta H(\vec{r} + \vec{R}) \rangle_V \quad (1.18)$$

On suppose que le champ aléatoire est corrélé (Equ. 1.19), le cas non corrélé se déduisant immédiatement en appliquant $d_f = 0$.

$$\langle \delta H(r) \delta H(r + R) \rangle \propto R^{-(d-d_f)} \quad (1.19)$$

A l'approche du point critique (quand t tend vers 0), la variance des champs aléatoires s'annule comme $(\Delta H) \propto \xi^{-(d-d_f)/2} \propto t^{(d-d_f)\nu/2}$. Cette dispersion doit être comparée à $m^\delta \propto t^{\beta\delta}$. La stabilité du phénomène critique est garantie si et seulement si :

$$m^\delta \gg (\Delta H) \iff t^{\beta\delta} \gg t^{(d-d_f)\nu/2} \quad (1.20)$$

On a par ailleurs [42]:

$$\beta = \nu(d - 2 + \eta)/2 ; \quad \delta = \frac{d + 2 - \eta}{d - 2 + \eta} \quad (1.21)$$

Si on admet que les relations de scaling 1.21 sont toujours valables en milieu désordonné, le critère de stabilité s'écrit :

$$\beta\delta < \frac{(d - d_f)\nu}{2} \iff 2 < \eta - d_f \quad (1.22)$$

Or comme $\eta \ll 1$ pour un système pur, on déduit de l'inégalité 1.22, que **la classe d'universalité Ising-3D n'est pas stable en présence de désordre, et ce quelle soit la portée des corrélations**. On s'attend donc à ce que l'exposant critique β de l'hélium confiné dans un aérogel soit différent de celui de l'hélium libre.

Il semble couramment admis [27] que les exposants en présence de désordre non corrélé sont universels, mais distincts de ceux du système pur. Il semble également que la présence de corrélations puisse engendrer des exposants non universels [30]. Il est à souligner que ces conclusions sont trouvées par des méthodes de renormalisation dans la limite de désordre 'faible'. Pour une amplitude finie du désordre, rien ne garantit l'existence d'une coexistence

de phases le long d'une ligne se terminant par un point critique. Deux caractéristiques du système impur nous semblent essentielles:

- Le désordre, gelé dans l'espace, engendre les fluctuations dominantes du paramètre d'ordre. On s'attend naïvement à avoir des fluctuations 'statiques'.
- La dynamique d'une interface entre deux phases du problème peut avoir une dynamique extrêmement ralentie. Ceci peut conduire au moins théoriquement à des phénomènes semblables à ceux trouvés dans les verres (Voir par exemple [5],[31]).

1.4.3 Résultats antérieurs

Les études sur la séparation de phases fluides, en conditions critiques et en milieux poreux est un domaine assez vaste où l'on distingue principalement les systèmes binaires près du point de démixtion (par exemple système eau-lutidine [10]), ainsi que les systèmes liquide/gaz, essentiellement l'hélium pour ce qui nous intéresse.

Au début de cette thèse, deux études expérimentales sur la transition liquide-gaz dans les aérogels avaient été publiées : l'une portait sur des mesures de chaleur spécifique et d'isothermes d'adsorption de l'hélium confiné [50], l'autre sur la diffusion de la lumière de l'azote confiné [51].

Wong et Chan ont observé (fig. 1.12) que la chaleur spécifique de l'hélium confiné dans les aérogels présente un pic à une température inférieure à la température de condensation de l'hélium libre. D'après eux, ces courbes mettent en évidence une transition de phase du premier ordre. En reportant la position du pic de chaleur spécifique dans un diagramme densité-température, on peut constater que l'aérogel modifie fortement la "courbe de coexistence" de l'hélium (fig. 1.11): la différence de densité entre la phase dense et la phase légère est 14 fois plus petite que la différence de densité entre le liquide et le gaz. **Le point critique est décalé** en température (de 31 mK) et en densité. Par contre **l'exposant critique β** semble être marginalement différent de celui de l'hélium libre: $\beta_{aero} = 0.28 \pm 0.05$ à comparer à $\beta_{He} = 0.35$.

Pour conforter leurs conclusions sur l'existence d'une transition de phase, les mêmes chercheurs ont réalisé des isothermes d'adsorption. Ils ont ainsi pu observer une variation brutale de la densité de l'hélium confiné dans l'aérogel (voir fig. 1.13), qu'ils ont interprétée comme étant **un palier de condensation**. Enfin il est rapporté pour ces deux expériences

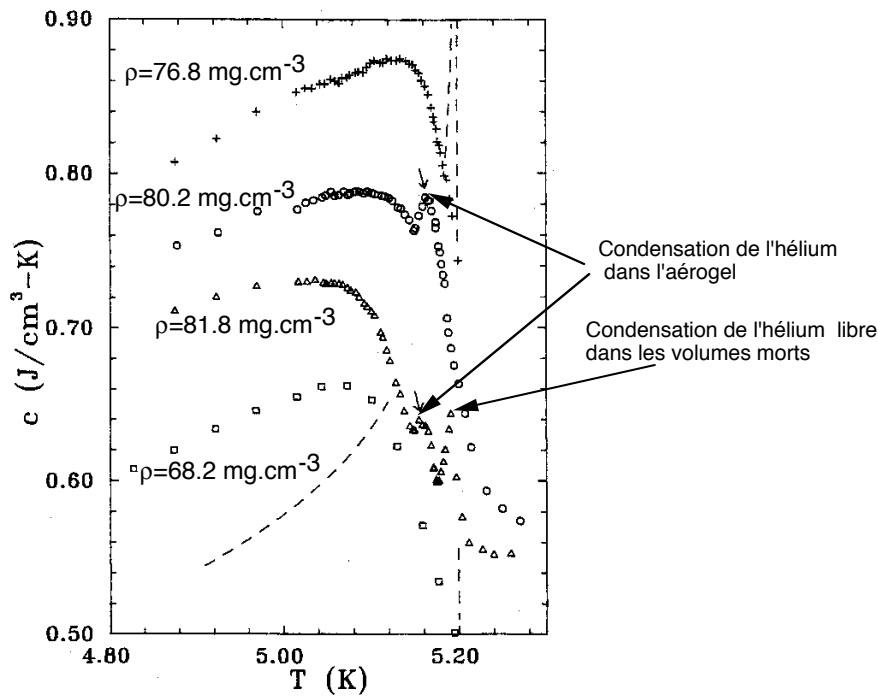


FIG. 1.12 – Chaleur spécifique de l'hélium dans un aérogel d'après [50]

(mesures de chaleur spécifique et isothermes) **qu'aucun hystérésis** n'a été observé.

Les mesures de transmission de la lumière à travers un aérogel rempli d'azote ont abouti aux mêmes conclusions: (i) l'apparition d'une opalescence quand on abaisse la température à densité fixe met en évidence une séparation de phases liquide-gaz; (ii) la courbe de coexistence de l'azote confiné est plus étroite que celle de l'azote libre; (iii) le point critique se trouve décalé en température et en densité; (iv) l'exposant β ne semble pas modifié par rapport au cas pur ($\beta = 0.35 \pm 0.05$).

Par ailleurs, les mesures de corrélation temporelle de l'intensité diffusée à 90° montrent que les fluctuations de densité diminuent de manière algébrique en fonction du temps, ce qui traduit des propriétés dynamiques spécifiques.

1.5 Objet de cette Thèse

Pour étudier l'influence de l'aérogel sur la transition liquide-gaz, nous avons fabriqué une micro-balance, permettant de mesurer avec une très bonne résolution la densité de l'hélium confiné dans un aérogel. La réalisation d'isothermes d'adsorption semblables à celles présentées ci-dessus, devait nous permettre d'obtenir avec une très bonne précision la

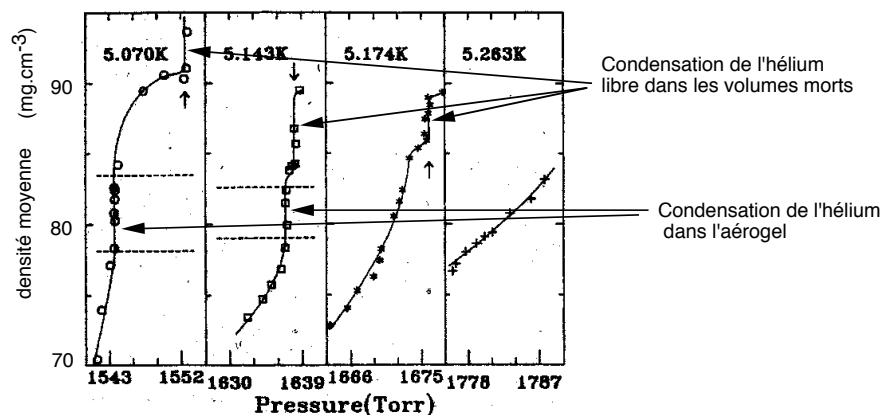


FIG. 1.13 – Isotherme d'adsorption de l'hélium dans aérogel

courbe de coexistence "liquide-gaz" pour l'hélium dans un aérogel. L'objectif était d'ajuster un exposant critique β avec une incertitude de l'ordre ± 0.01 , dans le but de savoir si le désordre créé par l'aérogel fait changer de classe d'universalité la transition liquide-gaz.

Les mesures, que nous avons réalisées avec notre pendule, se sont avérées être en contradiction avec les résultats présentés ci-dessus. Notre interprétation sur l'influence de l'aérogel sur la transition liquide-gaz décrite au chapitre 3 est donc complètement différente.

MESURE DE LA DENSITÉ

La mesure de la densité de l'hélium confiné dans un aérogel est réalisée par une méthode originale : on mesure la fréquence propre d'un pendule, constitué d'un échantillon d'aérogel, suspendu par deux fils, qui oscille dans une cellule remplie d'hélium. Ce chapitre a pour objet l'étude du fonctionnement et la présentation des performances du dispositif que nous avons mis au point [11].

2.1 *Pourquoi un pendule?*

Le dispositif expérimental utilisé par Chan et al [50] pour réaliser des isothermes d'adsorption de l'hélium confiné dans un aérogel consiste à placer un aérogel dans une cellule, qui épouse parfaitement la forme de l'échantillon. En faisant entrer ou sortir des quantités calibrées d'hélium dans la cellule, on peut déterminer la densité de l'hélium dans l'aérogel (après avoir évalué le volume de la cellule). Cette méthode, relativement commode, présente cependant deux inconvénients majeurs:

- Comme l'échantillon d'aérogel ne remplit pas totalement le volume de la cellule, une partie de l'hélium introduit n'est pas confinée dans l'aérogel; elle se comporte comme de l'hélium libre occupant une fraction du volume de la cellule. L'évaluation de ces volumes "morts" est assez difficile à réaliser. La détermination de la densité de l'hélium confiné dans l'aérogel (qui est différente de la densité moyenne de l'hélium présent dans la cellule) est donc d'autant plus imprécise que ces volumes morts représentent une fraction significative du volume de la cellule.
- Pour minimiser ces volumes morts, il est nécessaire d'ajuster très précisément la cellule sur l'échantillon. Or, une cellule trop petite exerce des contraintes mécaniques

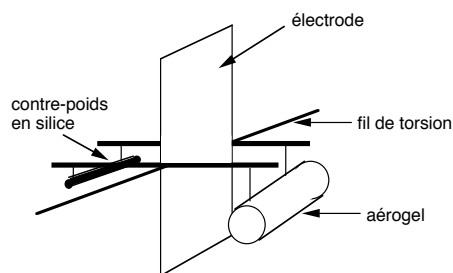


FIG. 2.1 – *micro-balance à fil de torsion*

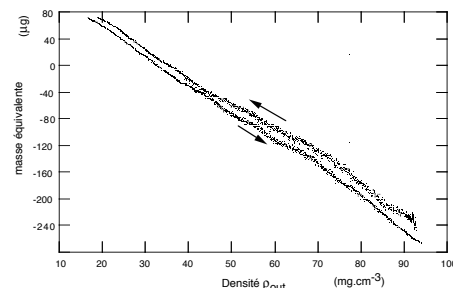


FIG. 2.2 –

sur l'aérogel en le comprimant. Les conséquences de ces déformations sur la condensation de l'hélium sont très difficiles à évaluer.

Pour ces deux raisons, nous avons souhaité mesurer "directement" la densité de l'hélium confiné dans un aérogel en construisant une micro-balance. A la fin de cette thèse, nous avons cependant réalisé des isothermes avec un dispositif analogue à celui décrit ci-dessus (voir § 3.3.2), pour vérifier si nos résultats dépendaient de la manière dont on mesure la densité.

2.1.1 *Notre première micro-balance*

La réalisation d'une micro-balance pouvant mesurer 500 mg à 50 μ g près (soit une précision relative de 10^{-4}) semblait un objectif raisonnable. A titre de comparaison, une balance de précision utilisée en chimie a une précision de 100 μ g pour une dynamique supérieure à 10 g. La contrainte la plus difficile à remplir est de s'assurer que la reproductibilité des mesures soit du même ordre de grandeur que la résolution. Les dispositifs comportant des contacts mécaniques mobiles présentent généralement des phénomènes d'hystérésis dus aux frottements solides. Par ailleurs un cryostat constitue un environnement défavorable pour monter une balance. En effet, pour limiter les vibrations mécaniques, celui-ci est monté sur amortisseurs. Il est alors difficile d'assurer que la position du cryostat par rapport à la verticale ne change pas après avoir rempli les réservoirs d'azote ou d'hélium. Sur plusieurs jours, l'angle par rapport à la verticale peut varier de $\frac{1}{100}$ rad.

Au début de ma thèse, nous avons réalisé une micro-balance (voir fig. 2.1) en mesurant l'inclinaison d'une électrode provoquée par une différence de densité entre l'hélium confiné dans l'aérogel et l'hélium libre. Les premiers essais à vide ont montré que les variations de

densité de l'hélium libre entraîne une erreur de la pesée de l'ordre de $10 \mu g$. Cette erreur systématique, due à la poussée d'Archimède, est facile à corriger en mesurant la densité de l'hélium libre. Par contre on constate que pour une densité donnée, la mesure n'est pas reproductible à mieux que $20 \mu g$. Les origines de ce défaut sont très difficiles à contrôler. Nous avons donc abandonné ce premier dispositif au profit du pendule décrit ci-dessous.

2.1.2 Mesure de la densité à l'aide d'un pendule

Pour déterminer la densité de l'hélium confiné dans un aérogel, nous mesurons la fréquence propre d'un pendule, constitué d'un échantillon d'aérogel, suspendu par deux fils, qui oscille dans une cellule remplie d'hélium (Fig. 2.3). L'hélium confiné dans l'aérogel, bloqué par viscosité, est entraîné par le matériau poreux. Du fait de la présence de l'hélium à l'extérieur de l'aérogel, la période d'oscillation du pendule dépend de la masse d'hélium confiné. En mesurant la fréquence de ce pendule excité à résonance, on détermine la densité de l'hélium confiné (voir paragraphe 2.2).

Nous avons ainsi étudié la condensation de l'hélium dans un aérogel près du point critique liquide-gaz. Ces mesures sont l'objet du chapitre 3.

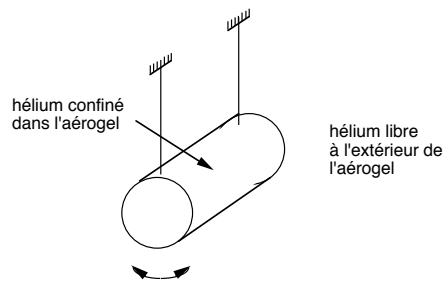


FIG. 2.3 –

Ce dispositif permet aussi d'étudier la transition superfluide. En effet la présence d'hélium superfluide à l'extérieur et à l'intérieur de l'aérogel entraîne un découplage d'une partie de l'hélium et donc une diminution de l'inertie du pendule. La mesure de la fréquence de résonance permet alors de déterminer la fraction superfluide de l'hélium confiné. Ces mesures sont présentées au chapitre 4.

2.2 Etude mécanique du pendule

2.2.1 Hypothèses

L'étude du mouvement oscillant d'un milieu poreux dans un fluide est un problème relativement complexe. Pour établir l'expression de la fréquence de résonance de notre pendule en fonction de la densité de l'hélium confiné, nous avons dû faire des hypothèses : elles concernent la modélisation du pendule, de l'hélium confiné dans l'aérogel et de l'écoulement hydrodynamique de l'hélium à l'extérieur de l'aérogel.

Le pendule, constitué d'un échantillon d'aérogel suspendu par deux fils, présente cinq degrés de liberté. Par souci de simplicité, nous l'avons modélisé comme un pendule rigide de longueur l , n'ayant qu'un seul degré de liberté θ . Cette hypothèse est justifiée à l'annexe A. De plus, compte tenu de la faible amplitude des oscillations ($\theta_{max} \sim 1/20$), l'équation différentielle du mouvement du pendule est linéarisée en supposant que $\sin(\theta) \approx \theta$.

L'aérogel est un matériau extrêmement poreux, présentant une structure très ouverte. L'hélium peut donc entrer librement à l'intérieur de l'aérogel et remplir tout l'espace libre entre les brins de silice. L'hypothèse fondamentale est que l'hélium confiné dans l'aérogel est bloqué dans les pores et donc suit les déplacements du matériau poreux. En effet compte tenu de la fréquence du pendule ($\frac{\omega}{2\pi} \sim 2 \text{ Hz}$) et de la viscosité de l'hélium ($\eta \sim 2 \mu Pa.s$), la longueur de pénétration visqueuse $\delta \sim 50 \mu m$ est bien supérieure à la taille des plus grands pores ($\sim 200 \text{ nm}$).

$$\delta = \sqrt{\frac{2\eta}{\rho\omega}} \quad (2.1)$$

L'utilisation du concept d'épaisseur de peau dans un milieu poreux est discutable (voir §1.2 et particulièrement §1.2.2). Une analyse plus quantitative de la perméabilité des aérogels est donc présentée en annexe §C. Elle ne change cependant pas la conclusion importante suivantes : sur une échelle de temps de l'ordre de la période du pendule, l'aérogel rempli d'hélium est parfaitement imperméable à l'hélium libre. En présence d'hélium superfluide, cette propriété est évidemment remise en question (voir chapitre 4).

L'aérogel (de densité ρ_{aero}), rempli d'hélium (de densité ρ_{in}) est donc modélisé par un cylindre homogène (à l'échelle macroscopique) de volume V et de masse $\rho_{aero} V + \rho_{in} V$. A l'échelle microscopique, l'hélium confiné dans l'aérogel est fortement inhomogène. Cependant, à l'échelle macroscopique, le matériau est homogène. La densité de l'hélium

confiné ρ_{in} est donc une moyenne calculée à une échelle de longueur supérieure à 200 nm. La valeur de ρ_{in} est alors supposée uniforme dans tout l'échantillon.

2.2.2 Période d'un pendule oscillant dans un fluide parfait

Dans le vide, c'est à dire en l'absence de fluide à l'extérieur de l'aérogel, l'équation du mouvement du pendule est celle d'un oscillateur harmonique (Equ. 2.2).

$$m_{cinetique} l \frac{d^2 \theta}{dt^2} = - m_{pesante} g \theta \quad (2.2)$$

Dans le vide, la masse cinétique et la masse pesante du pendule étant rigoureusement égales ($m_{cinetique} = m_{pesante} = \rho_{aero} V + \rho_{in} V$), la période du pendule T_0 (Equ. 2.3) est indépendante de la densité de l'hélium confiné ρ_{in} .

$$T_0^2 = (2\pi)^2 \frac{l}{g} \quad (2.3)$$

Si le pendule oscille **dans un fluide parfait** (viscosité nulle) de densité ρ_{out} , le pendule est soumis de la part du fluide extérieur à deux forces (fig. 2.4): la poussée d'Archimède $\vec{F}_{archi.}$ et à l'effet de "back-flow" $\vec{F}_{inertie}$ (voir annexe B). Le mouvement du pendule est alors décrit par une équation identique à celle établie dans le vide (Equ. 2.2), les expressions des masses cinétique et pesante étant cependant modifiées: l'effet de poussée d'Archimède diminue la masse pesante de $\rho_{out} V$, alors que le "back-flow" augmente la masse cinétique de $K \rho_{out} V$, où K est le coefficient d'entraînement hydrodynamique (voir annexe B).

La présence d'un fluide extérieur à l'aérogel entraîne donc que la masse cinétique du pendule est différente de sa masse pesante. Sa période propre dépend alors explicitement de la densité de l'hélium confiné ρ_{in} (Equ. 2.4).

$$T^2 = T_0^2 \frac{m_{cinetique}}{m_{pesante}} = T_0^2 \frac{\rho_{aero} + \rho_{in} + K \rho_{out}}{\rho_{aero} + \rho_{in} - \rho_{out}} \quad (2.4)$$

Une augmentation de densité de l'hélium dans l'aérogel $\delta \rho_{in}$ entraîne une augmentation de la masse pesante et de la masse cinétique. Comme ces masses sont différentes, ces deux effets ne se compensent pas; la variation relative de masse pesante étant plus importante que la variation relative de la masse cinétique, une augmentation de ρ_{in} entraîne une diminution de la période.

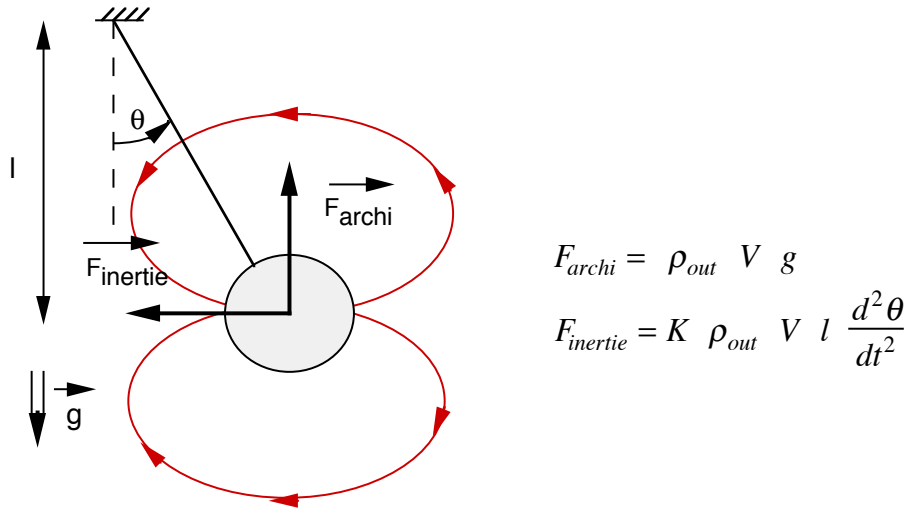


FIG. 2.4 –

$$\frac{\delta T}{T} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_{cinetique}} - \frac{1}{m_{pesante}} \right) V \delta \rho_{in} \quad (2.5)$$

A l'aide de l'équation 2.4, on déduit des mesures de période d'oscillation du pendule la densité de l'hélium confiné dans l'aérogel.

2.2.3 Effet de la viscosité

Le modèle étudié au paragraphe précédent néglige tous les phénomènes dissipatifs (le "back-flow" est purement réactif). Si le pendule est soumis à une force excitatrice sinusoïdale $F_{exci} = F e^{-i\omega t}$, son amplitude X présente une courbe de résonance infiniment étroite, centrée autour de la pulsation $\Omega = \frac{2\pi}{T}$, où T est donnée par l'équation 2.4.

Si l'on tient compte des forces visqueuses exercées de l'hélium libre sur le pendule, l'amplitude X vérifie l'équation

$$-\omega^2 X + \Omega^2 X = \frac{F_{visq.}}{m_{cinetique}} + \frac{F_{exci.}}{m_{cinetique}} \quad (2.6)$$

Dans l'approximation des faibles viscosités, $F_{visq.}$ a pour expression :

$$F_{visq.} = (1 - i) m_{\delta} \omega^2 X \quad (2.7)$$

Dans cette expression, $m_{\delta} \simeq 2\pi R L \delta \rho_{out}$ est la masse d'une épaisseur δ de fluide, entraînée par viscosité autour du cylindre (de rayon R , et de longueur L). Le facteur $(1 - i)$ est

caractéristique des phénomènes de diffusion en régime sinusoïdal forcé, et traduit le fait que l'inertie supplémentaire du fluide entraîné est également retardée.

Les forces visqueuses ont donc deux effets sur la courbe de résonance: la composante de $F_{visq.}$ en phase avec la vitesse augmente la largeur de la résonance, alors que la composante en quadrature décale vers les basses fréquences la fréquence de résonance. Dans la limite des faibles viscosités, d'une part ces effets sont peu importants (de l'ordre de $\frac{\delta}{R} \sim 1/200$), d'autre part ils ont même amplitude.

En conséquence, à la fréquence $\omega = \Omega$, la réponse est déphasée de $+45^\circ$ par rapport à l'excitation. L'expression 2.4, établie pour un fluide de viscosité nulle, reste donc valable pour un fluide faiblement visqueux à condition de mesurer la période du pendule quand il est déphasé de $+45^\circ$ par rapport à l'excitation [6].

2.2.4 Expression complète de la période d'oscillation

L'expression de la période établie précédemment (Equ. 2.4) est en fait approximative. En effet dans le calcul des masses pesante et cinétique du pendule, 2 phénomènes ont été négligés: l'aérogel n'a pas une porosité de 100% et le dispositif qui permet de suspendre l'aérogel a une masse dont il faut tenir compte (voir § 2.3).

En effet, lorsque le pendule oscille dans de l'hélium liquide, la densité de l'hélium dans la cellule ρ_{out} (qui peut atteindre 140 mg.cm^{-3}) n'est pas négligeable devant la densité de la silice $\rho_{SiO_2} = 2200 \text{ mg.cm}^{-3}$ ni devant celle du Kapton utilisé pour construire le pendule $\rho_{kap} = 1500 \text{ mg.cm}^{-3}$.

La masse cinétique a donc pour expression

$$m_{cinetique} = \rho_{kap}.v_{kap.} + m_{SiO_2} + \rho_{in}(V - v) + K\rho_{out}V \quad (2.8)$$

où $v_{kap.}$ est le volume de Kapton utilisé pour tenir l'aérogel (voir § 2.3.1), v est le volume de silice et V le volume macroscopique de l'aérogel ($v = V(1 - \phi)$). L'expression de la masse pesante en tenant compte de l'effet de poussée d'Archimède sur chacun des solides, est:

$$m_{pesante} = (m_{kap.} - \rho_{out}v_{kap.}) + \rho_{SiO_2}v - \rho_{out}v + (\rho_{in}(V - v) - \rho_{out}(V - v)) \quad (2.9)$$

Pour analyser l'ensemble de nos résultats, nous avons donc utilisé la formule 2.10, les différents paramètres à l'exception de ρ_{aero} et K étant connus par ailleurs.

$$T^2 = T_0^2 \frac{\rho_{aero} + \frac{m_{kap}}{V} + (1 - \phi)\rho_{in} + K\rho_{out}}{\rho_{aero} + \frac{m_{kap}}{V}(1 - \frac{\rho_{out}}{\rho_{kap}}) + (1 - \phi)\rho_{in} + \rho_{in} - \rho_{out}} \quad (2.10)$$

2.3 Réalisation pratique

2.3.1 Description du pendule

Nous avons choisi délibérément d'utiliser des échantillons d'aérogel de taille "raisonnable". En effet, les expériences de Chan et al, réalisées avec un échantillon de 0.1 mm d'épaisseur, nous ont semblé sujettes à caution. Nos échantillons ont pour $L = 3.2\text{cm}$ de long et $2R = 1.5\text{ cm}$ de diamètre. La masse de l'aérogel est typiquement de 500 mg.

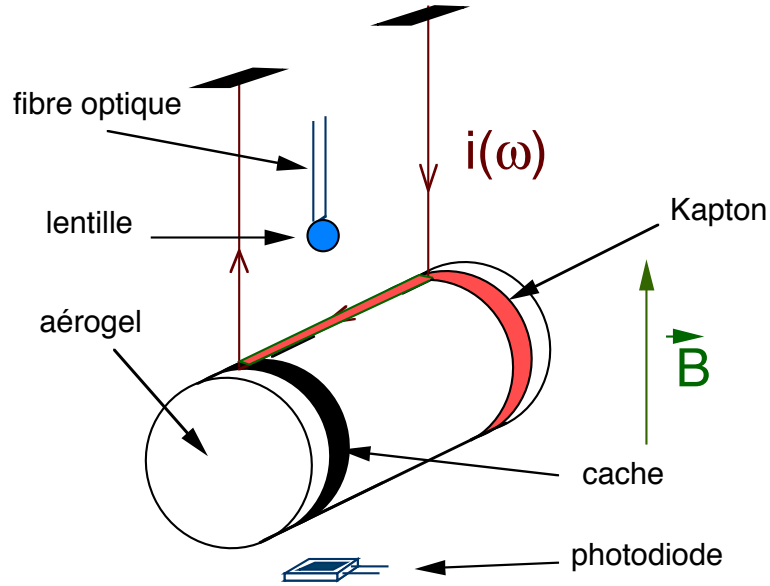


FIG. 2.5 – Schéma du pendule

Les deux fils de suspension sont en fait un seul et même fil de cuivre ($50\ \mu\text{ m}$ de diamètre), qui, à l'aide de bretelles en kapton de masse 50 mg , maintient l'axe du cylindre horizontal à 3 cm en dessous des points de fixation (voir Fig. 2.5). Ce système de suspension a été conçu pour être le plus léger possible, afin que l'inertie du pendule soit principalement due à la masse de l'aérogel et de l'hélium qu'il contient. Le fil de cuivre doit être suffisamment souple pour être tendu par le poids de l'aérogel. C'est pourquoi il a été choisi de faible

diamètre.

La distance entre les points de fixation du fil sur l'aérogel est plus petite que la distance de fixation en haut de la cellule. Ainsi le mode d'oscillation A (celui qui nous intéresse) n'est pas dégénéré avec le mode B (voir Fig. 2.6 et Annexe A).

Le pendule, ainsi réalisé, est excité à résonance, en faisant passer un courant alternatif de 10 mA dans le fil de suspension, en présence d'un champ magnétique de 100 Gauss dans la cellule. Cette force d'excitation de l'ordre de $3 \mu N$ (le poids de l'aérogel est de $P_{aero} = 5 mN$) permet de faire osciller le pendule avec une amplitude typique de 0.5 mm.

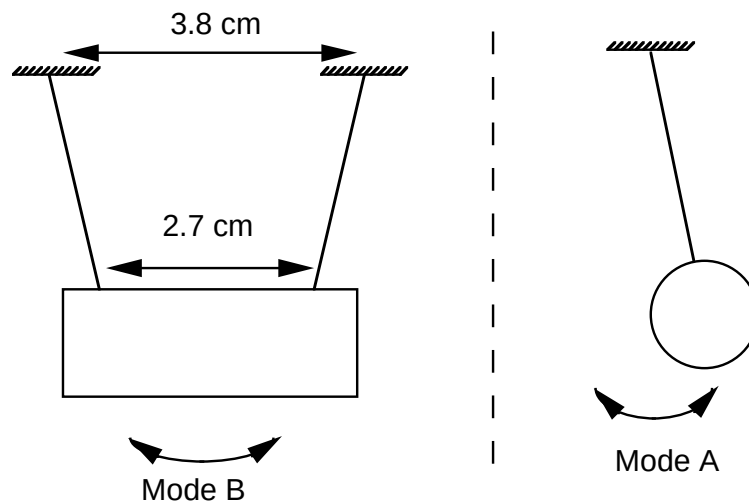


FIG. 2.6 – Fixation du pendule. Deux modes d'oscillation sont schématisés

2.3.2 Détection de la position du pendule

Les déplacements du pendule, sont détectés par une méthode optique: une LED, placée à l'extérieur du cryostat est couplée à l'extrémité d'une fibre optique ; l'autre extrémité, placée dans la cellule, émet un faisceau lumineux qui est focalisé par une lentille (bille de verre) sur une photo-diode; un cache, solidaire du pendule, module le signal reçu par la photo-diode en fonction des oscillations du pendule (voir fig. 2.5). La tension aux bornes de la photo-diode est appliquée à l'entrée d'un amplificateur de gain 10, qui, d'une part, filtre les fréquences supérieures à 10 Hz et, d'autre part, réalise l'adaptation d'impédance avec une détection synchrone. Les composantes en phase et en quadrature du signal de position sont transmises à un ordinateur.

La détection optique permet de réaliser un amplificateur de très fort gain. En effet la puissance mécanique du pendule $\frac{Mv^2}{QT}$ est très faible (inférieure au nanoWatt). La puissance du signal reçue par la photodiode n'est pas extraite de la puissance mécanique. La qualité du signal à l'entrée de la détection synchrone a un très bon rapport signal sur bruit et permet de mesurer avec une très bonne résolution (10^{-4}) les variations du déphasage entre la position et l'excitation.

2.3.3 Détection synchrone

Une détection synchrone permet de déterminer les composantes en phase X et en quadrature Y d'un signal $s(t)$ par rapport à un signal de référence de pulsation $\omega_{exci.}$ (voir fig. 2.7).

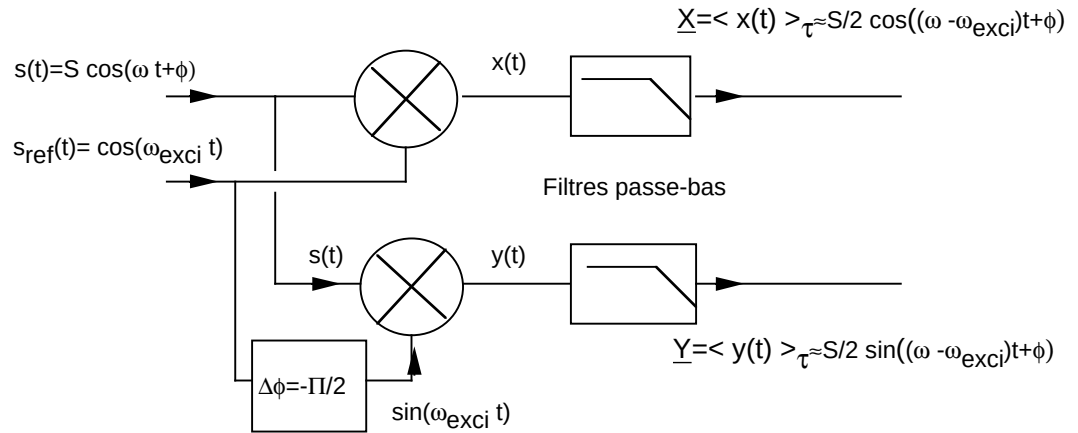


FIG. 2.7 – Principe d'une détection synchrone

Supposons que le signal $s(t)$ soit harmonique de pulsation ω , avec ω proche de $\omega_{exci.}$. A la sortie du multiplieur, le signal $x(t)$ comporte deux signaux de pulsation $\omega_{exci.} + \omega$ et $|\omega_{exci.} - \omega|$. Le filtre passe-bas de bande passante $\frac{2\pi}{\tau}$ élimine le signal de pulsation $\omega_{exci.} + \omega$. Si les deux pulsations $\omega_{exci.}$ et ω sont égales, le signal X est indépendant du temps et proportionnel à $\cos(\phi)$, où ϕ est le déphasage entre $s(t)$ et le signal de référence.

Cet appareil permet de réduire considérablement le bruit du signal $s(t)$. En effet la détection synchrone ne laisse passer qu'une plage de fréquence centrée autour $2\pi\omega_{exci.}$ et de largeur $\frac{2\pi}{\tau}$. Si le signal $s(t)$ contient un bruit blanc d'extension spectrale f_{max} , le rapport signal sur bruit à la sortie de la détection synchrone est augmenté d'un facteur $f_{max}\tau$ par rapport au signal d'entrée.

Dans notre cas, le signal à l'entrée de la détection synchrone est très peu bruité. La

détection synchrone sert en fait à déterminer le déphasage entre la tension aux bornes de la photodiode et l'excitation du pendule. Le seul paramètre que nous avons réglé est la constante de temps du filtre passe-bas τ , qui définit la bande passante du filtrage. Son réglage ($\tau \sim 3$ s) résulte d'un compromis entre la précision sur la mesure de la phase et la rapidité de cette mesure.

2.3.4 Mesure de la densité ρ_{out} avec une capacité plane

La détermination de la densité de l'hélium confiné ρ_{in} à partir de la mesure de la période d'oscillation du pendule T nécessite la connaissance de la densité de l'hélium à l'extérieur de l'aérogel ρ_{out} . Aussi avons nous construit un capteur de densité ρ_{out} : son principe consiste à déterminer la constante diélectrique ϵ de l'hélium à partir de la mesure d'une capacité plane. A l'aide de la formule de Clausius-Mosotti [29], on détermine la densité ρ_{out} .

$$\rho_{out} = \frac{3}{4} \frac{M}{\pi \alpha} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (2.11)$$

où $M = 4.0026$ g.mol⁻¹ est la masse molaire de l'hélium et $\alpha = 0.123$ cm³.mol⁻¹ la polarisabilité.

Le condensateur plan a été réalisé en plaçant en vis à vis 2 disques de cuivre de 1 cm de diamètre. Des "espaceurs" en Kapton fixent un écartement de 0.1 mm entre ces 2 électrodes. La valeur de la capacité est de l'ordre de 20 pF. Elle est mesurée à l'aide d'un pont absolu "Andeen" d'une précision typique de 10⁻⁶, pour des capacités de 10 pF.

Dans le cas idéal où toutes les lignes de champs joignant les deux électrodes traversent l'hélium, la capacité entre les 2 électrodes est proportionnelle à la constante diélectrique ϵ . En présence d'une capacité de fuite C_{stray} (à travers les espaceurs), la capacité est égale à $C_{tot} = \epsilon C_0 + C_{stray}$, où C_0 est la capacité dans le vide.

Nous avons étalonné notre capacité en faisant des mesures à la pression de vapeur saturante. En utilisant les données la densité de l'hélium sur la courbe de coexistence [25], on a pu déterminer expérimentalement la valeur de la capacité de fuite; C_{stray} est de l'ordre de 0.2 pF, soit sensiblement $C_{stray}/C_0 \simeq 1\%$.

La figure 2.8 représente l'écart entre les densités tabulées et les valeurs déduites de la mesure de capacité. On constate que la précision absolue de notre capteur de densité ρ_{out}

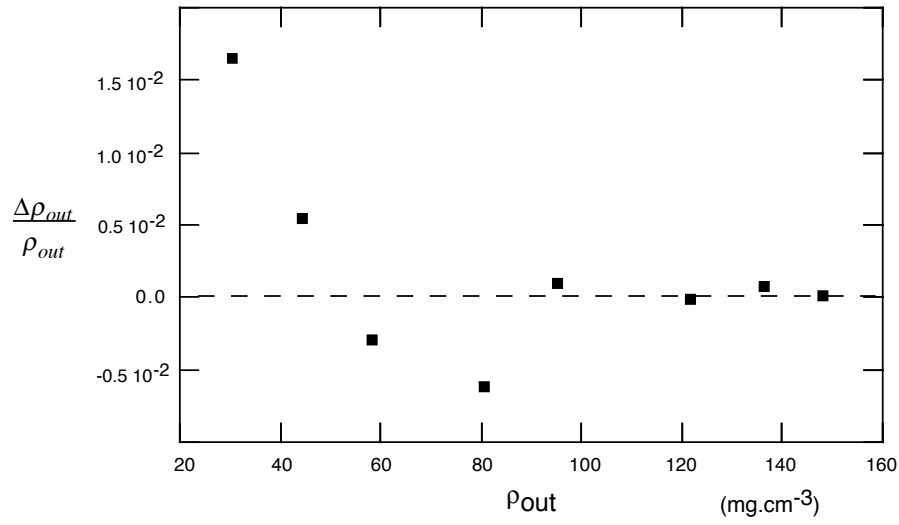


FIG. 2.8 – Précision du capteur ρ_{out}

est de l'ordre de 0.5 % sur une gamme de densités mesurées allant de $1/2 \rho_c$ à $2 \rho_c$ (où $\rho_c = 69 \text{ mg.cm}^{-3}$ est la densité critique de l'hélium).

2.4 Mesure de la fréquence de résonance

2.4.1 Position du problème

D'après les calculs précédents (Equ. 2.6), le pendule peut être représenté par une fonction de transfert $\frac{X}{F_{exc}}$ de la forme:

$$\frac{X}{F_{exc}} = \frac{A}{-\omega^2 + \omega_{res}^2 - 2i \frac{\omega_{res} \omega}{Q}} \quad (2.12)$$

avec une fréquence de résonance égale à:

$$\omega_{res} = \Omega \left(1 - \frac{1}{2} \frac{m_\delta}{m_{cine}} \right) \quad (2.13)$$

Le facteur de qualité Q est égal à:

$$Q \sim \frac{(m_{cyl} + K m_{bulk})}{m_{bulk}} \frac{R}{\delta} \quad (2.14)$$

Compte tenu de la viscosité de l'hélium, le facteur de qualité est de l'ordre 200.

Pour déterminer la densité de l'hélium confiné, il est nécessaire de mesurer la fréquence Ω qu'aurait le pendule en absence de dissipation (voir Equ. 2.4) ; ou bien de mesurer ω_{res} et le facteur de qualité Q . Si l'on veut suivre au cours du temps l'évolution de la densité,

la durée de la mesure de la fréquence de résonance doit être la plus courte possible. Or le temps de réponse intrinsèque du pendule est relativement élevé ($Q T \sim 100s$).

La méthode "classique" consistant à déterminer la courbe de résonance, se trouve donc être mal adaptée. Elle a été cependant utilisée épisodiquement pour déterminer les paramètres caractéristiques du pendule (facteur de qualité, amplitude à résonance).

Une autre possibilité est de supposer que les changements de fréquence sont suffisamment lents pour que la réponse soit stationnaire à tout instant et donc donnée par l'équation 2.12. On peut alors envisager d'asservir la fréquence à une phase fixe pour la réponse. Ceci ne peut marcher que si le temps nécessaire pour traverser la largeur de la résonance est bien supérieur au temps de montée:

$$\frac{\omega/Q}{d\omega/dt} \gg \frac{Q}{\omega} \quad c.a.d \quad \left(\frac{\omega}{Q}\right)^2 \gg \frac{d\omega}{dt} \quad (2.15)$$

La 3^{ème} méthode (celle que nous avons choisie) consiste à modéliser la réponse transitoire par une équation qui redonne l'équation 2.12 pour des variations lentes de fréquence, mais qui permet d'aller plus vite que l'équation 2.15 (voir 2.4.3).

2.4.2 Détermination de la courbe de résonance du pendule

Pour déterminer la courbe de résonance, on mesure la réponse du pendule en phase et en quadrature pour différentes valeurs de la fréquence d'excitation au voisinage de la fréquence de résonance. Le facteur de qualité étant de l'ordre de 100, on peut considérer que la largeur de la courbe de résonance est infiniment petite par rapport à la fréquence de résonance. Au voisinage de la fréquence de résonance, la réponse du pendule est de la forme:

$$Z = X + iY = \frac{A e^{-i \phi_0}}{\omega_{res} - \omega_{exci} - 2i \frac{\omega_{res}}{Q}} \quad (2.16)$$

D'après l'équation 2.16, les parties réelle $inv(X)$ et imaginaire $inv(Y)$ de l'inverse Z dépendent de manière affine de la pulsation ω_{exci} .

$$\frac{1}{Z} = inv(X) + i inv(Y) \quad (2.17)$$

Un ajustement linéaire de $inv(X)$ et $inv(Y)$ en fonction de ω_{exci} permet de déterminer numériquement tous les paramètres, qui caractérisent le système: la fréquence de résonance

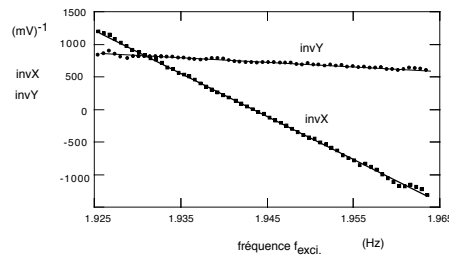


FIG. 2.9 – Parties réelles ($\text{inv}(X)$) et imaginaire ($\text{inv}(Y)$) de l'inverse de la fonction de réponse du pendule, en fonction de ω_{exci} .

ω_{res} , l'amplitude A , le facteur de qualité Q et la phase ϕ_0 . Cette phase idéalement nulle, ne l'est pas exactement dans la pratique, du fait de divers déphasages induits par la chaîne de mesure (amplis, filtres BF) ; elle doit donc être mesurée.

Cette méthode présente l'inconvénient de prendre beaucoup de temps. En effet chaque mesure doit être faite quand le régime permanent est atteint, c'est à dire au moins 100 secondes après avoir changé la fréquence. Le tracé d'une courbe comportant 30 points de mesure prend donc 1 heure. Contrairement à l'asservissement de phase (§ 2.4.3), l'obtention de la courbe de résonance permet cependant de déterminer séparément le facteur de qualité Q , la référence de phase Φ_0 et l'amplitude à résonance $\frac{AQ}{2\omega_{\text{res}}^2}$. Les grandeurs Φ_0 et A ne dépendent en principe pas des conditions de densité et de viscosité et peuvent ainsi être évaluées.

La connaissance de ces grandeurs étant indispensable au fonctionnement de l'asservissement de phase, nous avons régulièrement déterminé la courbe de résonance du pendule.

2.4.3 Asservissement de phase

2.4.3.1 Principe

Pour pouvoir déterminer la fréquence de résonance du pendule, il n'est pas nécessaire de tracer dans son intégralité la courbe de résonance. La résonance se caractérise par un déphasage de la réponse du pendule par rapport à l'excitation de $\phi_{\text{res}} = \phi_0 + \frac{\pi}{2}$. Le principe de l'asservissement de phase consiste à verrouiller la phase du pendule à la valeur ϕ_{res} , la fréquence d'excitation étant alors en permanence égale à la fréquence de résonance. Si la fréquence du pendule change, la mesure de la phase ϕ ($\tan(\phi) = \frac{Y}{X}$) et de ses variations permettent de calculer la nouvelle valeur de la fréquence de résonance et donc de corriger la fréquence d'excitation du pendule. En effet **en régime permanent**, une différence entre la fréquence de résonance et la fréquence d'excitation entraîne un écart de la phase à ϕ_{res}

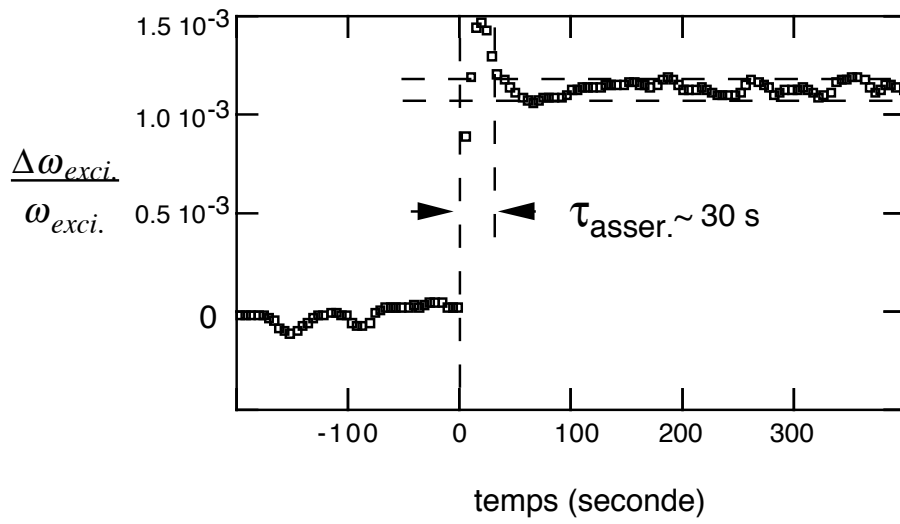


FIG. 2.10 – Réponse de l’asservissement de fréquence à un échelon de ϕ_{res} . Cette figure permet également d’apprécier le rapport signal/bruit.

$$\text{de } \tan(\Delta\Phi) = Q (\omega_{exci.} - \omega_{res.}) / \omega_{res.}.$$

L’efficacité d’un tel asservissement, c’est à dire sa rapidité, est limitée car l’établissement d’un régime permanent demande un temps de l’ordre de Q/ω_{res} , ce qui limite la vitesse suivant Equ. 2.15. Si le critère Equ.2.15 n’est pas satisfait, un régime transitoire est présent, durant lequel le pendule oscille à la pulsation ω_{res} , sa phase dérivant donc à la vitesse $\frac{d(\phi(t) - \phi_{res})}{dt} \simeq (\omega_{exci.} - \omega_{res.})$ par rapport à l’excitation. Nous avons donc supposé que la phase du pendule vérifiait à chaque instant l’équation 2.18. Cette équation redonne l’expression en régime permanent 2.16 (pour de faibles déphasages), mais donne aussi la bonne dérive de phase en régime transitoire :

$$\frac{d(\phi(t) - \phi_{res})}{dt} + \frac{1}{\tau_{pend.}} (\phi(t) - \phi_{res}) = (\omega_{exci.} - \omega_{res.}). \quad (2.18)$$

$$\text{avec } \tau_{pend.} = \frac{Q}{\omega_{res.}}$$

2.4.3.2 Réalisation pratique

L’asservissement de phase est réalisé de manière numérique. L’ordinateur saisit la composante en phase X et en quadrature Y du signal de position du pendule, avec une période d’échantillonnage $\tau_{ech.} \sim 3s$. On détermine la différence de phase instantanée avec la phase à résonance $\Phi = \phi - \phi_{res}$.

Afin de minimiser les effets de fluctuations rapides, $\tan(\Phi(t))$ est moyenné de manière

pondérée.

$$\langle \tan(\Phi) \rangle = \frac{1}{\tau_{avg}} \int \tan(\Phi(t - T)) e^{\frac{-T}{\tau_{avg}}} dT \quad (2.19)$$

Pour évaluer la dérivée de $\frac{d \tan(\Phi)}{dt}$, nous utilisons $\frac{d \tan(\Phi)}{dt} = (\tan(\Phi) - \langle \tan \Phi \rangle) \frac{1}{\tau_{avg}}$

Pour déduire de Equ.2.18 la valeur de $\omega_{res}(t)$ il faut en plus de $\langle \tan(\Phi) \rangle$, $\frac{d \tan(\Phi)}{dt}$ et $\omega_{exci.}(t)$, une estimation de $\tau_{pend.}$. Cette grandeur a été déduite de l'amplitude instantanée, en supposant, conformément à l'équation 2.16, que l'amplitude à résonance est proportionnelle à Q . La mesure de A faite selon la méthode 2.4.2 permet d'inférer ensuite Q de la mesure instantanée de l'amplitude à $\omega = \omega_{res}$. Cette façon de procéder a l'avantage de produire un ajustement automatique du gain de rétro-action à utiliser dans Equ.2.18 lorsque la viscosité et la densité de l'hélium varient.

Pour illustrer la rapidité de notre mesure de fréquence, nous représentons Fig. 2.10, la réponse à un échelon imposé à $t=0$ à la valeur numérique de la référence de phase ϕ_{res} .

La figure 2.10 montre également que l'on mesure la fréquence d'oscillation du pendule avec une résolution relative de l'ordre de 10^{-4} . Deux facteurs peuvent limiter la résolution de notre dispositif : le bruit du signal à l'entrée de la détection synchrone et la qualité du filtrage à sa sortie. En remplaçant, à l'entrée de la détection synchrone, le signal de position du pendule par une tension sinusoïdale délivrée par un autre générateur de fonction (dont le rapport signal sur bruit est supposé infini), on observe que l'incertitude sur la fréquence et le temps de réponse de la chaîne de mesure sont divisées par 2. Le bruit du signal de position limite donc sensiblement les performances de l'asservissement. Il est essentiellement dû aux vibrations mécaniques du cryostat, qui créent une excitation incohérente sur le pendule. La circulation de fluides et la nucléation de bulles (dans la cellule et au sein du fluide cryogénique) sont certainement les deux principales sources de vibration.

2.5 Premiers essais avec un cylindre en Kapton

Le dispositif, que nous avons construit pour mesurer ρ_{in} , n'avait jamais été utilisé auparavant. Comme les phénomènes physiques mis en jeu sont relativement complexes, nous avons réalisé nos premières mesures en remplaçant l'aérogel par un cylindre creux en Kapton. Nous avons ainsi pu vérifier que l'équation 2.4 était correcte.

Par ailleurs ces expériences nous ont permis de déterminer le coefficient d'entraînement hydrodynamique K . La connaissance de la valeur de ce paramètre est indispensable pour calculer ρ_{in} à partir des mesures de période.

2.5.1 Conditions expérimentales

La forme du cylindre en Kapton a été choisie de telle sorte que l'écoulement hydrodynamique de l'hélium autour celui-ci soit identique à celui présent autour des l'aérogels ; ses dimensions (longueur, diamètre) sont identiques à celles des échantillons d'aérogel et il est muni de flasques latéraux. Par ailleurs, pour que le facteur de qualité du pendule soit semblable, la masse du pendule en Kapton est du même ordre grandeur (500mg) que celle des aérogels. Le cylindre est creux; 4 petits trous permettent à l'hélium de remplir l'intérieur du cylindre.

La seule différence entre le pendule en kapton et celui réalisé avec un aérogel est que la densité de l'hélium à l'intérieur du cylindre en Kapton est rigoureusement égale à la densité à l'extérieur. Ce système permet donc de tester l'équation 2.4 dans le cas particulier où $\rho_{in} = \rho_{out}$. La période du pendule a alors pour expression approximative 2.20.

$$T_{\rho_{in}=\rho_{out}}^2 = T_0^2 \left(1 + (1 + K) \frac{\rho_{out}}{\rho_{cyl.}} \right) \quad (2.20)$$

En pratique, nous avons utilisé l'expression plus compliquée issue de Equ.2.10 avec $\rho_{in} = \rho_{out}$. Ce dispositif permet donc de mesurer la densité ρ_{out} . Le test permettant de valider son fonctionnement consiste à comparer les valeurs de ρ_{out} obtenues par la mesure de la fréquence du pendule et à l'aide de la capacité plane (§ 2.3.4).

2.5.2 Détermination du coefficient d'entraînement hydrodynamique

L'étude expérimentale du pendule réalisée avec ce cylindre en Kapton est en tout point identique à celle utilisée par la suite avec un aérogel: nous avons fait varier la densité de l'hélium ρ_{out} dans la cellule à température constante (§ 4.2.6). La densité ρ_{out} est déduite des mesures de capacité (§ 2.3.4). La période propre du pendule oscillant dans le vide T_0 et la densité du cylindre $\rho_{cyl.}$, c'est à dire le rapport de sa masse et de son volume extérieur sont mesurées en suivant les procédures décrites aux paragraphes 2.6.1 et suivants.

Les données expérimentales (Fig. 2.11) montrent que le carré de la période d'oscillation du pendule $T_{\rho_{in}=\rho_{out}}^2$ dépend à peu près linéairement de la densité ρ_{out} .

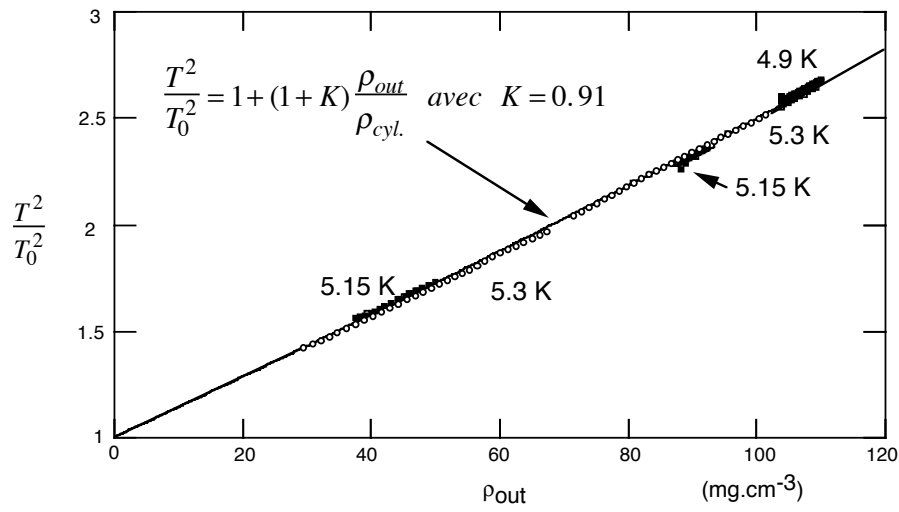


FIG. 2.11 – Test avec un cylindre en Kapton

L'écart entre les points expérimentaux et l'équation Equ.2.10 avec $\rho_{in} = \rho_{out}$ est inférieur à $5 \cdot 10^{-3}$ en densité (Fig.2.12). Ce résultat est d'autant plus remarquable que la densité varie de $0.5 \rho_c$ à $1.5 \rho_c$. Par exemple, les deux branches d'isothermes à 5.15K (points noirs sur la figure 2.11) montrent que notre modélisation est correcte aussi bien lorsque le pendule oscille dans de l'hélium gazeux de densité inférieure à 50 mg.cm^{-3} , que lorsqu'il se trouve dans de l'hélium liquide de densité 90 mg.cm^{-3} . Il faut noter que, du fait de la dissipation additionnelle induite par la présence d'une interface liquide—gaz dans la cellule, le dispositif est largement sur-amorti lorsque l'on est sur le plateau de coexistence liquide-gaz. Aucune donnée fiable ne peut être prise lorsque $P = P_{sat}$.

Le meilleur ajustement des données expérimentales est obtenu pour une valeur du coefficient d'entrainement hydrodynamique K égale à 0.91. L'écart entre les déterminations de la densité ρ_{out} est du même ordre de grandeur que l'incertitude de la mesure avec condensateur plan ($5 \cdot 10^{-3}$).

La valeur du coefficient d'entrainement hydrodynamique $K = 0.91$, correspondant à un pendule cylindrique de longueur finie, est comprise entre celle d'un cylindre infiniment long ($K = 1$) et celle d'une sphère ($K = 1/2$). Le coefficient K calculé pour un pendule de forme ellipsoïdale, ayant une longueur et une surface identique au cylindre en Kapton, serait égal à 0.80. Pour les mesures réalisées avec un aérogel, nous avons supposé que l'écoulement de l'hélium était identique autour du cylindre en Kapton et autour d'un aérogel. On a donc fixé $K = 0.91$.

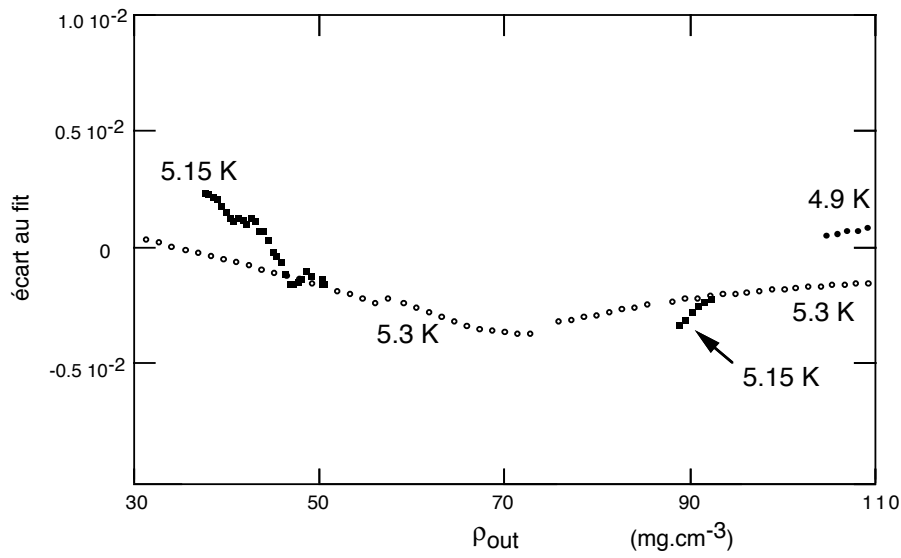


FIG. 2.12 – Ecart entre les déterminations de la densité ρ_{out} , par la capacité plane et par le pendule. $K = 0.91$ est le seul paramètre ajusté. L'isotherme à 5.3 K est hypercritique ($T_c = 5.195$)

Ce premier test expérimental réalisé avec un cylindre en Kapton valide donc notre étude mécanique et hydrodynamique du pendule, dans le cas particulier où la densité de l'hélium à l'intérieur du cylindre est identique à celle de l'hélium à l'extérieur $\rho_{in} = \rho_{out}$. Il ne garantit cependant pas que la modélisation serait correcte dans le cas où $\rho_{in} \neq \rho_{out}$, même si nous ne voyons aucune raison pour cela.

2.6 Mesure de la densité de l'hélium dans un aérogel ρ_{in}

D'après l'équation 2.4, le calcul de la densité de l'hélium confiné dans l'aérogel ρ_{in} à partir de la mesure de la période d'oscillation T nécessite la connaissance de quatre grandeurs: la période propre du pendule dans le vide T_0 , la densité de l'hélium à l'extérieur de l'aérogel ρ_{out} , la densité de l'aérogel ρ_{aero} et le coefficient d'entraînement hydrodynamique K . La densité ρ_{out} est mesurée à l'aide du condensateur plan (§ 2.3.4) et la valeur du coefficient d'entraînement hydrodynamique est supposée être égale à celle mesurée avec le cylindre en Kapton (§ 2.5.2).

2.6.1 Mesure de la période dans le vide T_0

Quand le pendule oscille dans le vide, il n'est plus freiné par la viscosité de l'hélium. Son facteur de qualité Q_0 est alors très grand, de l'ordre de 10^4 - 10^5 . Comme la période est

de l'ordre de $T_0 \sim 1$ s, le temps de réponse $\tau_0 = \frac{Q}{2\pi}T_0$ du pendule est alors l'ordre de l'heure. Il est donc illusoire de vouloir déterminer la fréquence de résonance du pendule à partir de sa réponse en régime permanent (§ 2.4.2).

Cependant l'étude du régime transitoire permet de déterminer la fréquence de résonance du pendule. En effet, d'après l'équation 2.18, en supposant le terme $\frac{1}{\tau_0}(\phi(t) - \phi_{res})$ négligable devant $\omega_{exci.} - \omega_{res.}$, la phase $\phi(t)$ varie linéairement en fonction du temps à la vitesse $\omega_{exci.} - \omega_{res.}$. Quand $\omega_{exci.} > \omega_{res.}$, la phase augmente, alors que quand $\omega_{exci.} < \omega_{res.}$, la phase diminue. Par dichotomie, on peut ainsi trouver un encadrement de la fréquence de résonance à 10^{-3} . Pendant toute cette étude, la fréquence d'excitation se trouve être à l'extérieur de la courbe de résonance. Les oscillations du pendule ne sont alors pas entretenues par le générateur de basse fréquence, elles sont dues aux vibrations du cryostat. Le générateur ne sert qu'à délivrer à la détection synchrone un signal à une fréquence de référence.

Lorsque la fréquence d'excitation avoisine la fréquence de résonance à 10^{-3} , le pendule entre en résonance. Pour interpréter l'évolution de la phase du pendule, il faut alors prendre en compte l'intégralité de l'équation 2.18, correspondant à un régime transitoire de constante de temps de l'ordre de l'heure. La détermination de la fréquence propre du pendule dans le vide à 10^{-4} près prend alors une journée.

2.6.2 Détermination de la densité de l'aérogel ρ_{aero}

Pour déterminer la densité de l'échantillon d'aérogel, nous avons dans un premier temps réalisé un calcul direct à partir de la mesure de sa masse et de son volume. Or ces deux mesures sont assez imprécises : la pesée de l'aérogel sur une balance de précision se fait dans l'air. L'aérogel étant très poreux et ayant une surface spécifique de plusieurs centaines de m^2 , la masse d'eau adsorbée n'est pas négligeable et difficile à évaluer. Par ailleurs nos échantillons d'aérogels étant légèrement déformables et présentant des éclats au niveau des angles, les mesures au pied à coulisse des dimensions des échantillons ne sont précises qu'à 1% près. L'aérogel, utilisé "Cu150" à la transition liquide-gaz, a un volume de 5.59 cm^3 pour une masse de 826 mg . Sa densité est donc égale à $\rho_{aero} = 150\text{ mg.cm}^{-3}$. Or, il s'avère que cette valeur de ρ_{aero} n'est pas correcte.

En effet, la connaissance de ρ_{aero} , de la période du pendule dans le vide T_0 et du coefficient d'entraînement hydrodynamique K permet de déterminer de manière univoque

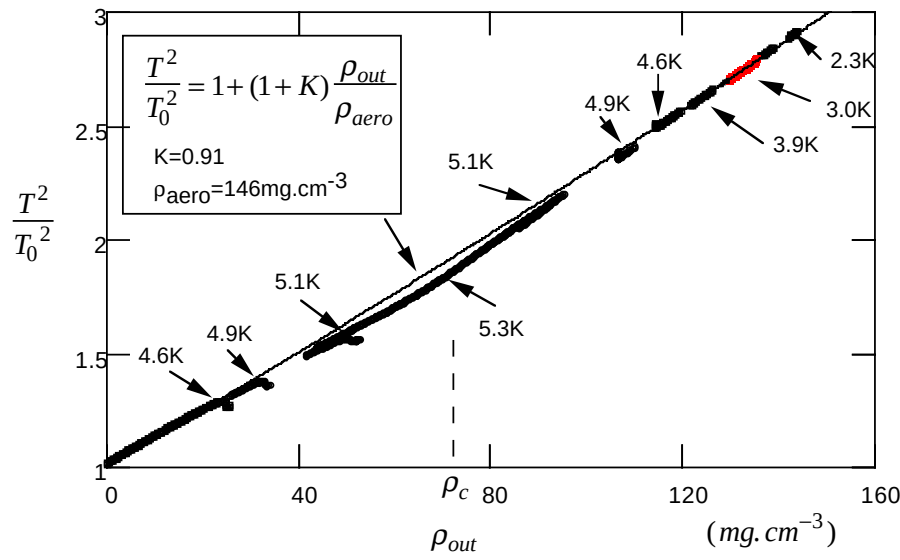


FIG. 2.13 – Détermination de ρ_{aero} . La courbe en trait fin correspond à la situation $\rho_{in} = \rho_{out}$

la relation entre la période du pendule T et la densité dans la cellule ρ_{out} , dans l'hypothèse où $\rho_{in} = \rho_{out}$. Si la densité de l'hélium à l'intérieur de l'aérogel est supérieure à la densité de l'hélium extérieur, la période du pendule est plus petite.

Si on compare les mesures faites dans l'hélium liquide vers 3K ($\rho_{out} > 130 \text{ mg.cm}^{-3}$) à la courbe théorique correspondant à $\rho_{in} = \rho_{out}$ en prenant pour ρ_{aero} la valeur mesurée ci-dessus, on arrive à la conclusion que l'hélium confiné à l'intérieur de l'aérogel a une densité plus faible que l'hélium libre. Ce qui nous a semblé aberrant.

Nous avons donc fait l'hypothèse qu'aux densités les plus élevées, la densité de l'hélium confiné était égale à celle de l'hélium libre. Nous avons alors déterminé la valeur de la densité de l'aérogel ρ_{aero} , en ajustant la courbe théorique correspondant à $\rho_{in} = \rho_{out}$ avec les mesures expérimentales (fig. 2.13). La densité de l'aérogel a alors été fixée à $\rho_{aero} = 146 \text{ mg.cm}^{-3}$ au lieu de $\rho_{aero} = 150 \text{ mg.cm}^{-3}$.

2.6.3 Performances de notre capteur

Le dispositif que nous avons construit nous permet donc de mesurer la densité de l'hélium à l'intérieur d'un aérogel ρ_{in} à partir de la mesure de la période T et de la densité ρ_{out} .

La précision absolue de ce capteur de densité ρ_{in} est limitée par la connaissance de la valeur absolue de ρ_{aero} . En effet, d'après l'équation 2.4, la période d'oscillation du pendule

T s'exprime en fonction du rapport de densité $\frac{\rho_{in}}{\rho_{aero}}$. Or la valeur absolue de ρ_{aero} n'est connue qu'à quelques pourcents près (voir § 2.6.2). L'incertitude absolue de la mesure de la densité ρ_{in} est donc de quelques pourcents.

La résolution de notre capteur dépend très fortement de la densité de l'hélium dans la cellule ρ_{out} . En effet, par principe, la période du pendule ne dépend de sa masse, c'est à dire de ρ_{in} , que si ρ_{out} n'est pas négligeable devant ρ_{aero} . En différenciant l'équation 2.4, on trouve facilement que la résolution de notre capteur diverge quand ρ_{out} est négligeable devant ρ_{aero} .

$$\frac{\delta \rho_{in}}{\rho_{in}} = 2 \frac{\delta T}{T_0} \frac{\rho_{aero}}{\rho_{out}} \quad (2.21)$$

La résolution sur la mesure de la période du pendule est de l'ordre de $\frac{\delta T}{T} \sim 2 \cdot 10^{-4}$. Notre échantillon d'aérogel ayant une densité de $\rho_{aero} = 146 \text{ mg.cm}^{-3} \approx 2\rho_c$ (ρ_c étant la densité critique de l'hélium), pour des densités ρ_{out} comprises entre $\rho_c/2$ et $2\rho_c$, la résolution du capteur est de l'ordre de 10^{-3} (d'après l'équ. 2.21).

Ce dispositif est adapté pour mesurer la densité de l'hélium confiné dans un aérogel au voisinage du point critique parce que la densité d'un aérogel est du même ordre de grandeur que la densité critique de l'hélium. A contrario, ce capteur ne permet de réaliser des mesures quand ρ_{out} est petit. Nos isothermes d'adsorption ne comportent donc aucune mesure à basse pression.

De même, ce dispositif est mal adapté pour mesurer la densité de l'hélium confiné dans un autre milieu comme le vycor ou l'or poreux. La densité du Vycor par exemple étant 10 fois plus élevée que celle de notre aérogel, les variations de période sont 100 fois moins sensibles aux variations de ρ_{in} , que dans le cas d'un aérogel.

MESURE À LA TRANSITION LIQUIDE-GAZ

3.1 Premières Mesures avec "B100"

3.1.1 Protocole expérimental

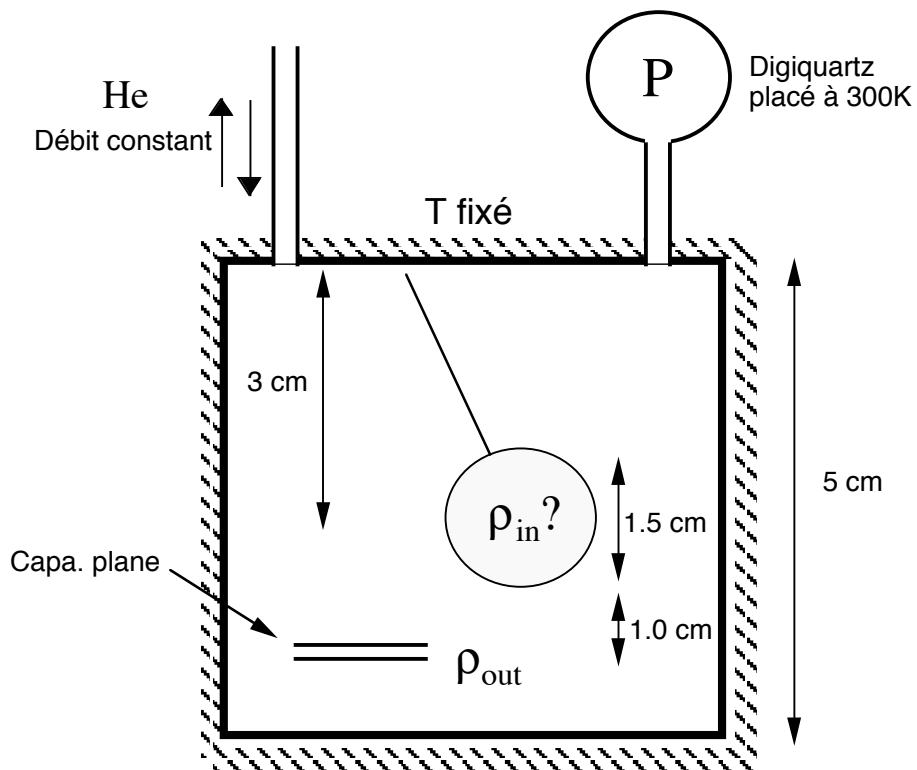


FIG. 3.1 – Schéma de la cellule

Pour étudier la condensation de l'hélium confiné dans un aérogel, nous avons réalisé des **isothermes d'adsorption** (voir figure 3.1). En réglant la température de la cellule à 0.1 mK près, on remplit ou on vide celle-ci avec un débit d'hélium constant. La pression P est mesurée avec un "Digiquartz" et la densité de l'hélium libre ρ_{out} avec la capacité plane.

L'asservissement numérique de phase permet de mesurer la fréquence de résonance du pendule. A l'aide de l'équation 2.2, on trace la densité de l'hélium confiné ρ_{in} en fonction de la pression P .

3.1.2 Les isothermes avec B100

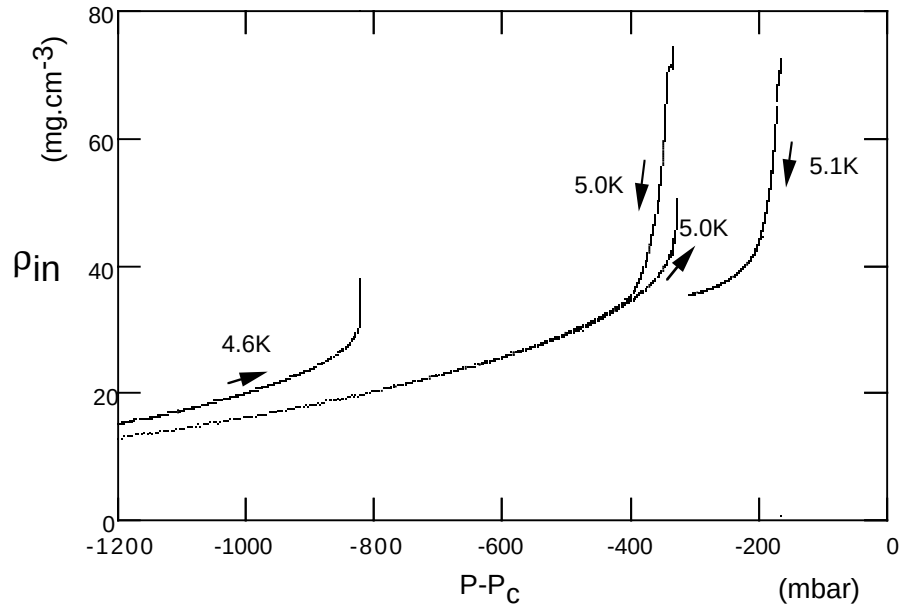


FIG. 3.2 – Isothermes réalisées avec l'échantillon B100

L'objectif des premières mesures était de localiser la courbe de coexistence de l'hélium confiné dans un aérogel. D'après Chan et al [50], la condensation de l'hélium confiné se produit à une pression inférieure de quelques millibars à celle de l'hélium libre. La première isotherme réalisée à 5.1 K présente bien une variation rapide de la densité en fonction de la pression, cependant aucun "saut" de densité à pression constante correspondant à la vaporisation de l'hélium confiné dans un aérogel n'est observé. Pour s'assurer que nous nous trouvions pas en régime hypercritique, nous avons réalisé des isothermes à 5.0 K puis 4.6 K. D'après Chan et al, le confinement de l'hélium dans un aérogel abaisse la température critique d'environ 30 mK. Or même à 600 mK en dessous de la température critique de l'hélium libre (5.195 K), les isothermes ne présentent pas de palier de condensation.

De plus en réalisant des expériences à 5.0 K, nous avons observé un comportement hystérétique de la densité de l'hélium confiné, lorsqu'on remplit ou on vide l'aérogel.

Ces deux résultats (absence de palier de condensation, comportement hystérétique) sont

en contradiction avec ceux publiés antérieurement par Chan et al [50]. Nous les avons dans un premier temps interprétés comme étant dûs à la mauvaise thermalisation de l'hélium dans un aérogel. En effet, lors de la condensation ou de la vaporisation de l'hélium dans l'échantillon, le système absorbe ou dissipe de la chaleur latente. La mauvaise conduction thermique induit donc un gradient thermique entre l'intérieur de l'échantillon et l'extérieur. Lors du remplissage, la température de l'interface liquide-gaz se trouve être donc supérieure à celle de l'hélium libre. Ce problème dépend de la taille de l'échantillon et est potentiellement beaucoup plus sévère dans notre cas que dans celui de Chan. Comme nous allons le voir, l'ordre de grandeur de l'hystérésis observé est effectivement compatible avec une hystérésis thermique.

3.1.3 La thermalisation de l'hélium dans un aérogel

Les aérogels de silice étant connus pour être de mauvais conducteurs de chaleur, nous ne pouvons compter sur ce canal de conduction pour thermaliser l'hélium.

Pour notre échantillon (cylindre de $L = 3.2$ cm de long et $R = 0.75$ cm de rayon), la constante de temps typique de diffusion de la chaleur serait d'environ $\tau_{diff} = \frac{4R^2}{\pi^2 D_T} \simeq 1.25$ heure pour $D_T \simeq 510^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ (à $T=5.09\text{K}, P = P_{sat}$). (Nous avons considéré une tranche plane d'épaisseur $2R$, ce qui donne une borne supérieure au temps de diffusion).

Le problème réel, en présence de condensation dans l'aérogel, n'est pas un problème de diffusion avec une constante de temps définie. Il s'agit plutôt d'évacuer la chaleur latente $L_v \frac{d\rho}{dt}$ dégagée par unité de volume. On peut aisément montrer que si $\frac{d\rho}{dt}$ est uniforme dans l'échantillon, ceci conduit à un écart de température entre le centre du cylindre et les bords de $\Delta T = \frac{R^2 L_v \frac{d\rho}{dt}}{4K}$, K étant la conductivité thermique. Ceci peut être réécrit sous la forme: $\Delta T = \frac{\pi^2}{16} \tau_{diff} \frac{d\rho}{\rho dt} \frac{L_v}{C_P}$. Les valeurs typiques sont $\frac{d\rho}{\rho dt} \simeq 1/36000 \text{s}^{-1}$ (10 heures), $L_v(5.09\text{K}) \simeq 10 \text{kJ/kg}$, $C_P(5.09\text{K}) \simeq 40 \text{kJ/kgK}$, soit $\Delta T \simeq 0.02\text{K}$, correspondant à un écart en pression de saturation de 30mbar .

Les isothermes portées sur la fig.3.3 confirment largement cette analyse. L'existence d'hystérésis peut donc être due à des problèmes de gradients de température.

3.1.4 Synthèse du Cu150

Dans le but d'améliorer la thermalisation de l'hélium, nous avons proposé à Florence Despetis (laboratoire des Verres de Montpellier) de synthétiser un aérogel sur une tresse

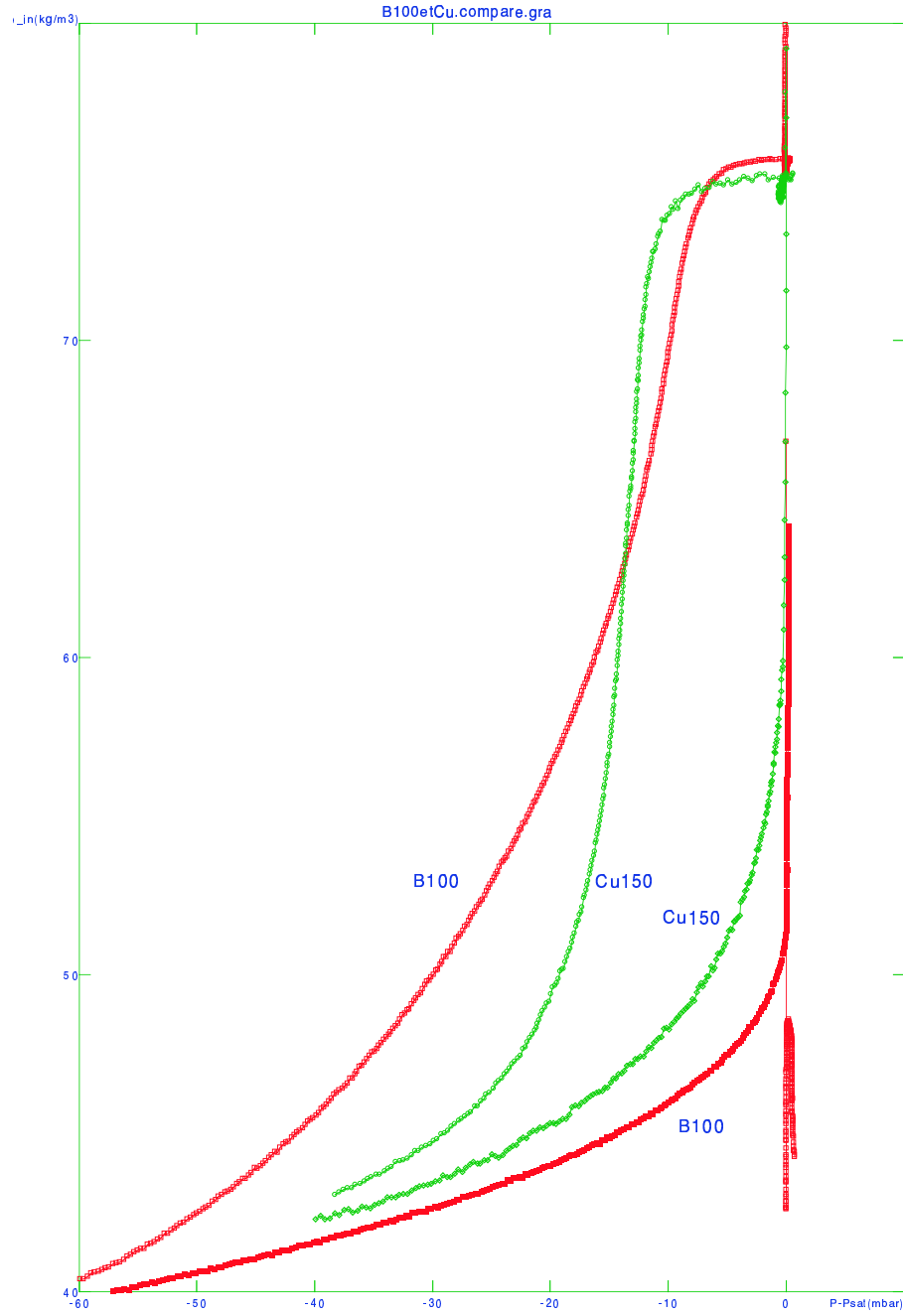


FIG. 3.3 – Deux isothermes d'adsorption dans l'échantillon B100. $T = 4.98K, \frac{d\rho_{in}}{dt} = -9.5kg/m^3/h$ (resp $+8kg/m^3/h$) Par comparaison, l'échantillon Cu150, à $T = 4.88K$.

désordonnée en cuivre. En effet la conductivité thermique d'un fil de cuivre étant $3 \cdot 10^4$ fois supérieure à celle de l'hélium, avec un taux de remplissage de cuivre de $3.3 \cdot 10^{-4}$, on augmente la conductivité thermique d'un facteur 10. Nous attendons ainsi des décalages de pression, dus à la température, de l'ordre de 3 mbar, pour des remplissages en 10 heures.

La synthèse d'un tel échantillon a cependant posé quelques problèmes, notamment lors du séchage hypercritique du gel: l'éthanol (solvant usuel de synthèse) ayant une température critique de 240°C , son élimination à 245°C , provoque une réaction chimique avec le cuivre, comme en témoigne la couleur rose bonbon du premier échantillon obtenu ainsi. Afin d'éviter de faire chauffer l'échantillon, l'éthanol a été progressivement remplacé, après formation du gel, par du CO_2 liquide. Le séchage hypercritique peut alors se faire à une température beaucoup plus faible (20°C).

L'échantillon ainsi obtenu (Cu150) présente des petites fissures, qui sont visibles à l'oeil. Elles sont certainement dues à la différence de dilatation thermique entre le gel de silice et le réseau en cuivre. Les mesures réalisées à la transition superfluide montrent cependant un comportement de l'hélium confiné dans cet aérogel tout à fait analogue à celui observé dans les autres échantillons (voir chap.4). Les mesures réalisées à la transition liquide-gaz montrent également que le comportement de l'hélium dans le "Cu150" est similaire à celui observé dans un échantillon classique "B100". Nous pensons donc que la structure microscopique n'est pas modifiée par la préparation particulière de cet échantillon.

La tresse désordonnée en cuivre a été réalisée avec du fil de $50 \mu\text{m}$ de diamètre. Une estimation à l'oeil montre qu'une section de l'échantillon contient une trentaine de fils de cuivre. Aussi, bien que la conductivité thermique du Cu 150 n'ait pas été mesurée, il est raisonnable de penser qu'elle est augmentée d'un facteur 10 par rapport à l'échantillon B100. Si on compare les isothermes d'adsorption obtenues à 4.9K avec des débits équivalents pour l'échantillon sans cuivre (B100), on constate que le cycle d'hystérésis est beaucoup moins large en présence de cuivre (voir fig.3.3).

D'après les calculs de conductivité thermique réalisés ci-dessus, les effets thermiques dans l'échantillon Cu150 devraient engendrer des décalages de pression entre l'adsorption et la desorption inférieurs à 3 mbar, pour des débits de l'ordre de $\frac{d\rho_{in}}{dt} 10 \text{ kg/m}^3/\text{h}$ à 5 K . Or la figure 3.3 montre que la largeur du cycle d'hystérésis est de l'ordre de 10 mbar. Ces calculs laissent entrevoir que le comportement hystérétique n'est pas uniquement dû

à la mauvaise thermalisation de l'hélium dans l'aérogel. Les mesures réalisées à débit de remplissage beaucoup plus faible confirmeront ce résultat, que nous interpréterons en termes de dynamique lente.

3.2 Présentation des résultats avec "Cu150"

3.2.1 Isotherme à 4.88K

L' isotherme d'adsorption réalisée à 4.88 K (fig. 3.4) présente, pour de très faibles variations de pression, deux variations brutales de densité ρ_{in} : l'une se situe quelques millibars en dessous de la pression de vapeur saturante P_{sat} et l'autre à P_{sat} . Ces deux sauts mettent en évidence 3 états de l'hélium dans l'aérogel:

- (1) Au dessus de P_{sat} , l'aérogel est totalement rempli d'**hélium liquide**, avec une densité légèrement supérieure à ρ_{out} .
- (2) A des pressions bien inférieures à P_{sat} , la densité de l'hélium confiné est supérieure à celle de l'hélium gazeux ρ_{out} et dépend faiblement de la pression ; cette région correspond à l'adsorption progressive d'un **film mince** d'hélium liquide sur les filaments de silice de l'aérogel, la plus grande partie du volume étant alors occupée par de l'hélium gazeux.
- (3) Juste en dessous de P_{sat} , un plateau de densité permet de définir une phase, que nous avons appelée "**la phase blanche**". La valeur de la densité sur ce plateau (inférieure à celle de l'hélium liquide à cette température) indique que l'aérogel contient probablement à la fois de l'hélium liquide et de l'hélium gazeux. Cette structure, très hétérogène, devrait en effet diffuser fortement la lumière.

Les mesures réalisées avec l'échantillon "Cu150" en dessous de P_{sat} confirment donc les mesures préliminaires avec "B100". Le passage de phase "film mince" à la "phase blanche" ne s'effectue pas à une pression rigoureusement constante et est hystérétique. Ce résultat est contradiction avec les mesures réalisées par Chan et al [50]; il a été interprété en termes de **condensation capillaire** de l'hélium dans l'aérogel. L'étude expérimentale avec "Cu150" est analysée en détail au paragraphe 3.4.

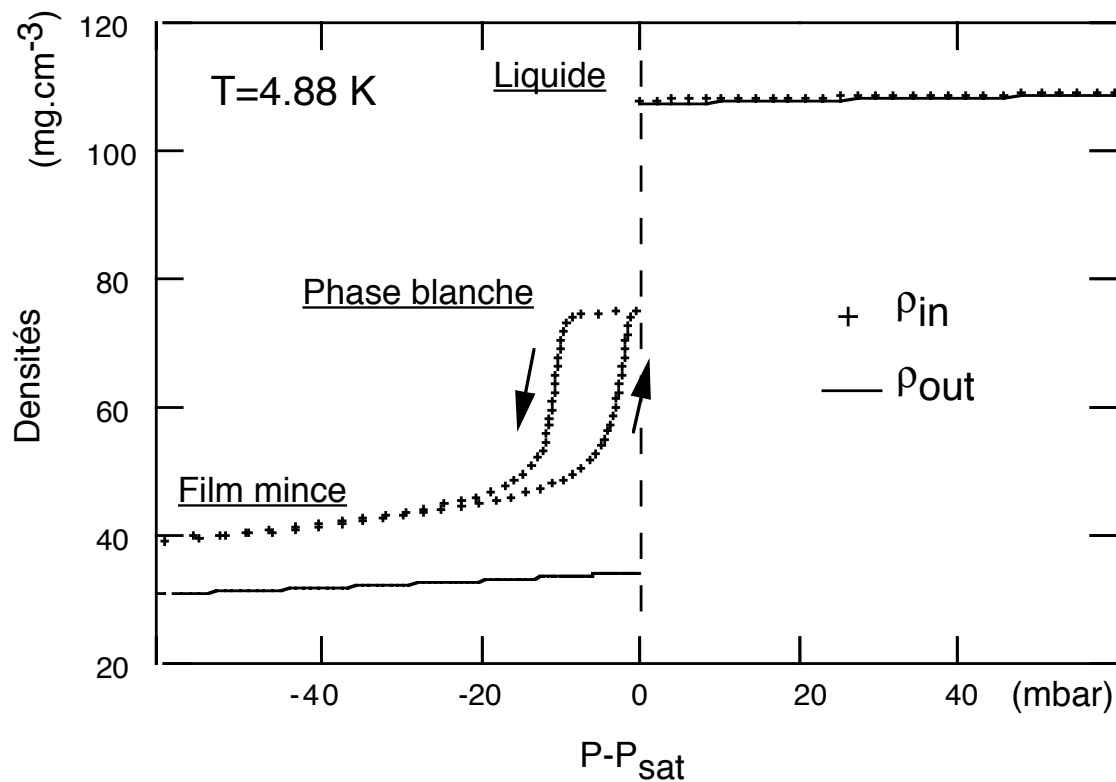


FIG. 3.4 – Isotherme d'adsorption à 4.88 K

La figure 3.4 montre clairement que le deuxième "saut" de densité présent sur l'isotherme à P_{sat} est de nature différente du premier. En effet, le passage de la phase blanche à la phase liquide s'effectue à la pression de vapeur saturante de l'hélium libre. Il pourrait correspondre à une **condensation** de l'hélium "gazeux" toujours présent dans l'aérogel à P_{sat} . Malheureusement le dispositif que nous avons construit ne nous permet pas d'observer directement cette condensation à P_{sat} . Les raisons de ce handicap et ses conséquences sur la validité de nos résultats sont analysées au paragraphe 3.3.

3.2.2 La phase liquide (1)

Les mesures réalisées au dessus de P_{sat} (voir fig. 3.5) nous montrent que la densité de l'hélium liquide confiné est voisine de celle de l'hélium libre. Dans cette phase, aucun comportement hystérétique n'est observé.

Il faut ici rappeler que la valeur de la densité de l'aérogel mesurée à 300 K a été corrigée de quelques pourcents, pour que la densité de l'hélium confiné ne soit jamais inférieure à celle de l'hélium libre, même lorsque la pression est très supérieure à P_{sat} (voir § 2.6.2).

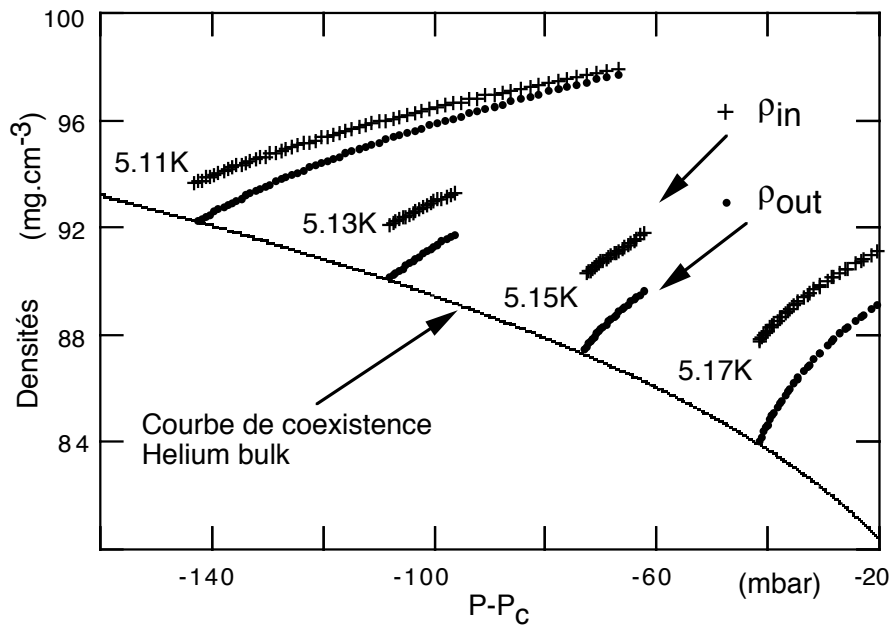


FIG. 3.5 – phase liquide

On constate cependant (fig. 3.5) que, plus l'on se rapproche de la température critique, plus la densité de l'hélium confiné diffère de la densité de l'hélium libre. On observe par ailleurs que la compressibilité de l'hélium confiné est, au voisinage de P_{sat} , plus faible que celle de l'hélium libre. Ces deux points sont attendus, si l'on considère que l'hélium se trouvant à proximité de la silice est sous une plus forte pression (donc plus dense et moins compressible).

3.2.3 La région de film mince (2)

Cette partie des isothermes d'adsorption est parfaitement normale. L'excès d'hélium est dû au potentiel attractif exercé par la silice sur l'hélium. Dans le cas d'un substrat plan, on peut évaluer l'épaisseur z du film liquide adsorbé, en écrivant que le potentiel chimique est abaissé par l'énergie potentielle $-\frac{C}{z^3}$, avec $C = 1500 \text{ K } \text{\AA}^3$ [38]. Pour un liquide incompressible, et une vapeur gaz parfait, ceci conduit à $-\frac{C}{z^3} = T \ln(\frac{P}{P_{sat}})$. Les valeurs typiques sont $z = 40 \text{ \AA}$ (resp $20 \text{ \AA}$) pour $P_{sat} - P = 10 \text{ mbar}$ (resp 100 mbar). Etant donnée la surface spécifique attendue (pour $R = 20 \text{ \AA}$, $\Phi = 5\%$, $\frac{S}{V} \simeq \frac{3\Phi}{R} \simeq 7 \cdot 10^7 \text{ m}^2/\text{m}^3$), on s'attend pour une large gamme de pression à environ $10 - 20 \text{ kg/m}^3$ de liquide adsorbé, ce qui correspond bien à l'ordre de grandeur trouvé. Cet accord est rassurant mais également

assez fortuit :

- Les valeurs de z calculées ci-dessus sont comparables à l'échelle $a \sim 100 \text{Å}$ des particules de silice pour que ce calcul d'un substrat plan puisse être valable.
- D'autre part, près du point critique, la vapeur n'est pas du tout un gaz parfait.

Nous proposons au § ?? une analyse de la situation en présence d'interface courbée.

3.2.4 La phase blanche (3)

La "phase blanche" se caractérise par une valeur de densité intermédiaire entre celle du liquide et celle du gaz. Son existence montrerait que le remplissage de l'aérogel de liquide à des pressions inférieures à P_{sat} est incomplet. L'aérogel ne se remplirait alors complètement de liquide qu'à P_{sat} , c'est à dire à la pression de condensation de l'hélium.

Ce résultat nous a tout d'abord surpris. En effet, il est bien connu qu'un milieu poreux se remplit complètement de liquide à une pression inférieure à P_{sat} par condensation capillaire. Aussi dans un premier temps, nous nous sommes demandés si notre méthode de mesure de la densité de l'hélium confiné ne conduisait pas à un artefact expérimental (§ 3.3).

Le phénomène de condensation capillaire pour $P < P_{sat}$ ne fait quant à lui aucun doute. Aussi, pour justifier l'existence d'une phase blanche à P_{sat} (phénomène propre aux aérogels), nous avons essayé d'expliquer en quoi la condensation capillaire dans un aérogel peut être différente de celle observée dans les autres milieux (§ 3.4).

3.3 La condensation à P_{sat}

Le fait que la densité de la phase blanche soit inférieure à celle du liquide, laisse supposer qu'une partie de l'hélium confiné dans l'aérogel, se trouvant à l'état gazeux juste en dessous de P_{sat} , condense à P_{sat} . Ce saut de densité est une fraction importante de $\rho_L - \rho_G$, de l'ordre de 30%. La quantité d'hélium qui condense à P_{sat} est donc significative.

Il faut cependant bien comprendre qu'il nous est impossible avec notre pendule d'étudier directement cette condensation à P_{sat} . En effet la présence d'une interface liquide-gaz dans la cellule (résultant de la condensation de l'hélium libre à P_{sat}), rend notre dispositif inopérant et ce pour deux raisons:

- A P_{sat} , l'interface liquide-gaz de l'hélium libre est présent dans la cellule et perturbe

le fonctionnement du pendule. Quand il se situe au niveau de l'aérogel, la force due à la tension de surface ($\sigma_K \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ N.m}^{-1}$) est de l'ordre de 0.5 mN , soit 500 fois plus que la force d'excitation $F_{exc} \approx 1 \mu\text{N}$.

- Par ailleurs, dans une situation diphasique, la capacité de mesure de ρ_{out} ne donne pas une indication fiable de la densité au niveau de l'aérogel.

3.3.1 Critique de notre méthode de mesure de ρ_{in}

Comme nous ne pouvons pas mesurer continûment la valeur de ρ_{in} lors du remplissage de l'aérogel par de l'hélium liquide à P_{sat} , il est légitime de se demander si l'existence de ce saut de densité observé à la pression de vapeur saturante de l'hélium libre n'est pas un artefact expérimental dû à l'utilisation du pendule. Les 2 phases de faible compressibilité observées juste en dessous et juste en dessous de P_{sat} seraient alors une unique phase.

Nous avons peu de doutes sur la valeur de ρ_{in} mesurée juste au-dessus de P_{sat} . Les soupçons portent donc sur la valeur de la densité de la phase blanche juste avant P_{sat} . La possibilité d'une erreur vient du fait que l'environnement hydrodynamique de l'aérogel est différent de part et d'autre de P_{sat} :

- A des pressions très peu supérieures à P_{sat} , la densité de l'hélium confiné ρ_{out} est proche de ρ_L , et l'aérogel oscille dans de l'hélium liquide.
- Juste en dessous de P_{sat} , le pendule oscillant dans de l'hélium gazeux, la densité de l'hélium confiné ρ_{in} est nettement supérieure à ρ_{out} .

Le test expérimental réalisé avec un cylindre en Kapton nous a permis de conclure que la modélisation du pendule est correcte dans le cas où la densité de l'hélium est la même à l'intérieur et à l'extérieur du cylindre $\rho_{in} = \rho_{out}$. En revanche ce test ne garantit pas que, dans le cas où l'hélium confiné a une densité plus élevée que l'hélium libre, le calcul de la densité ρ_{in} (équ. 2.4) soit juste.

On peut aussi se demander si nous n'avons pas imposé des valeurs incorrectes aux paramètres qui permettent de calculer ρ_{in} à partir de la mesure de période T : période dans le vide T_0 , coefficient d'entraînement hydrodynamique K et densité de l'aérogel ρ_{aero} . Les simulations que nous avons faites montrent qu'il est impossible à partir de nos mesures

de période d'obtenir la même densité ρ_{in} avant et après P_{sat} , en changeant simplement les valeurs de ces 3 paramètres (dans des proportions raisonnables).

A priori, nous n'avons donc aucune raison de remettre en cause la validité de notre dispositif.

3.3.2 Isothermes d'adsorption classiques

Pour s'assurer que nos mesures avec le pendule étaient correctes, nous avons par ailleurs réalisé des isothermes d'absorption, en mesurant directement la densité de l'hélium confiné dans l'aérogel Cu150: l'échantillon est placé dans une cellule, qui épouse parfaitement la forme de l'aérogel. Le volume mort, qui est rempli d'hélium non confiné dans l'aérogel, est alors inférieur à 5% du volume total. Un débitmètre régulateur permet de remplir ou de vider la cellule (c'est à dire l'aérogel) avec un débit d'hélium constant à 1 % près. La mesure du temps permet donc de connaître la variation de densité de l'hélium dans l'aérogel.

Les isothermes ainsi obtenues (fig. 3.6) ont une allure semblable à celle déduite des mesures de période du pendule. On constate la présence d'une forte augmentation de densité en fonction de la pression en dessous de P_{sat} ; Cette variation brutale de densité ne s'effectue pas à pression constante et est hystérétique. A P_{sat} , l'isotherme présente un saut de densité. Cependant ce saut est 3 fois plus faible que lors des mesures avec le pendule.

Cette différence entre ces 2 isothermes est difficile à justifier. On peut néanmoins constater que l'aérogel est, dans un cas, en contact avec les parois de la cellule, alors que, dans le cas du pendule, il se trouve entouré d'hélium libre; le contact avec des parois métalliques pourrait peut être modifier la condensation de l'hélium dans le milieu poreux.

Le désaccord entre ces deux expériences laisse malgré tout planer un doute sur la validité de nos mesures de densité ρ_{in} avec le pendule et sur l'existence d'un saut de densité à P_{sat} .

La publication d'isothermes d'adsorption de l'azote dans les aérogels [41] et leur interprétation par Scherer [40], nous ont cependant conforté dans notre première analyse: le remplissage de l'aérogel n'est pas complet à P_{sat} .

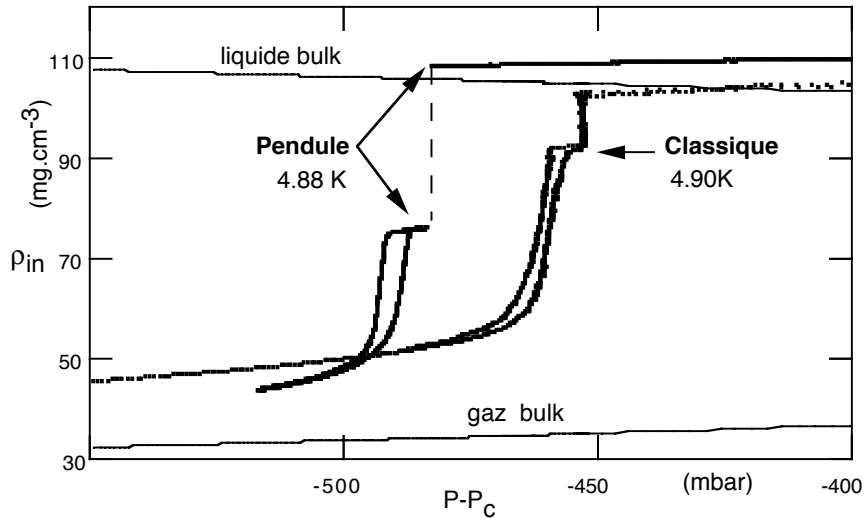


FIG. 3.6 – Isothermes réalisées avec pendule et par mesure "directe" de ρ_{in}

3.4 La condensation capillaire ($P < P_{sat}$)

3.4.1 Etude à différentes températures

La condensation capillaire de l'hélium dans l'aérogel a été étudiée à différentes températures entre 4.3 K et 5.21 K.

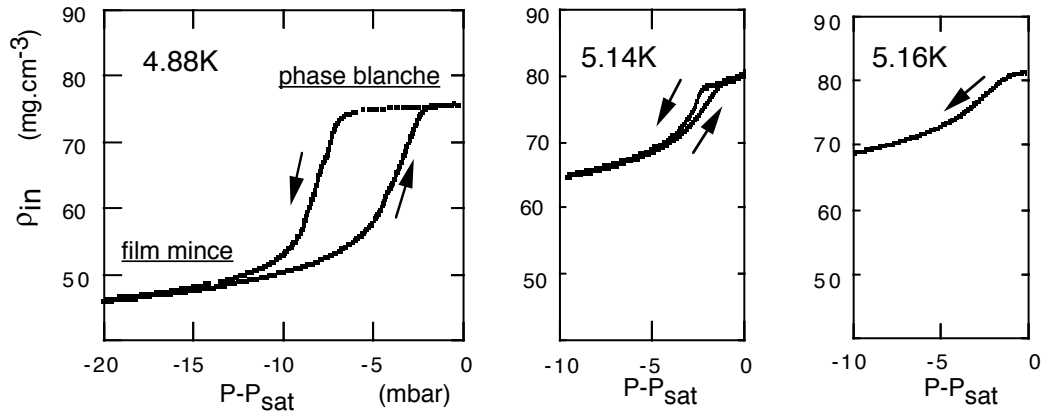


FIG. 3.7 – Condensation capillaire

Quand on se rapproche du point critique, on constate que la transition entre la phase "film mince" et la "phase blanche" est de plus en plus progressive, la compressibilité de

l'hélium confiné devenant de plus en plus uniforme:

- A 4.88 K, le maximum de compressibilité au niveau des flancs du cycle d'hystérésis est de l'ordre $10^4 \text{ mg.cm}^{-3}.\text{bar}^{-1}$, alors que le minimum dans la "phase blanche" est 50 fois plus faible.
- A 5.14 K, ces 2 compressibilités ne sont plus que dans un rapport 5.

Par ailleurs, on constate en comparant les courbes à 4.88 K et 5.14 K, que la largeur du cycle d'hystérésis diminue très nettement quand on se rapproche de la température critique. Faute de temps (rappelons que la durée de chaque expérience est de plusieurs jours), nous n'avons pas systématiquement étudié l'influence de la vitesse de remplissage ou de vidage aux températures supérieures à 5.14 K. En particulier, nous ne disposons que d'un seul cycle aller-retour à 5.19 K. Nous ne savons donc pas si l'hystérésis disparaît pour une température inférieure à la température critique de l'hélium bulk ($T_c = 5.195 \text{ K}$). Une étude plus systématique des effets du temps sur ces cycles est présentée au paragraphe 3.4.4.

A des pressions inférieures à P_{sat} , l'existence d'une **séparation de phases**, analogue à la transition liquide-gaz de l'hélium libre, semble ainsi exclue. Il est en particulier impossible d'identifier clairement une densité à saturation de la phase "gazeuse". A l'inverse, aussi bien la croissance rapide, mais progressive de la densité à une pression légèrement inférieure à celle de vapeur saturante que l'hystérésis sont très similaires à ce qu'on observe dans de nombreux matériaux poreux. A titre d'exemple, nous avons reproduit sur la figure 3.8 une isotherme d'adsorption de l'azote dans le Vycor [17]. Ce comportement est habituellement interprété en termes de **condensation capillaire**. Dans le paragraphe suivant, nous résumons brièvement l'origine de ce phénomène pour des matériaux où les pores sont essentiellement des cavités. Nous verrons cependant que, pour de tels matériaux, le remplissage est complet à la pression de vapeur saturante, contrairement à ce que nous observons dans les aérogels. Nous interprétons alors cette différence comme résultant de la géométrie particulière de ces aérogels, qui sont constitués de brins enchevêtrés, plutôt que de cavités.

3.4.2 Condensation capillaire dans des pores cylindriques

Les courbes de la figure 3.8 montrent un remplissage des milieux poreux à une pression nettement inférieure à la pression de vapeur saturante P_{sat} . Ceci résulte simplement du fait

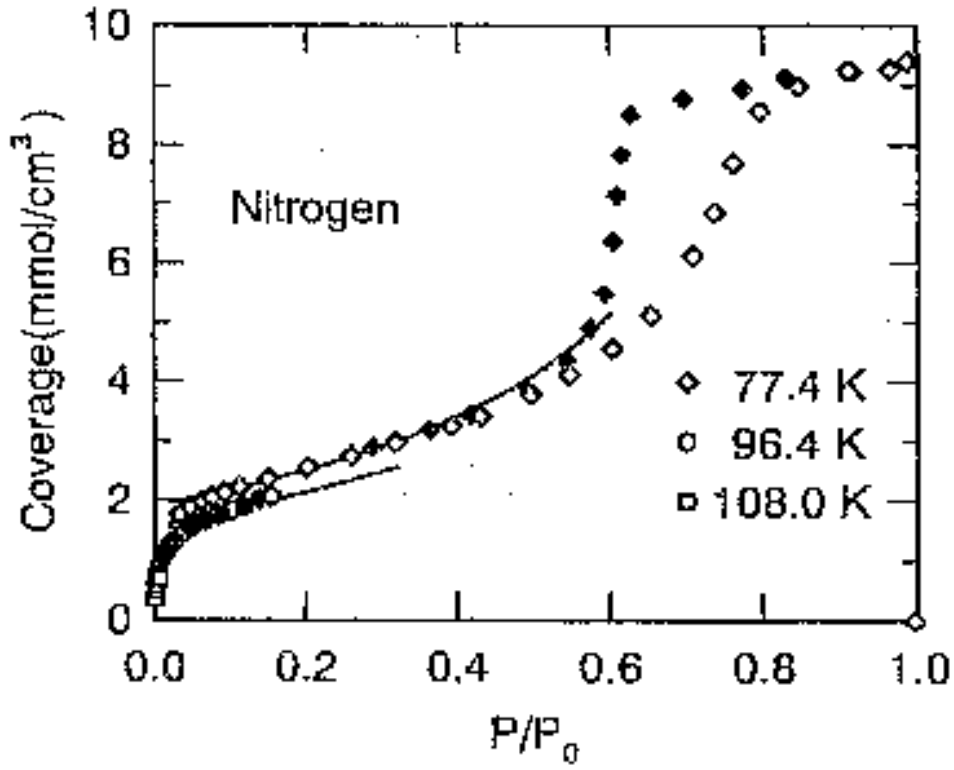


FIG. 3.8 – Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote dans du vycor (d'après [17])

que, dans les pores, l'interface liquide-gaz est courbée (le liquide mouillant les parois), ce qui déplace la pression d'équilibre.

En effet, à cause de la loi de Laplace, les pressions diffèrent dans le liquide (P_L) et le gaz (P_G). On a

$$P_L - P_G = \frac{\alpha}{R} \quad (3.1)$$

où $1/R$ est la courbure moyenne de l'interface (somme des courbures principales), soit respectivement $2/a$ et $1/a$ pour une sphère et un cylindre de rayons a . Par ailleurs, l'égalité des potentiels chimiques impose

$$\rho_L(P_L - P_{sat}) = \rho_G(P_G - P_{sat}) \quad (3.2)$$

où nous avons supposé le déplacement de P_G par rapport à la pression de vapeur saturante assez petit pour négliger la compressibilité du gaz. On en déduit le déplacement des pressions :

$$P_L - P_{sat} = \frac{\alpha}{R} \frac{\rho_L}{\rho_L - \rho_G} \quad (3.3)$$

$$P_G - P_{sat} = \frac{\alpha}{R} \frac{\rho_G}{\rho_L - \rho_G} \quad (3.4)$$

Ainsi, dès que sa densité n'est pas négligeable, la pression du gaz à l'équilibre de phases est inférieure à celle pour une interface plane.

Pour décrire l'ensemble d'une isotherme, il faut prendre en compte l'adsorption. Le potentiel $U(\mathbf{r})$ d'interaction avec le substrat s'ajoute aux potentiels chimiques des deux phases, si bien que les pressions locales ne sont pas modifiées par rapport au cas précédent. Par contre, la pression (P) mesurée dans le gaz, loin du substrat, est inférieure à la valeur donnée par 3.4. Le potentiel chimique total étant constant dans le gaz, on a, de façon similaire au §3.2.3:

$$(P - P_G) = \rho_G U(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

en se restreignant au voisinage de la pression de saturation (mais pas nécessairement pour un gaz parfait). On trouve finalement l'équation régissant l'équilibre du film liquide :

$$P - P_{sat} = \rho_G \left(U(\mathbf{r}) + \frac{\alpha}{R} \frac{1}{\rho_L - \rho_G} \right) \quad (3.6)$$

Pour un film assez mince, on peut considérer le substrat comme plan, et l'interaction (par unité de masse) $U(\mathbf{r}) = -\frac{C'}{z^3}$, avec $C' = R C/M$, où M est la masse molaire et $C = 1500 \text{ K } \text{\AA}^3$ comme précédemment et R la constante des gaz parfaits.

Si on trace alors, pour une cavité cylindrique, la pression P en fonction de l'épaisseur z adsorbée (définie figure 3.9a), on constate qu'elle présente un maximum à $P_{max} < P_{sat}$ (La courbe est similaire à celle de la figure 3.12 obtenue pour une cavité sphérique). En fonction de la pression P , le film devient donc instable à P_{max} , et le pore cylindrique se remplit alors complètement.

La valeur de P_{max} dépend du diamètre du pore par rapport à la longueur caractéristique qui apparaît dans l'équation 3.6, donnée par :

$$r^* = \left(\frac{C'(\rho_L - \rho_G)}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.7)$$

Pour un pore de rayon a grand devant r^* , l'épaisseur adsorbée, au moment où le film devient instable, est faible devant a , et la pression P_{max} est proche de celle donnée par l'effet capillaire seul pour un cylindre de rayon a , soit $P_{max} - P_{sat} = \frac{\alpha}{a} \frac{\rho_G}{\rho_L - \rho_G}$. Par contre, si a est comparable à ou petit devant r^* , le rayon à prendre en compte au moment de l'instabilité est réduit par rapport à a , ce qui déplace P_{max} vers le bas (l'adsorption

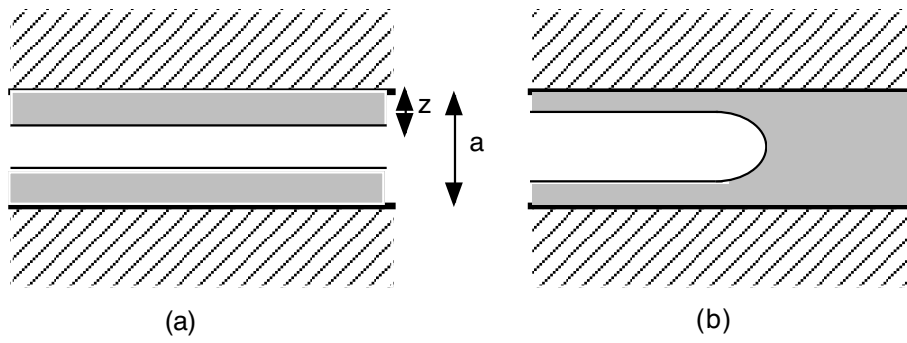


FIG. 3.9 – (a) remplissage d'un pore cylindrique de rayon a par un film d'épaisseur z (situation lors de l'instabilité). (b) : vidage. La courbure différente de l'interface dans les deux cas donne une différence entre les pressions de remplissage et de vidage.

augmente l'effet de confinement). Le calcul, plus complexe dans cette limite où on ne peut plus négliger la courbure du substrat, a été effectué par Saam et Cole [36].

Ces auteurs ont par ailleurs montré que, lorsqu'on décroît la pression une fois le pore rempli, l'état plein du pore reste métastable jusqu'à une pression P_{vidage} inférieure à P_{max} . Cette pression correspond à la coexistence d'un film mince et de liquide occupant toute la section du pore, les deux régions étant séparées par une interface courbée (voir figure 3.9b). Une fois cette pression atteinte, le pore se vide par recul de l'interface, jusqu'à ne plus laisser subsister qu'un film d'épaisseur constante le long du pore. Dans la limite d'un pore de grand rayon devant r^* , l'interface est sphérique, et $P_{vidage} - P_{sat} = \frac{2\alpha}{a} \frac{\rho_G}{\rho_L - \rho_G}$. Comme noté dans la référence [32], c'est la différence de courbure moyenne entre un cylindre et une sphère qui explique la différence entre P_{vidage} et P_{max} !

Les isothermes d'adsorption et de désorption calculées par Saam et Cole pour deux valeurs de a/r^* sont reproduites figure 3.10. On notera que l'effet de l'adsorption est de réduire l'écart relatif de P_{vidage} et P_{max} par rapport à P_{sat} , par rapport à la limite capillaire pure discutée ci-dessus, où cet écart est d'un facteur 2. Le calcul de Saam et Cole fournit ainsi un mécanisme vraisemblable de l'hystérésis observé dans les expériences. Comme l'ont montré ces auteurs, la prise en compte d'une distribution de taille de pores permet de retrouver des formes d'isothermes proches de celles mesurées pour l' ^4He dans le vycor.

3.4.3 Comparaison à notre situation

La similarité des courbes figure 3.8 à celles que nous observons nous pousse à extraire une taille typique a de cavités dans notre aérogel, à partir de la position en pression du

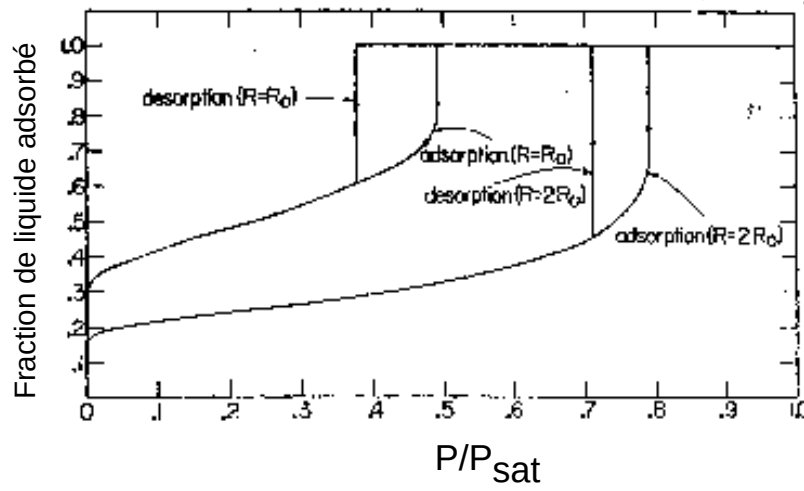


FIG. 3.10 – Calcul d'isothermes d'adsorption et de désorption de l'hélium dans des pores cylindriques de rayon r^* et $2 r^*$ (d'après [37])

coude de l'isotherme d'adsorption. Dans une première approximation, nous négligeons l'adsorption, ce qui fournit une borne inférieure de a (qui devient exacte si $a/r^* \gg 1$). A partir des données de la littérature [25], nous avons calculé sur la figure 3.11 le produit $a(P_{max} - P_{sat}) = \frac{\alpha \rho_G}{\rho_L - \rho_G}$, exprimé en nm.mbars en fonction de la température. Sur la même figure, nous avons également porté en angstroms la longueur r^* , qui se comporte essentiellement comme la racine carrée de l'inverse du produit ci-dessus (eq.3.7). Lorsqu'on s'approche du point critique, l'énergie de surface s'annule plus vite que la différence de densité entre les deux phases¹, si bien que le produit $a(P_{max} - P_{sat})$ tend vers 0, et r^* diverge avec un exposant proche de -1/2. On s'attend donc à ce que la position du cycle d'hystéresis se rapproche de la pression de vapeur saturante lorsque la température augmente, ce qui est bien ce qu'on observe.

Pour les températures de 4.88 K et 5.14 K de la figure 3.7, le produit $a(P_{max} - P_{sat})$ vaut environ respectivement 100 et 30 nm.mbars. Le décalage observé à 4.88 K est de 5 mbars, correspondant à une taille caractéristique a de 20 nm. Le décalage à 5.14K est environ de 2.5 mbars, donc un peu élevé par rapport à une simple règle de 3. Ceci pourrait résulter du fait que r^* devient comparable à a dans cette plage de températures ($r^* = 8$ nm à 5.14 K), ce qui renforce l'effet de la capillarité, comme nous l'avons discuté. Pour cet aérogel basique,

1. l'exposant μ de $\alpha \propto t^\mu$ est supérieur à l'exposant β de $(\rho_L - \rho_G) \propto t^\beta$: $\mu = \gamma + 2\beta - \nu \simeq 1.3$, voir [1].

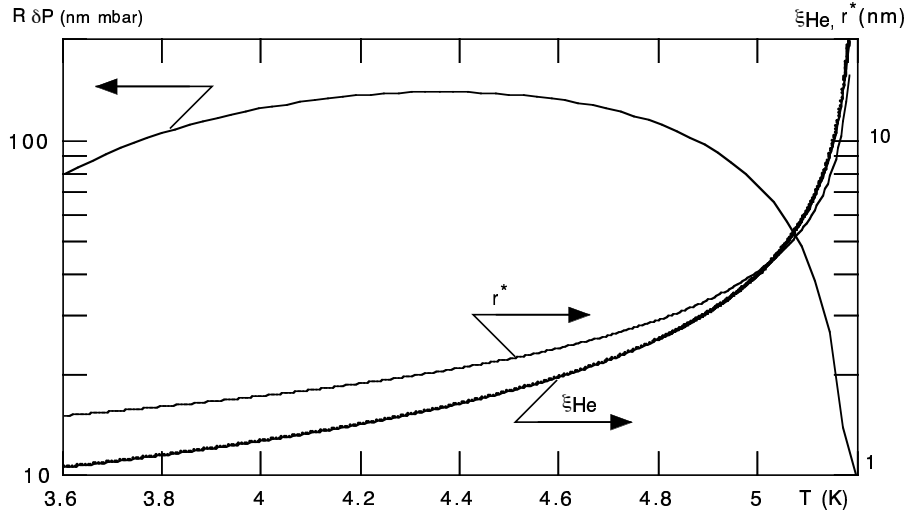


FIG. 3.11 – En fonction de $T(K)$, sont portés: le produit de la pression capillaire (pour des pores cylindriques) par le rayon ; la portée r^* du potentiel de van der Waals , et la longueur de corrélation ξ_{He} .

cette échelle de longueur de 20 nm est de l'ordre de la taille des petites cavités (et du diamètre des brins de silice , 20 nm) (§1.2.3). Il nous semble ainsi probable que la partie rapidement croissante de l'isotherme d'adsorption corresponde au remplissage de ces plus petites cavités.

Ceci étant, nous avons vu plus haut, qu'à la pression de vapeur saturante, la fraction remplie varie entre 60% et 80% selon la méthode utilisée pour l'estimer (pendule ou isotherme classique), mais que dans tous les cas, l'aérogel ne semble pas plein à cette pression. Nous pensons que ce comportement résulte de la structure ouverte des aérogels, où le réseau des brins de silice ressemble plus à un grillage qu'à un réseau de cavités. Comme nous allons le discuter maintenant, l'adsorption sur des surfaces convexes conduit en effet naturellement à un remplissage partiel à la pression de vapeur saturante.

3.4.3.1 Adsorption sur des sphères et sur des cylindres.

Nous avons vu au §3.2.3, que l'épaisseur typique de nos 'films' excède le rayon a des particules. Dans ce cas, la valeur calculée pour l'épaisseur est surestimée. Par ailleurs, sur une particule sphérique, le film garde une épaisseur finie même à P_{sat} , ce qui explique qualitativement l'existence d'une 'phase blanche' à cette pression.

Nous nous intéressons dans un premier temps au cas de l'adsorption sur une sphère

unique de rayon a . On peut calculer l'épaisseur du film (ou le rayon r de la goutte adsorbée) à partir de l'équation 3.6 en remplaçant R par $-r$ pour tenir compte du signe de la courbure, soit :

$$P - P_{sat} = \rho_G \left(U(r) - \frac{2\alpha}{r} \frac{1}{\rho_L - \rho_G} \right) \quad (3.8)$$

Le potentiel d'interaction $U(r)$ avec la sphère se calcule à partir du potentiel de paire. On trouve

$$U(r) = \frac{8C'}{r^3} \left(\frac{v}{1-v^2} \right)^3 \quad (3.9)$$

avec $v = a/r < 1$. On vérifie bien les deux limites $-C'/(r-a)^3$ près de la sphère, et $8C'a^3/r^6$ très loin. En injectant $U(r)$ dans l'équation (3.8), on en déduit la forme de l'isotherme d'adsorption : la figure 3.12 donne un exemple pour une sphère de rayon 10 nm, à $T=5$ K ($r^* = 40\text{\AA}$). On notera que l'approximation d'un substrat plan surestime l'épaisseur adsorbée même pour un film de 1 nm. A titre de comparaison, nous avons également porté l'isotherme correspondante pour une cavité sphérique de rayon 10 nm (calculée en supposant que le potentiel de Van der Waals est celui du substrat plan). Dans ce dernier cas, la pression de remplissage est 40 mbars plus faible que la pression de saturation².

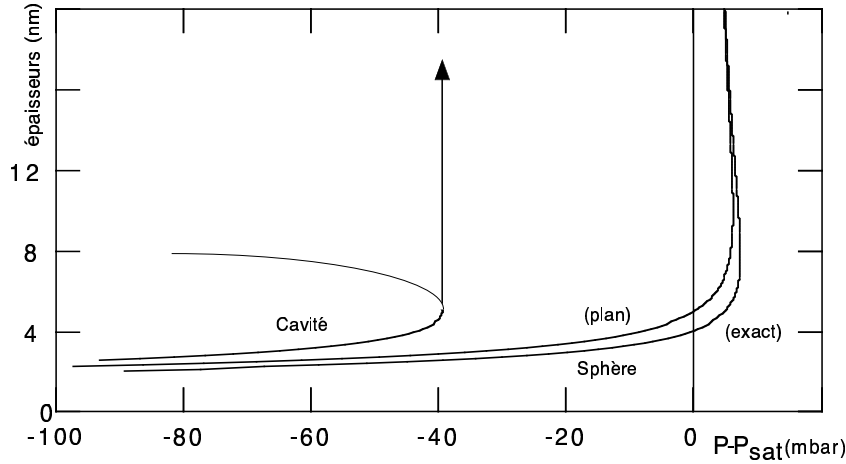


FIG. 3.12 – *Epaisseur de film (en nm) en fonction de l'écart à la pression de vapeur saturante calculée à 5 K pour différentes géométries : dans une cavité de rayon 10 nm (approximation plane du potentiel de van der Waals) et sur une sphère de rayon 10 nm (approximation plane et expression exacte).*

2. La différence par rapport au paragraphe précédent (écart de quelques mbars pour une cavité cylindrique de rayon 20 nm) résulte du rôle combiné de la géométrie, de la taille, et de l'effet majoré de l'adsorption.

Il est instructif de calculer l'épaisseur adsorbée, dans la situation d'équilibre stable à $P = P_{sat}$ où :

$$\frac{2\alpha}{r} = (\rho_L - \rho_G)U(r) \quad (3.10)$$

A la pression de saturation, le rayon r du film, relatif à celui de la sphère (c'est à dire v), satisfait donc :

$$\frac{v^5}{(1 - v^2)^3} = \frac{\alpha a^2}{4C'(\rho_L - \rho_G)} = \left(\frac{a}{2r^*}\right)^2 \quad (3.11)$$

où nous avons fait apparaître la longueur caractéristique r^* définie plus haut.

Le rayon de la sphère doit ainsi être comparé à cette longueur r^* . Pour $a \gg r^*$, on a $v \simeq 1$ et on retrouve un film d'épaisseur bien inférieure à a . Par contre, pour $a \ll r^*$, le film est beaucoup plus épais: $r^* \gg r \gg a$.

A partir de ce calcul, nous pouvons estimer un taux de remplissage dans la phase blanche à $P = P_{sat}$, en considérant l'aérogel comme une distribution aléatoire de sphères de rayon a , et en négligeant les éventuels contacts entre films (c'est à dire les phénomènes collectifs). Dans cette hypothèse, la fraction volumique de liquide adsorbée à P_{sat} est donnée par

$$V_{adsorbé par Volume} = \phi \left(\frac{1}{v^3} - 1 \right) \quad (3.12)$$

, qui est portée en fonction de a/r^* sur la figure 3.13.

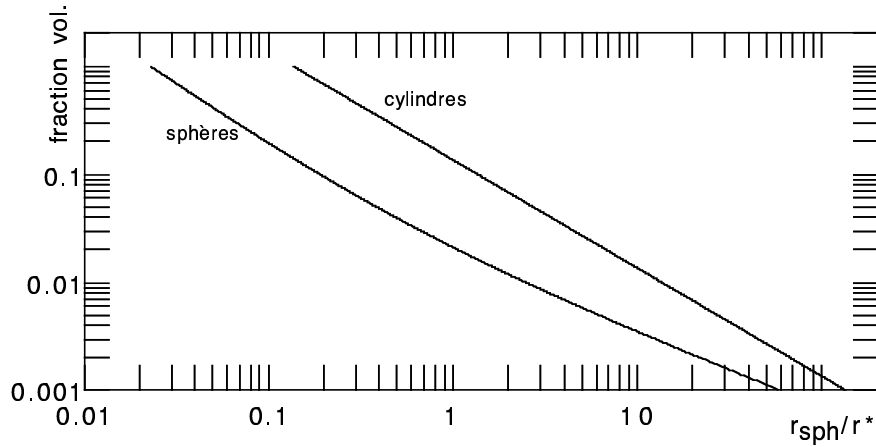


FIG. 3.13 – La fraction volumique adsorbée (Volume adsorbé par Volume) à $P = P_{sat}$, en fonction de a/r^* , pour un aérogel de fraction solide $\phi = 5\%$ (porosité 95%) dans deux cas de figure : (a) pour des sphères ; (b) pour des cylindres fins (i.e. de rayon plus faible que la portée caractéristique r^* du potentiel de van der Waals) L'ordre de grandeur de r^* est de 8 nm à $T = 5$ K, et 3.5 nm à 4.2 K.

Dans nos conditions ($a = 10$ nm) , en absence de contacts entre billes, nous devrions donc nous attendre à P_{sat} à des taux de remplissage de l'ordre de 5 à 10%. Ces taux sont certes finis, mais beaucoup plus faibles qu'expérimentalement. Ceci résulte du fait que nous avons négligé les phénomènes collectifs dans cette description sommaire.

Pour l'illustrer, nous pouvons répéter le même calcul non pour des sphères, mais pour des cylindres indépendants. Pour simplifier, nous considérons la limite de cylindres fins ($a < r^*$), dans laquelle le film est suffisamment épais à la pression de vapeur saturante pour utiliser la limite asymptotique de l'interaction avec un cylindre, $U(R) = \frac{3\pi C' S}{R^5}$, où $S = \pi a^2$ est la section du cylindre. Dans l'équation 3.10, $\frac{2\alpha}{r}$ est par ailleurs remplacé par $\frac{\alpha}{r}$. L'équation 3.12 devient alors :

$$V_{adsorbé par Volume} = \phi \frac{\sqrt{3}\pi r^*}{2a} \quad (3.13)$$

Cette expression est aussi portée figure 3.13, pour la même fraction volumique $\phi = 5\%$ que ci-dessus. Dans la limite de validité du calcul, la fraction adsorbée est presque un ordre de grandeur plus élevée que dans le cas des sphères. Même si cette limite ne correspond pas à la réalité, l'intérêt de ce calcul est d'illustrer comment des corrélations à longue portée peuvent influencer sur la fraction condensée à la pression de vapeur saturante. En effet, les deux calculs ci-dessus correspondent à des objets de dimensions fractales d_f respectivement 0 et 1. On comprend donc qu'un système avec $d_f > 1$ puisse donner un taux de remplissage important, même si $a \approx r^*$ et $\phi \ll 1$.

3.4.3.2 Bilan sur la condensation capillaire.

Pour expliquer nos observations, nous devons finalement invoquer deux phénomènes :

- à faible distance des brins de silice, l'adsorption est freinée par les effets capillaires, car les interfaces silice-fluide ont une concavité en moyenne orientée vers la silice. Ce phénomène expliquerait le remplissage incomplet de l'aérogel à la pression de vapeur saturante P_{sat} .

- la valeur élevée (compte tenu de la taille des brins de silice) de la fraction remplie à P_{sat} , ainsi que la croissance rapide de l'adsorption en dessous de P_{sat} s'expliqueraient alors en termes de phénomènes coopératifs. Le réseau des brins d'aérogel forme localement des microcavités, où l'effet de la capillarité tend à favoriser la présence de liquide.

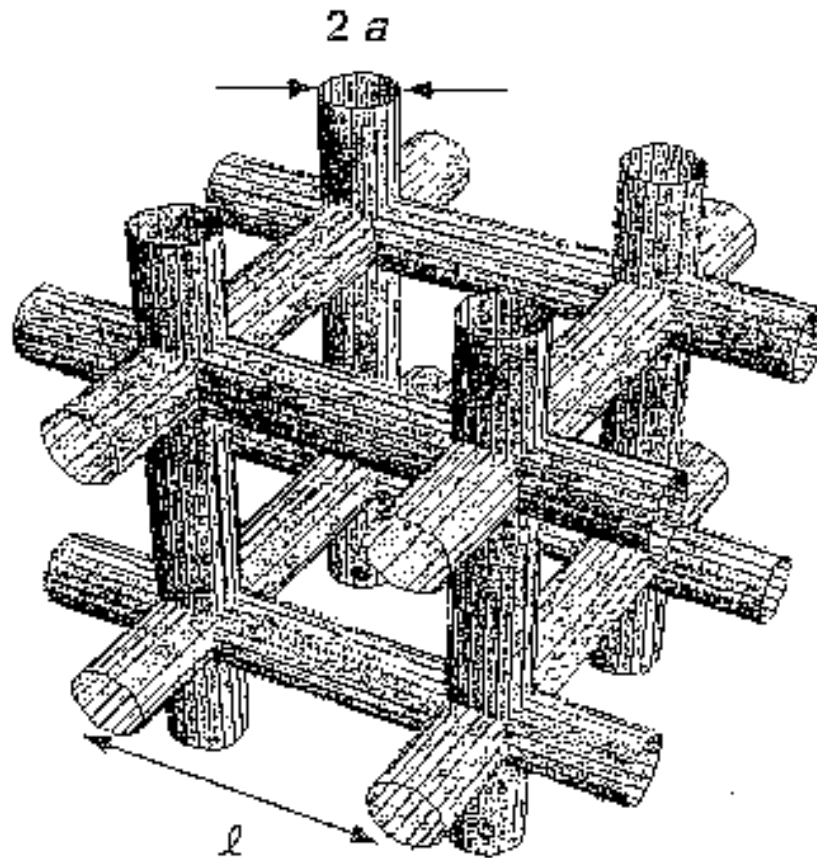


FIG. 3.14 – *Modèle de matrice de silice permettant d'expliquer la condensation de l'azote dans un aérogel (d'après [40])*

En fait, une approche explicite de ce problème a été récemment proposée par Scherer [39] [40], pour expliquer l'adsorption d'azote liquide précisément dans des aérogels de silice. La figure 3.15 illustre la géométrie retenue par cet auteur, et la comparaison du comportement calculé à des mesures expérimentales [41]. On remarquera que le modèle de Scherer rend bien compte de l'hystérésis et du remplissage incomplet à P_{sat} (le remplissage complet correspondrait à un volume adsorbé de $3.2 \text{ cm}^3/\text{g}$). Il serait intéressant de reproduire ces calculs dans notre cas. Cependant, il faut remarquer que le calcul de Scherer ne semble pas prédire de plateau à P_{sat} pour l'isotherme d'adsorption, contrairement à ce que nous semblons observer (voir figure 3.7). Ce dernier phénomène, s'il est ultérieurement confirmé par des mesures optiques, resterait à expliquer.

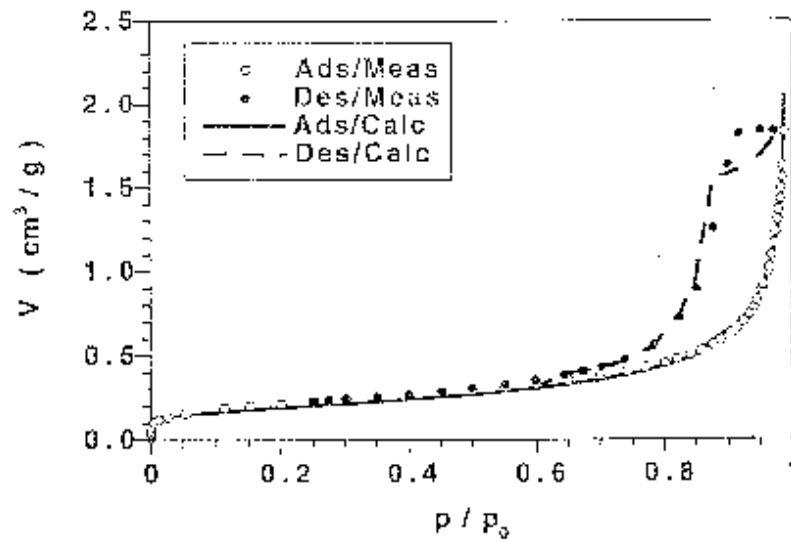


FIG. 3.15 – Isothermes d'adsorption de l'azote dans un aérogel; données expérimentales et valeurs calculées (d'après [41])

3.4.4 Etude de l'hystérésis: Dynamique lente

Pour étudier l'hystérésis et notamment pour vérifier qu'elle n'est pas uniquement due à des problèmes thermiques, nous avons réalisé à 4.88 K une très longue série de cycles, en modifiant le débit d'hélium d'un facteur 2 d'une expérience à l'autre. Ces résultats sont reportés sur la figure 3.16. Une analyse quantitative de ces données s'avère difficile quoique nous soyons convaincus que ces résultats montrent l'existence de constantes de temps très longues dans ce système.

On remarque tout d'abord, que quand on réduit le débit d'un facteur 2, la largeur du cycle diminue, mais dans un rapport nettement inférieur à 2 pour les débits les plus faibles, ce qui exclut que la largeur du cycle soit due à un gradient de température comme celui envisagé au paragraphe 3.1.3.

Dans le but de rendre plus quantitative cette impression, nous avons calculé la surface de ces cycles, que nous portons sur la figure 3.17, en fonction de la valeur de $\frac{d\rho_{in}}{\rho_c dt}$ (en h^{-1}) mesurée sur le flanc des cycles (c'est à dire la plus grande valeur de $\frac{d\rho_{in}}{\rho_c dt}$). La barre d'erreur typique sur cette surface est sensiblement de la taille des symboles. Il apparaît très clairement sur cette figure que l'énergie dissipée lors d'un cycle n'est pas proportionnelle au débit. En particulier, pour les débits les plus faibles (0.01/h), il semble que le système

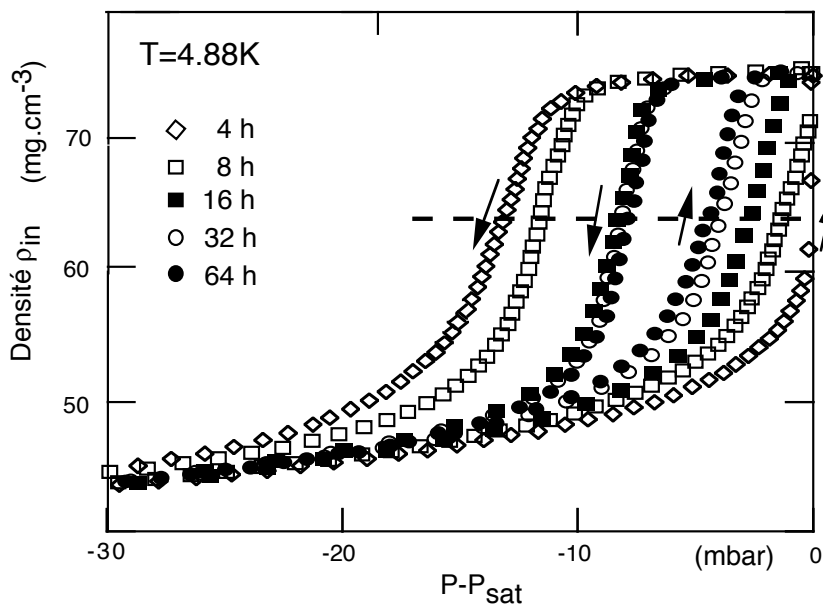


FIG. 3.16 – Dépendance des cycles d’hystérésis de la condensation capillaire, avec la vitesse. La durée du remplissage ou du vidage, quand la pression relative $P - P_{sat}$ varie entre -30 mbar et 0, est portée sur la figure.

tende vers une dissipation non nulle à vitesse nulle (états réellement métastables).

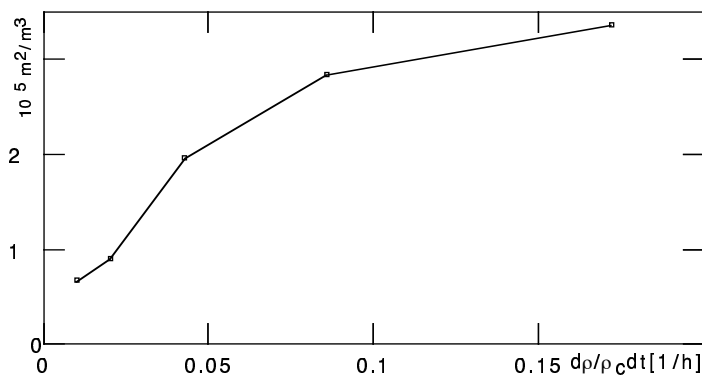


FIG. 3.17 – Energie dissipée par unité de volume, lors des cycles de la figure 3.16 , portée en fonction du débit. Ces énergies sont converties en surface par unité de volume, en divisant par la tension de surface.

Si le phénomène irréversible, responsable de l’existence de l’hystérésis, est le mouvement d’interfaces liquide-gaz au sein de l’échantillon, nous attendons que cette énergie soit une fraction de l’énergie de surface.

La surface des cycles portée figure 3.17 est en fait l’énergie $\oint \frac{dP}{\rho}$ évaluée par unité de volume, et divisée par la tension de surface à la température $T=4.88K$. La quantité qui en

résulte est une densité d'interface qui s'exprime en m^2/m^3 . Nous pouvons la comparer à la surface spécifique attendue pour l'échantillon ($\simeq 310^7 \text{ m}^2/\text{m}^3$). On constate donc que les énergies en jeu dans la dissipation, sont une faible fraction (1%) au maximum de la surface spécifique. Ceci rend tout à fait plausible le mécanisme de dissipation que nous proposons, lié au mouvement d'une interface en présence de piègeage. Rappelons que ce mécanisme est retenu dans les références [5] et [31] comme susceptible d'engendrer une dynamique particulièrement ralentie.

Un phénomène analogue, mais avec une dimensionalité différente a été étudié en détail par l'équipe de E.Rolley [33],[35]. Il s'agit alors du mouvement d'une ligne (dimension 1) matérialisée par l'interface film épais-paroi sèche. La dynamique de ce processus a été étudiée à l'échelle des défauts ponctuels artificiels implantés sur le substrat dans [35].

Une étude comparable sur le système 3D serait certainement intéressante, mais nous semble très difficile du fait des échelles de longueurs très courtes, et du caractère 3D qui rend les méthode d'imagerie très délicates. Nous envisageons pour le futur, une étude de la dynamique de cette interface par une mesure à grande échelle de l'autocorrélation temporelle de la lumière diffusée par l'hélium.

3.5 *Comportement critique et Diagramme de phases*

3.5.1 *Comportement près du point critique*

Toute notre approche de la condensation capillaire repose sur l'hypothèse implicite que l'interface liquide-gaz est bien définie à l'échelle des brins de silice. Or, lorsqu'on s'approche du point critique, la longueur de corrélation ξ_{He} , qui donne l'épaisseur caractéristique de l'interface liquide-gaz, diverge (approximativement comme $\xi_{He} = 0.5t^{-0.635}$ en nm) . Suffisamment près du point critique, elle devient comparable aux tailles des cavités délimitées par les filaments de silice. A titre d'exemple, ξ_{He} vaut environ $300 \text{ \AA}$, 10 mK sous le point critique. On peut alors (éventuellement!) espérer retrouver une vraie transition de phase du premier ordre dans l'aérogel, dans cette plage de températures. Cette transition séparerait la phase liquide confiné d'une phase moins dense, dont on peut penser qu'elle serait la continuation de ce que nous avons dénommé la phase blanche.

Dans cet esprit, nous avons tenté de suivre l'évolution du saut de densité à P_{sat} en fonction de la température. L'isotherme réalisée 6 mK en dessous de la température critique

de l'hélium libre (voir Fig. 3.18), présente à P_{sat} un saut de densité entre la "phase blanche" et la phase liquide. Il n'est pas de même de celle réalisée 6 mK au dessus. On peut donc affirmer que la transition du premier ordre à P_{sat} , a un point critique confondu avec celui de l'hélium libre, à mieux que 6 mK. Il est malheureusement cependant difficile de se rapprocher beaucoup plus de T_c . En effet, au voisinage du point critique liquide-gaz la compressibilité de l'hélium diverge, le gradient de pression du au champ de pesanteur de l'ordre 0.1 mbar/cm , provoque alors un gradient de densité vertical qui devient significatif.

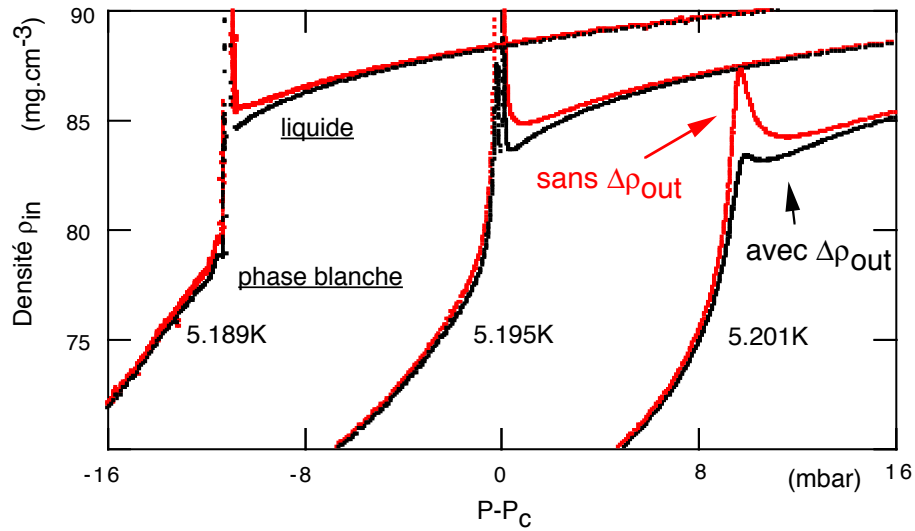


FIG. 3.18 – Isothermes proches du point critique de l'hélium libre ($T_c=5.195K$). La prise en compte d'un gradient de densité entre le pendule et la capacité conduit aux courbes notées 'avec $\Delta\rho_{out}$ '.

La densité mesurée par la capacité plane est alors supérieure à celle présente au niveau du pendule. En remplaçant directement dans l'équation 2.4, on obtient une isotherme qui présente un artefact: la courbe ρ_{in} en fonction de la pression présente un maximum local. Nous avons corrigé cet effet en déterminant à l'aide de l'équation d'état la densité de l'hélium au niveau du pendule à partir de celle mesurée sur la capacité. La courbe obtenue est alors plus lisse. On note cependant qu'elle présente toujours un extremum local. Le diamètre de l'aérogel étant du même ordre de grandeur que la différence de hauteur entre l'aérogel et la capacité, il n'est pas réaliste de penser corriger exactement cet effet. Le calcul précédent donne simplement une idée de l'inhomogénéité de densité de l'hélium bulk au voisinage de l'aérogel. L'écart en densité entre la courbe qui tient compte de la correction et la courbe donne un ordre de grandeur de la barre d'erreur. Nous retenons de cette analyse

qu'il y a certainement un saut de densité à P_{sat} , mais qu'il est illusoire de vouloir le mesurer avec notre méthode à mieux que 5mK de T_c .

La température critique et la pression critique de l'hélium confiné, ne sont pas différentes des valeurs de l'hélium libre à moins de quelques pour mille. Par contre la densité critique de l'hélium confiné est de 82 mg.cm^{-3} (à comparer à celle de l'hélium libre $\rho_c = 70 \text{ mg.cm}^{-3}$).

3.5.2 Diagramme de phases

A l'aide de notre pendule, nous avons mis en évidence 3 "phases" de l'hélium confiné. On passe de la phase "film mince" à la "phase blanche" par condensation capillaire. La phase liquide est obtenue par condensation à P_{sat} de l'hélium "gazeux" présent dans la "phase blanche". Seules la phase blanche et la phase liquide ont une densité (pour température donnée) parfaitement définie. L'absence de palier de condensation lors de la condensation capillaire rend impossible la détermination d'une densité correspondant à la phase "film mince". Elle n'est donc pas représentée sur le diagramme de phase (Fig. 3.19).

Le point critique de l'hélium confiné est cependant décalé de 15% en densité par rapport à celui de l'hélium libre. Par contre

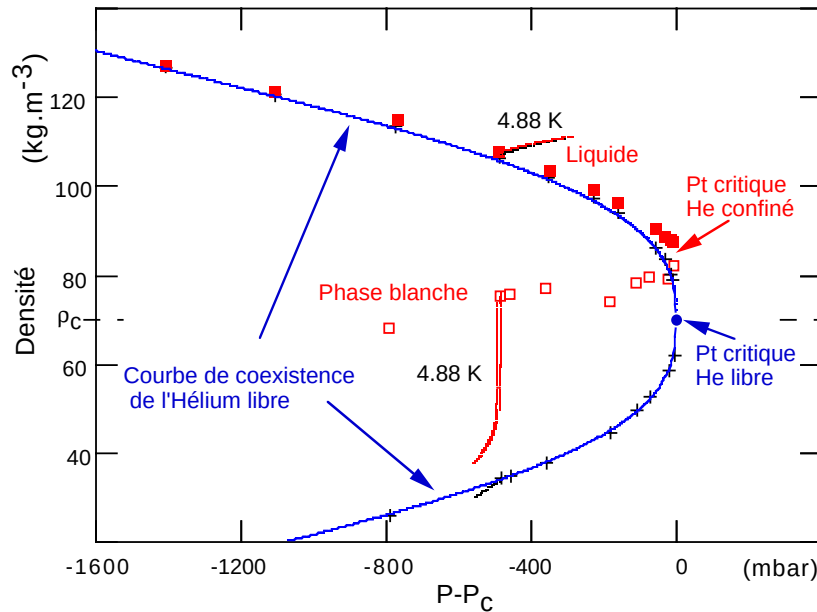


FIG. 3.19 – Diagramme de phases de l'hélium confiné dans un aérogel; La phase blanche est symbolisée par un carré "blanc", la phase liquide par un carré gris. On a représenté l'isotherme à 4.88 K (Fig. 3.4).

Il est important de remarquer que contrairement à l'hélium libre l'hélium confiné dans l'aérogel présente de fortement inhomogénéité de densité. Les valeurs de densité indiquées sur le diagramme de phase (Fig. 3.19) correspondent une densité moyenne calculée à l'échelle macroscopique

MESURE À LA TRANSITION SUPERFLUIDE

Les expériences à la transition superfluide ont été réalisées après l'étude préliminaire à la transition liquide-gaz avec l'échantillon B100 et avant que l'échantillon Cu150 ne soit synthétisé. Surpris par le fait que nous ne pouvions pas déduire du tracé de nos isothermes d'adsorption une valeur de densité à saturation d'une phase gazeuse et d'une phase liquide, nous nous sommes demandé si nos mesures de densité d'hélium confiné étaient correctes.

Aussi avons nous voulu tester notre dispositif à la transition superfluide, pour d'une part, évaluer dans des conditions expérimentales différentes ses performances, et pour, d'autre part, vérifier si nous maîtrisions le principe de son fonctionnement.

Nous avons ainsi constaté que les performances de notre dispositif étaient très bonnes en terme de résolution et de reproductibilité. En établissant un modèle d'écoulement hydrodynamique en présence de superfluide, nous avons déduit des mesures de période la valeur de la densité superfluide de l'hélium confiné. Nous avons alors constaté que la densité superfluide de l'hélium confiné dépend de la température en suivant une loi de puissance avec un exposant critique ζ supérieur à la valeur de l'hélium libre, ce qui est en accord avec les différents résultats déjà publiés.

Notre dispositif permettant de changer aisément d'échantillon, nous avons pu réaliser des mesures de densité superfluide de l'hélium confiné dans 7 aérogels différents et corréler la valeur de ζ aux caractéristiques de ces aérogels. Ces résultats originaux sont présentés au paragraphe 4.3.

4.1 *Le pendule à la transition superfluide*

Nous avons vu que le carré de la période d'un pendule oscillant dans de l'hélium de densité ρ_{out} est proportionnel au rapport de sa masse cinétique et de sa masse pesante. Dans le cas d'un matériau poreux rempli d'hélium de densité ρ_{in} , la période dépend explicitement

de ρ_{in} et de ρ_{out} . Ce calcul suppose que tout l'hélium confiné dans l'aérogel est bloqué dans les pores et donc contribue à son inertie. En présence d'hélium II dans l'aérogel, la composante superfluide ayant une viscosité nulle, une partie de l'hélium peut ne pas être entraînée lors des déplacements du pendule. Ce découplage entre le milieu poreux et l'hélium se traduit par une diminution de la masse cinétique et donc une diminution de la période. En fixant à une valeur constante la densité de l'hélium dans la cellule ρ_{out} et en supposant que la densité à l'intérieur de l'aérogel ρ_{in} est aussi constante, les variations de la période d'oscillation du pendule sont uniquement dues à un changement d'inertie et donc à la présence d'hélium superfluide. En refroidissant la cellule à ρ_{out} constant, nous avons ainsi observé à partir d'une température T_c une diminution de la période du pendule (fig. 4.1). Pour déduire de ces mesures de période la densité superfluide de l'hélium à l'intérieur de l'aérogel $\tilde{\rho}_s$, nous avons établi un modèle hydrodynamique (voir § 4.2).

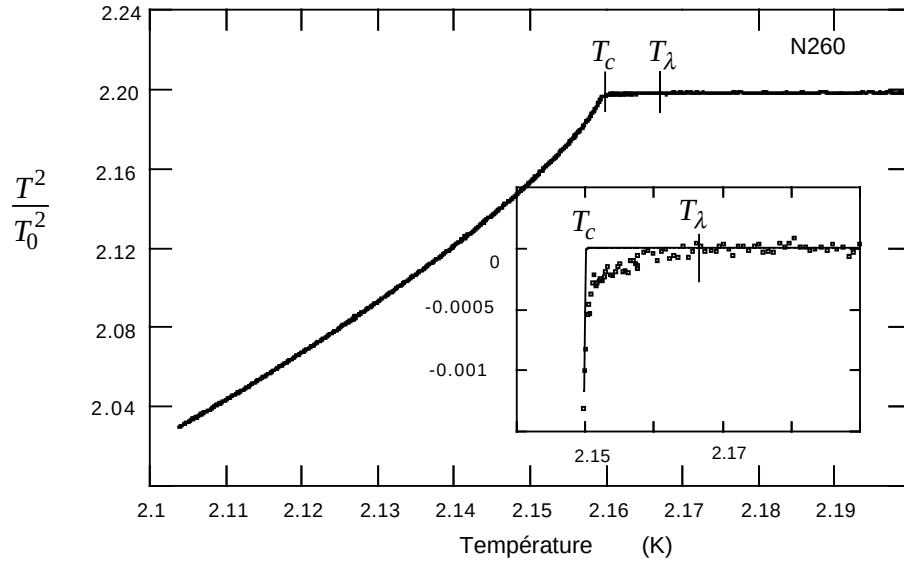


FIG. 4.1 – Le pendule à la transition superfluide. T_λ est la température de transition de l'hélium libre à la pression étudiée

4.2 Mesure de la densité superfluide $\tilde{\rho}_s$

4.2.1 Principe du calcul

Le calcul de la densité superfluide $\tilde{\rho}_s$ de l'hélium confiné revient donc à déterminer la masse d'inertie du pendule en présence d'hélium superfluide. Ce calcul met en jeu

4 fluides: la composante normale (resp. superfluide) de l'hélium confiné de densité $\tilde{\rho}_n$ (resp. $\tilde{\rho}_s$) ($\rho_{in} = \tilde{\rho}_n + \tilde{\rho}_s$), la composante normale (resp. superfluide) de l'hélium à l'extérieur de l'aérogel de densité ρ_n (resp. ρ_s) ($\rho_{out} = \rho_n + \rho_s$). En reprenant les calculs faits à l'annexe B, on trouve que la masse inertielle de l'hélium normal à l'intérieur (resp. à l'extérieur) de l'aérogel est $\tilde{\rho}_n V$ (resp. $K \rho_n V$).

Il reste à déterminer la contribution à l'inertie du pendule des composantes superfluides. Une idée naïve consiste à supposer que la composante superfluide de l'hélium ayant une viscosité nulle, elle n'est pas entraînée par le matériau poreux et a donc une masse cinétique nulle. L'expression de la période d'oscillation du pendule en fonction de la densité superfluide serait alors:

$$\frac{T^2}{T_0^2} = 1 + (1 + K) \frac{\rho_{out}}{\rho_{aero}} - (1 + K) \frac{\tilde{\rho}_s}{\rho_{aero}} \quad (4.1)$$

(attention cette expression n'est pas correcte).

L'inertie du pendule serait alors uniquement due à la composante normale. Or la figure 4.1 montre clairement que pour des températures comprises entre T_c et T_λ , alors qu'il y a de l'hélium superfluide dans la cellule, l'inertie du pendule est identique à celle mesurée au dessus de T_λ . En effet, au dessus de T_c , l'hélium confiné dans l'aérogel empêche l'hélium même superfluide présent à l'extérieur de l'aérogel de traverser l'échantillon. Cet hélium contribue donc à l'inertie du pendule (via le phénomène de back-flow) comme de l'hélium normal. De même, s'il y avait de l'hélium superfluide à l'intérieur de l'aérogel, alors qu'à l'extérieur tout l'hélium était normal, l'hélium superfluide ne pourrait pas s'échapper du matériau poreux et aurait une masse cinétique non nulle. Cette situation ne se produit pas dans la réalité, mais elle permet de comprendre que la masse cinétique de l'hélium superfluide n'est pas nécessairement nulle et qu'elle dépend **à la fois** de la densité superfluide à l'intérieur $\tilde{\rho}_s$ et à l'extérieur ρ_s de l'aérogel.

4.2.2 Hypothèse

Comme dans l'annexe B, nous avons modélisé l'aérogel par un ellipsoïde se déplaçant à la vitesse $\mathbf{v}_0$ par rapport à la cellule. $\mathbf{v}_0$ est parallèle à l'un des axes propres de l'ellipsoïde. Le champ de vitesse de l'hélium superfluide à l'intérieur $\tilde{\mathbf{v}}_s$ et à l'extérieur $\mathbf{v}_s$ dérive d'un potentiel ϕ .

A la surface de l'ellipsoïde, le courant d'hélium superfluide entrant se conserve (équa. 4.2).

$$\rho_s (\mathbf{v}_s - \mathbf{v}_0) \cdot \mathbf{n} = \tilde{\rho}_s (\tilde{\mathbf{v}}_s - \mathbf{v}_0) \cdot \mathbf{n} \quad (4.2)$$

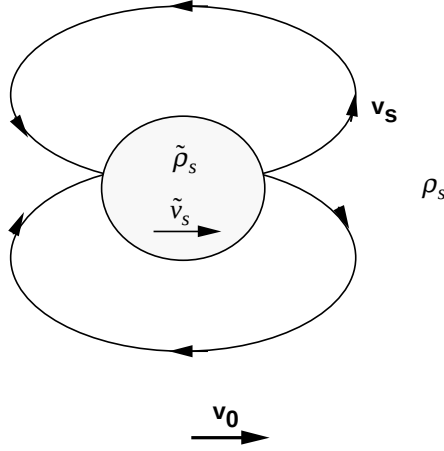


FIG. 4.2 – Back-flow de l'hélium superfluide

4.2.3 Calcul du champ de vitesse

Dans le cas, où $\tilde{\rho}_s = 0$, on doit retrouver la solution de l'annexe B: $\phi = v_0 \phi_0$ avec $\partial_n \phi = \mathbf{u} \cdot \mathbf{n}$, où $\mathbf{u} = \mathbf{v}_0 / v_0$ et $\mathbf{n}$ est la normale à l'ellipsoïde. En prolongant par continuité ϕ à l'intérieur de l'ellipsoïde comme dans l'annexe B, le champ de vitesse à l'intérieur de l'ellipsoïde est uniforme $\tilde{\mathbf{v}}_s = -K v_0 \mathbf{u}$.

Dans le cas où $\tilde{\rho}_s \neq 0$, le potentiel est proportionnel à celui trouvé ci-dessus $\phi = \alpha v_0 \phi_0$. La conservation du flux à la surface de l'ellipsoïde (équa 4.2) permet de déterminer α (équa. 4.3).

$$(\rho_s + K \tilde{\rho}_s) \alpha \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = (\rho_s + \tilde{\rho}_s) \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} \quad (4.3)$$

Le potentiel a donc pour expression:

$$\phi = \frac{(\rho_s + \tilde{\rho}_s)}{(\rho_s + K \tilde{\rho}_s)} v_0 \phi_0 \quad (4.4)$$

4.2.4 Calcul de la masse cinétique

La masse cinétique de la composante superfluide se définit à partir de l'énergie cinétique E_c (équa. 4.5):

$$2 E_{super} = M_s (v_0)^2 = \int_{ext.} \rho_s (\mathbf{grad}\phi)^2 d^3r + \frac{1}{2} \int_{int.} \tilde{\rho}_s (\mathbf{grad}\phi)^2 d^3r \quad (4.5)$$

Comme $\Delta\phi = 0$, $(\mathbf{grad}\phi)^2 = \text{div}(\phi \mathbf{grad}\phi)$ et l'énergie cinétique peut s'exprimer à l'aide d'une intégrale sur la surface de l'ellipsoïde (équa. 4.6), où d^2S est le vecteur surface orienté vers l'extérieur.

$$2 E_{super} = - \int \phi (\rho_s - \tilde{\rho}_s) \mathbf{v}_0 \cdot d^2S \quad (4.6)$$

En remplaçant α par sa valeur et sachant que $\int \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} \mathbf{u} \cdot d^2S = -V$, on trouve que l'expression de l'énergie cinétique de l'hélium superfluide (équa. 4.7).

$$2 E_{super} = V v_0^2 K \frac{(\rho_s - \tilde{\rho}_s)^2}{(\rho_s + K \tilde{\rho}_s)} \quad (4.7)$$

On peut vérifier la cohérence de l'expression 4.7 dans les 2 cas extrêmes analysés ci-dessus:

- s'il n'y a pas d'hélium superfluide à l'intérieur de l'aérogel, $\tilde{\rho}_s = 0$, la masse cinétique (par unité de volume) de l'hélium superfluide présent à l'extérieur est $K \rho_s$.
- si $\rho_s = 0$, l'hélium superfluide présent à l'intérieur a une masse de $\tilde{\rho}_s$.

Dans ces 2 cas, la contribution est celle qu'aurait l'hélium normal.

Par ailleurs, l'expression 4.7 montre que la masse cinétique de l'hélium superfluide n'est nulle que si $\tilde{\rho}_s = \rho_s$. De manière générale, l'inertie des composantes superfluides est non nulle et dépend de $\tilde{\rho}_s$ et ρ_s .

La masse cinétique totale du pendule est donc égale à:

$$m_{cinetique}/V = \rho_{aero} + \tilde{\rho}_n + K \rho_n + K \frac{(\rho_s - \tilde{\rho}_s)^2}{(\rho_s + K \tilde{\rho}_s)} \quad (4.8)$$

Avec $\rho_{out} = \rho_n + \rho_s$ et $\rho_{in} = \rho_{out} = \tilde{\rho}_n + \tilde{\rho}_s$, on trouve:

$$m_{cinetique}/V = \rho_{aero} + (1 + K) \rho_{out} - \frac{(1 + K)^2 \rho_s \tilde{\rho}_s}{\rho_s + K \tilde{\rho}_s} \quad (4.9)$$

4.2.5 Calcul de $\tilde{\rho}_s$

En présence d'hélium superfluide, la période d'oscillation du pendule a donc pour expression ($T_{\rho_s=0}$ est la période du pendule oscillant dans l'hélium normal):

$$\frac{T^2}{T_0^2} = 1 + (1 + K) \frac{\rho_{out}}{\rho_{aero}} - \frac{(1 + K)^2 \rho_s \tilde{\rho}_s}{(\rho_s + K \tilde{\rho}_s) \rho_{aero}} = \frac{(T_{\rho_s=0})^2}{T_0^2} - \frac{(1 + K)^2 \rho_s \tilde{\rho}_s}{(\rho_s + K \tilde{\rho}_s) \rho_{aero}} \quad (4.10)$$

Pour déduire de la mesure de la période d'oscillation du pendule, la valeur de la densité superfluide $\tilde{\rho}_s$, il faut connaître la valeur du coefficient d'entraînement hydrodynamique $K = 0.91$ (voir § 2.5.2), $T_{\rho_s=0}$ (voir § 4.2.7), ρ_{aero} (voir § 2.6.2) et la valeur de la densité superfluide dans la cellule ρ_s . Pour chaque température, ρ_s est calculée à partir des données établies par Ahlers et al [15].

La figure 4.3 montre l'importance de la contribution à l'inertie du pendule de l'hélium superfluide. Si on suppose (ce qui est faux) que l'hélium superfluide confiné dans l'aérogel n'est pas entraîné par celui-ci (équ. 4.1), on trouve que la densité superfluide est surévaluée de plus de 10% par rapport au calcul "exact" (équ. 4.10). En effet, le premier calcul est indépendant de la valeur de la densité superfluide dans la cellule (par hypothèse) et ne prend donc pas en compte les variations de ρ_s quand la température change.

4.2.6 Conditions expérimentales

La cellule étant remplie d'hélium liquide, nous avons mesuré la période d'oscillation du pendule en fonction de la température. Ces expériences sont ainsi réalisées à densité d'hélium dans la cellule fixe. Les valeurs de ρ_{out} étaient comprises entre 145 mg.cm^{-3} et 150 mg.cm^{-3} , ce qui correspond à des pressions à T_λ comprises entre 300mbar et 2bar.

Nous n'avons réalisé aucune mesure à la pression de vapeur saturante pour 2 raisons: d'une part la présence de l'interface liquide-gaz dans la cellule perturbe les oscillations du pendule, d'autre part, à la pression de vapeur saturante, la densité ρ_{out} varie de 1% au voisinage de T_λ ($|t| < 10^{-2}$). Pour analyser nos données, nous aurions dû tenir compte de l'influence des variations de ρ_{out} sur la période d'oscillation en soustrayant une ligne de base; ce qui est assez délicat.

Nous avons fait varier la température entre 2.3K et 2.1K en suivant 3 protocoles expérimentaux différents:.

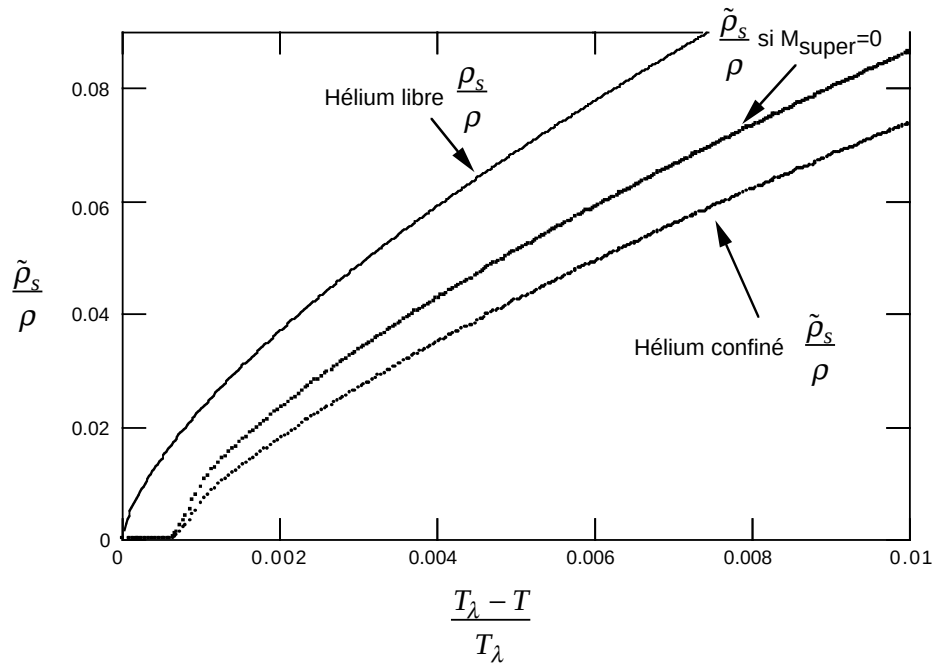


FIG. 4.3 – Calcul de la densité superfluide: sont portées les densité superfluides ρ_s et $\tilde{\rho}_s$ obtenus selon la procédure décrite. La courbe notée $M_{super} = 0$ donnerait la valeur de $\tilde{\rho}_s$ prévue par Equ.4.1

Nous avons réalisé des rampes **régulières** de température, en chauffant ou en refroidissant la cellule sur une durée typique de 12 heures. Ces expériences réalisées avec un pas constant de température entre deux points sont bien adaptées pour mesurer la densité superfluide loin du "pied" de la transition $\frac{T_c - T}{T_c} > 2 \cdot 10^{-3}$, où la densité superfluide varie peu avec la température.

Au voisinage de T_c , la densité superfluide dépend fortement de la température. Aussi avons nous réalisé des enregistrements à $\Delta\tilde{\rho}_s$ constant: on asservit la température de telle sorte que la période du pendule varie d'un pas constant quand on augmente la température. Ces expériences ont été réalisées en augmentant la température depuis 2.1K jusqu'à T_λ sur durée de 12 heures.

Cette technique n'a pas été utilisée en refroidissant la cellule, car mal adaptée. En effet, alors que la période est indépendante de la température au dessus de T_c , elle baisse brutalement quand on passe la transition à T_c . Un asservissement de la température permettant d'obtenir des variations de période d'un pas constant près de T_c est alors difficile à mettre en oeuvre.

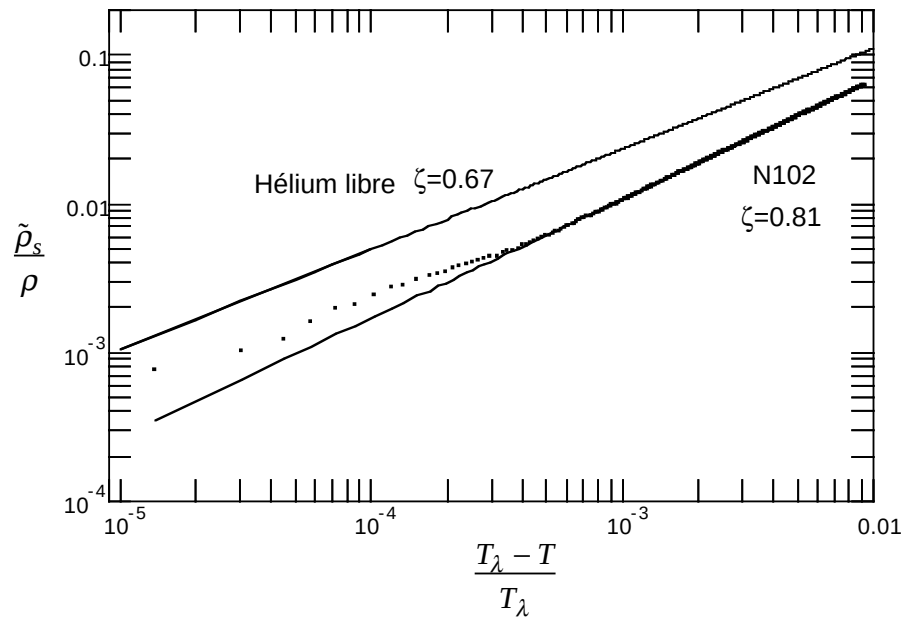


FIG. 4.4 – Ajustement d'un exposant critique

4.2.7 Détermination de $T_{\rho_s=0}$

On constate sur la figure 4.1 que, pour des températures supérieures à T_λ , la période du pendule est indépendante de la température. La valeur de la période du pendule oscillant dans de l'hélium normal $T_{\rho_s=0}$ peut ainsi être déterminée avec une très bonne précision, de l'ordre de 10^{-4} .

Ce résultat tout à fait remarquable confirme le bon fonctionnement de notre dispositif. D'une part, la mesure de la période d'oscillation est faite avec une très bonne résolution; d'autre part, la période est bien indépendante de la viscosité de l'hélium présent dans la cellule, conformément à l'analyse faite au paragraphe 2.2.3.

On peut cependant constater une diminution de la période, de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5} m K^{-1}$, pour des températures comprises entre T_c et T_λ (voir insert de la figure 4.1). Les mesures de ρ_{out} réalisées avec la capacité plane, ont permis de conclure que cette dérive était due à une légère diminution de la densité de l'hélium dans la cellule ρ_{out} . En effet, le capillaire qui permet de mesurer la pression, doit être de diamètre suffisamment important pour contenir la fibre optique. Il y a nécessairement des volumes morts entre la fibre et le capillaire. Quand l'hélium devient superfluide, il a tendance à monter dans le capillaire, ce qui explique la diminution de densité dans la cellule et donc la diminution de la période.

Nous concluons donc qu'entre T_c et T_λ , la période du pendule est constante et est égale

à $T_{\tilde{\rho}_s}$. Ce fait expérimental est en contradiction avec les résultats publiés par Reppy et al [48]. Ces auteurs ont en effet constaté une dérive régulière entre T_c et T_λ de la période d'oscillation de leur pendule de torsion.

4.2.8 Ajustement en loi de puissance

Des mesures de la période du pendule, nous avons déduit la valeur de la densité superfluide $\tilde{\rho}_s$ de l'hélium confiné dans un aérogel (équ. 4.10) et ainsi étudié l'apparition de la superfluidité dans un aérogel.

Les données de $\tilde{\rho}_s$ en fonction de la température ont été ajustées par une loi de puissance (équ. 4.11).

$$\tilde{\rho}_s = A (T_c - T)^\zeta \quad (4.11)$$

L'ajustement est réalisé sur un domaine de température $\frac{T_\lambda - T}{T_\lambda} < 10^{-2}$, en laissant les paramètres A, T_c et ζ libres de fluctuer simultanément.

L'écart RMS entre l'ajustement et les données est de l'ordre de $1.5 \cdot 10^{-4}$ sur un domaine de température réduite $\frac{T_c - T}{T_c}$ allant $3 \cdot 10^{-4}$ à 10^{-2} (voir fig. 4.4).

La différence de température d'apparition de la superfluidité de l'hélium libre T_λ et dans l'aérogel T_c est de l'ordre de quelques milliKelvin (Fig. 4.7). Les exposants ζ trouvés ont des valeurs comprises entre 0.73 et 0.86 suivants les aérogels (Fig. 4.8).

Ces valeurs trouvées pour T_c et ζ sont conformes à celles présentes dans la littérature. Ces résultats montrent que d'une part notre dispositif est performant et que d'autre part notre interprétation des variations de période du pendule est certainement correcte.

L'incertitude sur la température critique T_c est de 0.1mK. Pour l'exposant ζ , elle est de 0.01. Ces incertitudes correspondent à une dispersion de résultats obtenus sur un ensemble d'expériences réalisées sur un même échantillon, et ajustées par une procédure donnée.

La petitesse de ces incertitudes est d'autant plus remarquable que nous avons utilisé plusieurs protocoles expérimentaux (Fig. 4.5), dans des conditions expérimentales différentes. Certaines expériences ont été faites plusieurs fois, parfois à un an d'intervalle. Elles ont donné des résultats identiques, dans les barres d'erreurs précisées ci-dessus.

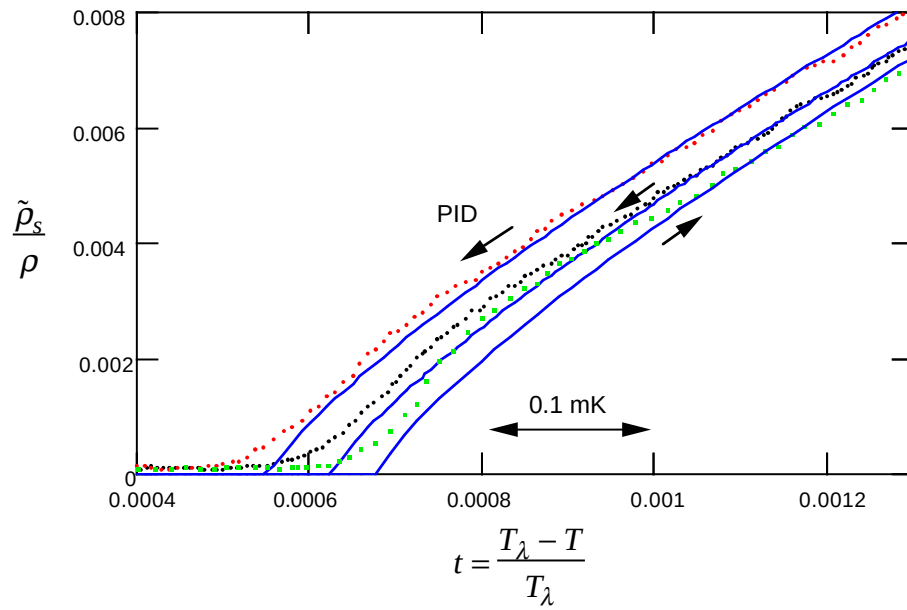


FIG. 4.5 – Trois expériences différentes sur le même échantillon, à sensiblement la même pression, et au voisinage immédiat de la transition superfluide ($2 \cdot 10^{-4}$ par graduation). Les vitesses de variation de T sont différentes.

4.2.9 Les différents fits

On vient de voir que notre dispositif présente une reproductibilité remarquable d'une expérience à l'autre conduisant à une très faible dispersion des valeurs de T_c et de l'exposant ζ .

La valeur de ζ dépend cependant de la manière dont on ajuste les données expérimentales. On peut d'une part choisir un domaine de température plus ou moins grand, d'autre part ajuster les données par d'une loi de puissance comportant un terme confluent (équ. 4.12).

$$\tilde{\rho}_s = k |t|^\zeta (1 + D_p |t|^\Delta) \quad \text{avec } \Delta = 0.5 \quad (4.12)$$

Les ajustements faits sur 5 aérogels montrent que la valeur de l'exposant ζ est sensible à la manière dont on ajuste les données. On peut cependant remarquer que l'écart relatif entre les exposants d'échantillons différents est indépendant de la méthode utilisée. Nous avons ainsi pu étudier l'influence des caractéristiques des aérogels (densité, pH) sur la valeur de ζ .

Échantillons	N102	N203	N260	B70	B100
$ t < 1\% \Delta = 0$	0.81	0.84	0.86	0.74	0.73
$ t < 3\% \Delta = 0$	0.75	0.83	0.82	0.71	0.72
$ t < 3\% \Delta = 0.5$	0.81	0.84	0.86	0.73	0.73

En fin de compte nous avons choisi d'analyser l'ensemble de nos données expérimentales avec une loi de puissance sans terme confluent sur un intervalle de température de $|t| < 1\%$. En effet, les ajustements de données avec une loi de puissance comportant un terme confluent (équ. 4.12) conduisent à des amplitudes D_p de l'ordre de -1. Comme les données de l'hélium libre conduisent à des valeurs de D_p de signe différent ($D_p = 0.4$ pour $P=1\text{bar}$), nous avons conclu que l'expression 4.12 n'est pas adaptée pour modéliser nos données et nous ne l'avons pas utilisée. Par ailleurs, comme pour certaines expériences nous n'atteignons pas $t = 3\%$, nous nous sommes limités à un domaine de température $|t| < 1\%$.

Compte tenu de l'influence de la méthode d'ajustement sur la valeur de ζ , il aurait été souhaitable de réaliser des mesures sur une plus grande gamme de pressions et de températures. Malheureusement notre dispositif expérimental conçu pour fonctionner à la transition liquide-gaz ne nous permettait de d'avoir des pressions supérieures à 3 bars et des températures inférieures à 2.1K.

En effet, le presse étoupe assurant l'étanchéité au niveau du passage de la fibre optique fuyait quand la pression dans la cellule dépassait 3 bars. Par ailleurs le capillaire de mesure de pression servait aussi à amener la fibre optique depuis l'extérieur du cryostat jusqu'à l'intérieur de la cellule. Il a donc un diamètre assez important (2mm). Rempli d'hélium superfluide, il constitue un court-circuit thermique entre la cellule et la partie supérieure (donc plus chaude) du puits porte-échantillons. Aussi nous n'avons pas pu atteindre des température inférieure à 2.1K, c'est à dire $\frac{T_\lambda - T}{T_\lambda} < 0.03$.

4.3 Mesures sur différents échantillons

L'un des avantages que présente le pendule est la possibilité de changer très facilement d'échantillon. Nous avons étudié la superfluidité de l'hélium confiné dans 7 aérogels différents, les conditions expérimentales étant très voisines d'une expérience à l'autre. Nous avons ainsi pu comparer la densité superfluide de l'hélium dans des aérogels de densité et de pH différents.

Les 7 échantillons testés ont les caractéristiques suivantes: Trois d'entre eux ont été synthétisés en milieu neutre: N102, N203 N260 quatre en milieu basique (pH=9) B070, B093, B100, Cu150. Cu150 est l'échantillon synthétisé sur une tresse en cuivre.

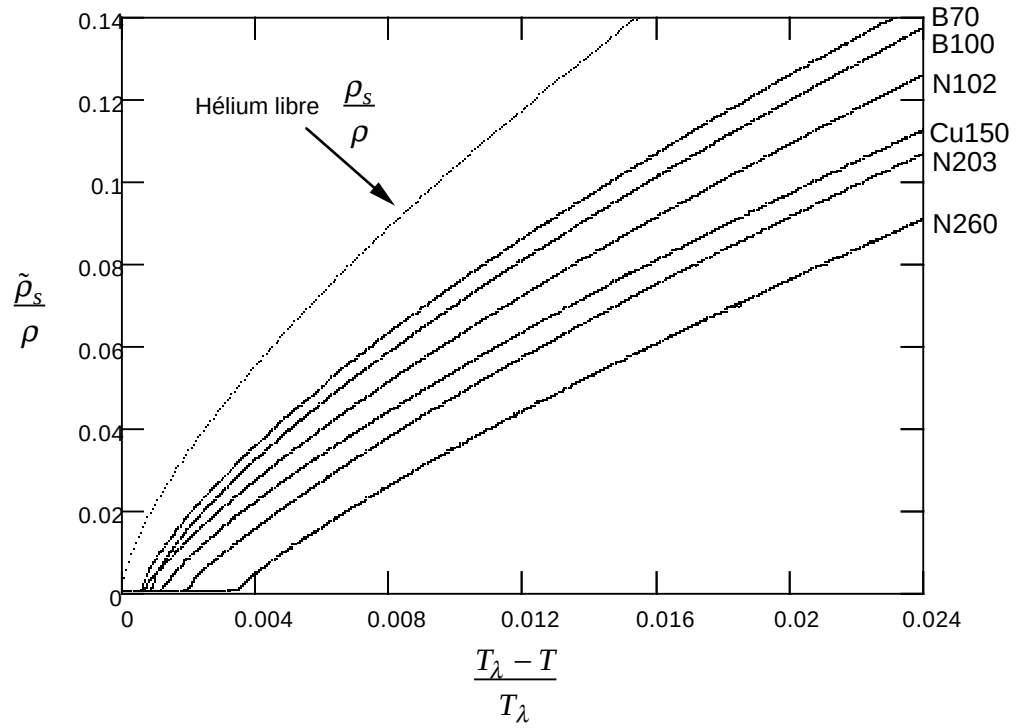


FIG. 4.6 – Comparaison des différents échantillons

Pour ces 7 échantillons, nous avons mesuré la densité superfluide $\tilde{\rho}_s$ de l'hélium confiné et ajusté une loi de puissance. Nous avons ainsi déterminé les valeurs de T_c et de l'exposant ζ pour ces 7 échantillons (Fig. 4.7 et Fig. 4.8).

L'apparition de la superfluidité dans un aérogel se produit à une température T_c inférieure de quelques mK à celle de l'hélium libre T_λ . La figure 4.7 montre clairement que la température d'apparition de la superfluidité T_c dépend fortement de la densité des aérogels. Plus l'aérogel est dense, plus la différence $T_\lambda - T_c$ est importante. Ces résultats sont en accord avec ceux présents dans la littérature. On constate enfin que le pH de synthèse des aérogels influence peu la valeur de T_c .

Pour les 7 échantillons testés, la valeur de l'exposant ζ est notablement supérieure à celle de l'hélium libre ($\zeta = 0.67$) et comparable à celles publiées antérieurement.

La particularité de nos mesures est qu'elles ont été réalisées à très basses fréquences ($\sim 2\text{ Hz}$). Les pendules de torsion [34], [48] [7] et les résonateurs de Helmholtz [44] sont

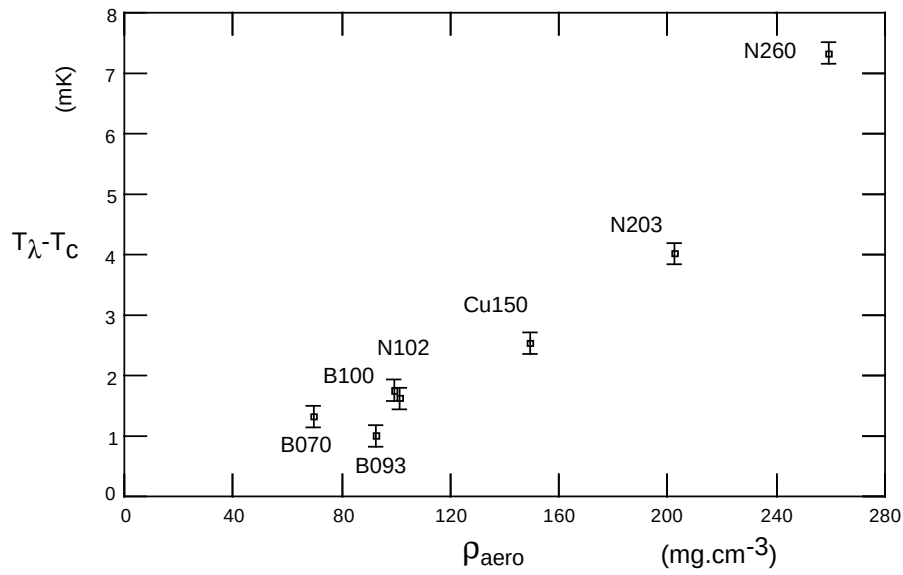


FIG. 4.7 – $T_{\lambda} - T_c$

utilisés à des fréquences de résonance de l'ordre de 200 Hz. Le temps caractéristique de mesures de second son [28] est de l'ordre de $100\mu s$. Nos mesures prouvent que le caractère apparemment non universel du comportement de l'hélium superfluide dans un aérogel n'est pas un effet de fréquence comparable à ce qui a été prédit théoriquement pour la transition de Kosterlitz-Thouless sur les films (voir [2]).

Les valeurs de ζ que nous avons obtenues avec des aérogels neutres montrent que plus l'aérogel est dense, plus l'exposant ζ s'éloigne de la valeur de l'hélium libre. Nos valeurs de ζ sur les échantillons basiques ne permettent pas de confirmer ou d'infirmer ce résultat car la dynamique en densité est insuffisante. Ces résultats sont donc qualitativement en accord avec les mesures réalisées par Yoon et al [53] sur des aérogels de catalyse basique très peu denses (jusqu'à 0.5%), et reportés figure 4.8.

Nous constatons cependant que l'exposant ζ dépend non seulement de la densité de l'aérogel, mais aussi du pH de synthèse; ce qui n'avait jamais été remarqué auparavant. Sur la figure 4.8, on distingue en effet clairement 2 familles d'aérogels; pour les échantillons basiques, l'exposant ζ est de l'ordre de 0.73, alors que dans les neutres ζ est supérieur à 0.80.

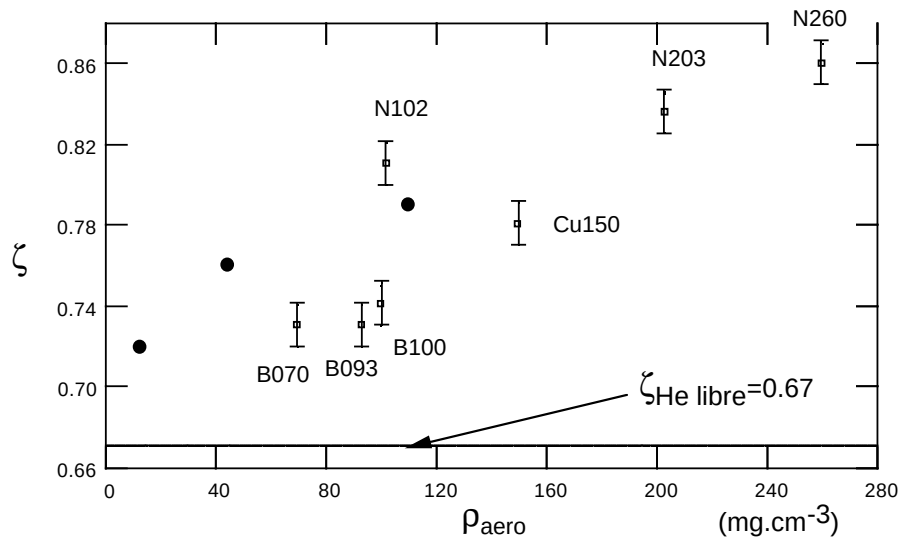


FIG. 4.8 – Valeur de ζ pour différents aérogels. Les 3 points noirs correspondent aux mesures de Yoon et al [53]

4.4 Discussion

Nos mesures confirment que l'exposant ζ de l'hélium confiné dans un aérogel est différent de sa valeur pour l'hélium libre. Nous percevons d'abord ce résultat comme une preuve que notre dispositif a un fonctionnement bien maîtrisé, et qu'il permet d'obtenir des mesures de densité d'excellente précision.

Le changement de classe d'universalité de la superfluidité dans les aérogels peut être qualitativement expliqué en invoquant le fait que le désordre créé par un aérogel présente des corrélations à grandes distances. L'argument de Weinrib et Halperin induit même à penser que la valeur de l'exposant ν_{impur} , devrait être déterminée par la dimension fractale de la matrice.

Nos mesures systématiques suivant la nature des échantillons permettent d'apporter quelques précisions complémentaires sur ce dernier point:

- La dimension fractale, (pour une densité donnée) dépend du pH de synthèse. Nos résultats confirment très clairement, et pour la première fois, le fait que l'exposant ζ dépend du pH de synthèse.
- Par contre, alors que la dimension fractale, (pour un pH donné) ne dépend pas de la densité, nos résultats confirment le fait que l'exposant ζ croît lentement avec la densité des aérogels. D'après nos mesures, plus l'aérogel a un régime fractal limité

aux grandes longueurs d'onde, plus l'exposant ζ mesuré est différent de la valeur de l'hélium libre. Ce résultat est aussi à rapprocher de la mesure de la densité superfluide de l'hélium dans un **xérogel** (les xerogels sont connus pour ne pas être 'fractals'), qui conduit à un exposant ζ de 0.89 [7]; encore plus éloignée de la valeur de l'hélium libre que celle trouvée dans un aérogel (0.81) par les mêmes auteurs.

Enfin, aux vues des valeurs reportées figure 4.8, on voit que d'un échantillon basique à l'autre (de densité comparable), les valeurs de ζ varient de façon importante. Par exemple notre échantillon Cu150, semble différent de nos autres échantillons basiques, qui eux mêmes diffèrent de ceux étudiés par Yoon. Il nous semble donc hasardeux de porter des conclusions trop précises sur la dépendance de ζ avec la microstructure des aérogels, obtenus par des voies physico-chimiques différentes.

Il nous semble probable que des facteurs extrinsèques, peuvent affecter la valeur de ζ dans des proportions trop importantes comparativement aux valeurs typique de $\zeta_{He_{pur}} - \zeta_{aero}$.

L'échantillon le plus léger mesuré par Yoon, est obtenu par synthèse dans un fritté d'argent compacté à 60 % , alors que les deux autres ne le sont pas. A la lumière de ce qui précède, il ne nous semble pas acquis qu'une extrapolation de ζ vers les densité nulles avec les trois données produites par Yoon puisse être significative.

Ceci est bien dommage, car il s'agit bien là d'une question très intéressante sur le désordre évanescent, qui mériterait d'être tranchée.

CONCLUSION

Au cours de ce travail de thèse, nous avons mis au point un dispositif original qui nous a permis d'étudier 2 transitions de phases de l'hélium dans un aérogel:

- Etude de la condensation de l'hélium confiné par mesure de densité
- Etude de l'apparition de la superfluidité de l'hélium dans un aérogel par mesure de densité superfluide

Nos mesures à la transition liquide-gaz s'interprètent en termes de condensation capillaire. Nos mesures ont mis en évidence 2 phénomènes particuliers :

- l'aérogel n'est pas complètement rempli d'hélium liquide à la pression de vapeur saturante de l'hélium libre
- la condensation capillaire présente une dynamique lente

Nos mesures à la transition superfluide, faites à très basses fréquences, confirment que l'exposant ζ , qui caractérise l'apparition de la superfluidité au voisinage de T_c est significativement supérieur à celui de l'hélium libre.

Nous avons par ailleurs mis en évidence que la valeur de ζ dépend fortement des caractéristiques de l'aérogel:

- l'exposant ζ est plus proche de la valeur de l'hélium libre dans un aérogel basique que dans un neutre.
- l'exposant ζ est d'autant plus proche de la valeur de l'hélium libre que la densité de l'aérogel est faible.

LES MODES D'OSCILLATION DU PENDULE

Le cylindre, comme tout solide, a 6 degrés de liberté. Comme il est fixé par 2 liaisons, le pendule présente donc 4 modes (Fig. A.1).

Les modes A et B sont dégénérés si les fils de suspensions sont verticaux. C'est pourquoi nous avons incliné les fils (voir Fig. 2.6).

Dans le cas où le rayon du cylindre est du même ordre de grandeur que la longueur des fils de suspension $R \sim l$, les modes A et D sont couplés.

Le calcul, qui suit, montre le couplage entre les variables θ et ϕ .

L'énergie potentielle U est égale à:

$$U = mg(-l\cos(\theta) - R\cos(\phi)) = \frac{mg}{2}(U_0 + \theta^2 + R\phi^2) \quad (\text{A.1})$$

La vitesse du centre d'inertie G s'écrit: $\vec{V}_G = \vec{V}_l + \vec{V}_{rel}$

Ces 2 vitesses sont en première approximation horizontales $\vec{V}_l = (l + R)\dot{\theta}\vec{x}$ et $\vec{V}_{rel} = R(\dot{\phi} - \dot{\theta})\vec{x}$.

L'énergie cinétique est alors égale à:

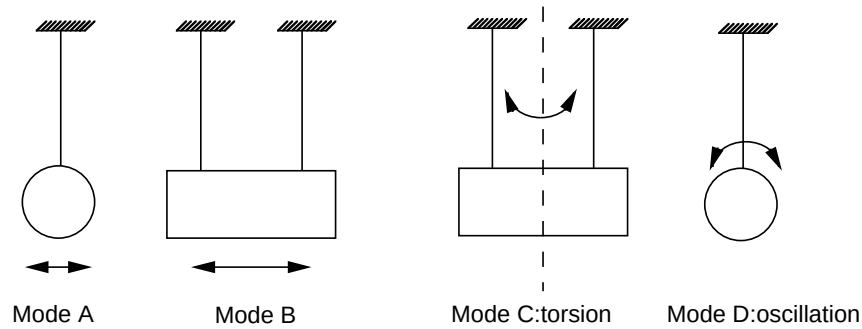


FIG. A.1 – Mode d'oscillation du pendule

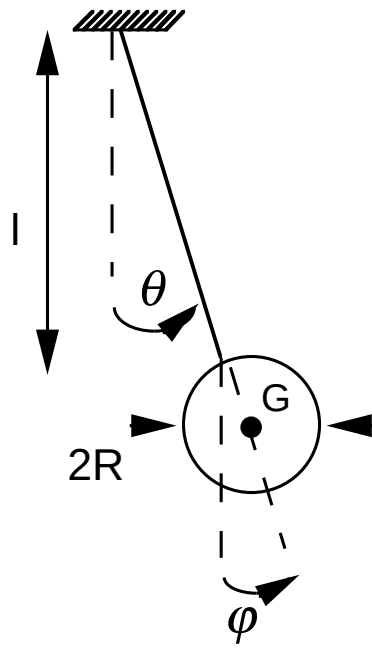


FIG. A.2 – Mode A

$$E_c = m(l^2\dot{\theta}^2 + R^2\dot{\phi}^2 + 2lR\dot{\theta}\dot{\phi}) + \frac{J}{2}\dot{\phi}^2 \quad (\text{A.2})$$

Avec les variables $Q = l^{1/2}\theta$ et $q = R^{1/2}\phi$, les expressions des énergies potentielle et cinétique deviennent:

$$U = \frac{mg}{2}(Q^2 + q^2) \quad (\text{A.3})$$

$$E_c = m(l\dot{Q}^2 + R\dot{q}^2 + 2(lR)^{1/2}\dot{Q}\dot{q}) + \frac{J}{2R}\dot{q}^2 \quad (\text{A.4})$$

En diagonalisant la matrice, on trouve que les 2 modes propres d'oscillation mode I et mode II.

$$\begin{bmatrix} \ell & \sqrt{\ell R} \\ \sqrt{\ell R} & \left(R + \frac{J}{mR}\right) \end{bmatrix} \quad (\text{A.5})$$

L'énergie cinétique s'écrit alors sous la forme:

$$E_c = \frac{m}{2}[(l + R)\dot{X}_I^2 + \frac{J}{mR}\dot{X}_{II}^2] \quad (\text{A.6})$$

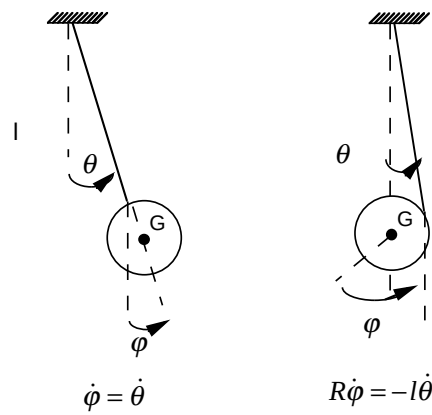


FIG. A.3 – 2 modes

Le moment d'inertie du cylindre est égal à $J = \frac{mR^2}{2}$.

Les fréquences de résonance de ces 2 modes sont donc: $\omega_I^2 = \frac{g}{l+R}$ et $\omega_{II}^2 = \frac{2g}{R}$ Si $R \sim l$, le mode II a une fréquence de résonance 2 fois plus grande que le mode I.

Le système de détection optique, qui mesure les déplacements latéraux du bord du cylindre, n'est donc pas couplé au mode II. On peut donc assimiler le pendule à un pendule rigide de longueur $(R+l)$, distance entre le centre de gravité et le point de suspension.

COEFFICIENT D'ENTRAÎNEMENT HYDRODYNAMIQUE K

B.0.1 Définition

On considère un solide de volume V qui se déplace dans un fluide de densité ρ avec une vitesse $\mathbf{v}_0$.

On suppose que le champ de vitesse $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ du fluide dérive d'un potentiel $\mathbf{v} = \mathbf{grad}(\phi)$.

Comme le fluide est supposé incompressible, $\text{div}(\mathbf{v}) = 0$, le potentiel ϕ vérifie l'équation de Laplace $\Delta\phi = 0$ avec les conditions aux limites suivantes:

$$\text{quand } r \rightarrow +\infty, \quad \phi(r) \rightarrow 0 \quad (\text{B.1})$$

$$\text{A la surface du solide, } \partial_n \phi = \mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{n} \text{ ou } \mathbf{n} \text{ est la normale au solide} \quad (\text{B.2})$$

L'énergie cinétique E_c du fluide a pour expression:

$$2 E_c = \int \rho (\mathbf{grad} \phi)^2 d^3 r \quad (\text{B.3})$$

Le coefficient d'entraînement hydrodynamique K est par définition le nombre sans dimension qui vérifie:

$$2 E_c = K \rho V (v_0)^2 \quad (\text{B.4})$$

B.0.2 Exemples

Pour déterminer le coefficient K pour un solide donné, il suffit de connaître le potentiel ϕ qui vérifie l'équation de Laplace $\Delta\phi = 0$ et les conditions aux limites équ. B.1 et équ. B.2.

Comme $\Delta\phi = 0$, $(\mathbf{grad}\phi)^2 = \text{div}(\phi\mathbf{grad}\phi)$ et l'énergie cinétique peut s'exprimer à l'aide d'une intégrale sur la surface du solide où $d^2\mathbf{S}$ est le vecteur surface orienté vers l'intérieur.

$$2 E_c = - \int \rho \phi \mathbf{grad}(\phi) \cdot d^2\mathbf{S} \quad (\text{B.5})$$

La détermination de ϕ est facile dans des cas simples comme celui d'un cylindre infiniment long ou d'une sphère.

Dans le cas d'un cylindre de rayon R , le potentiel des vitesses est égal à $\phi(r) = -\frac{R^2}{r^2}\mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{r}$. Par intégration sur les bord du cylindre on trouve que $K_{cyl.} = 1$.

Dans le cas d'une sphère de rayon R , le potentiel des vitesses est gal à $\phi(r) = -\frac{R^3}{2r^3}\mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{r}$. Par intégration sur les bord de la sphère on trouve que $K_{sphere} = 0.5$.

PERMÉABILITÉ DES AÉROGEL

Nous avons soulevé trois questions qui font intervenir la capacité de l'hélium à s'écouler à travers le milieu poreux, et qui peuvent influencer le comportement observé de la densité $\rho_{in}(P)$:

- (1) Il faut se demander si l'écoulement de l'hélium à travers l'aérogel ne conduit pas à des chutes de pression significatives.
- (2) Il faut aussi se demander si l'écoulement de l'hélium à travers l'aérogel lors de l'oscillation du pendule est négligeable.
- (3) Nous allons voir ci-dessous que le problème de la conduction de la chaleur dans l'hélium à l'intérieur de l'aérogel est un facteur très important, qui peut conduire à des erreurs si la conduction est insuffisante. On peut se demander s'il est possible d'avoir de la convection dans l'aérogel, qui faciliterait fortement les échanges de chaleur.

On considère donc la loi de Darcy, qui lie un courant massique $\vec{j}_m$ à un gradient de pression par:

$$\vec{grad}P = -z\nu\vec{j}_m \quad (C.1)$$

Dans cette équation $\nu = \eta/\rho$ est la viscosité cinématique, et $1/z$ est la perméabilité qui s'exprime en m^2 .

Nous pouvons donner une **borne inférieure à la perméabilité**, en considérant que l'aérogel est constitué par une répartition aléatoire de billes de rayon $R \simeq 2nm$, de concentration telle que la fraction solide soit $\Phi \simeq 5\%$. Ceci conduit pour z à $z = \frac{9\Phi}{2R^2} \simeq 5 \cdot 10^{16} m^{-2}$. Une répartition avec des billes de même concentration mais qui se toucheraient ne peut conduire qu'à une perméabilité plus grande.

Les valeurs typiques de ν sont $\nu \simeq 10^{-6}$ Pa s/70 kg/m³. On arrive alors aux conclusions suivantes:

- (1) Pour $j_m \simeq h\rho_c/36000s$ correspondant à un remplissage d'un échantillon de dimensions $h \times h \times h$, de $\rho = 0$ à ρ_c en 10 heures, la chute de pression est de l'ordre de $1.5mbar$, totalement négligeable.
- (2) Pour savoir si l'hélium normal a le temps de s'écouler à travers l'aérogel, nous pouvons évaluer la vitesse de glissement $v_{slip} = \frac{j_m}{\rho}$ qu'il acquiert du fait du gradient de pression dû à l'accélération du pendule $gradP \simeq \rho\omega v_{pend}$. Ceci conduit à $\frac{v_{slip}}{v_{pend}} \simeq \frac{\omega}{\nu z} \simeq 10^{-8}$, qui montre que l'hélium est très bien entraîné.
- (3) En convection libre, le paramètre important dans une cellule de dimensions $h \times h \times h$ avec des variations de T de l'ordre de ΔT est le nombre de Rayleigh: $Ra = \frac{\alpha g \Delta T h^3}{\nu D_T}$, où $\alpha \simeq 10/K$ est la dilatabilité et $D_T \simeq 10^{-8} m^2/s$ la diffusivité thermique. Dans un poreux, seule la combinaison $z\nu$ interviendra, nous remplaçons donc h^3 par $\frac{h}{z}$. Soit $Ra_{eff} = \frac{\alpha g \Delta T h}{\nu D_T z}$. Pour $\Delta T \simeq 1K$ et $h = 1cm$, on a $Ra_{eff} \simeq 1$. Dans le cas qui nous intéresse ici, la situation est toujours instable vis à vis de la convection, et il n'y a pas de seuil. On peut montrer que, en première approximation, le nombre Ra_{eff} donne le rapport entre puissance convectée et puissance diffusée. Pour des $\Delta T \ll 1K$, la convection est donc, hélas négligeable.

DISPOSITIF DE RÉFRIGÉRATION, MESURES DE PRESSION

L'étude d'un fluide (l'hélium confiné dans un aérogel) au voisinage de son point critique, nécessite un contrôle très précis des grandeurs thermodynamiques, densité, pression et température (§D.1). Ce chapitre précise les systèmes expérimentaux que nous avons mis en place pour réguler la température de la cellule (§D.2) et mesurer très précisément la pression dans la cellule (§D.3).

Les performances du dispositif ont pu être testées lors d'une étude près du point critique pour de l'hélium libre. On a profité de ces mesures pour étalonner les thermomètres (§??).

Convaincu que la température de l'hélium pouvait présenter de grande inhomogénéité à l'intérieur d'un aérogel "classique", nous avons réalisé une synthèse d'aérogel sur une tresse en cuivre. Cette méthode originale est détaillée au paragraphe ??.

D.1 Cahier des charges

L'objectif, que nous nous sommes fixés, est de mesurer l'exposant critique β pour l'hélium confiné en réalisant des isothermes d'adsorption: on mesure la densité de l'hélium dans un aérogel en fonction de la pression à température constante et on pointe la densité du liquide et du gaz à saturation aux extrémités des paliers de condensation. La courbe de coexistence de l'hélium confiné ($\rho_{liq} - \rho_{gaz}$ en fonction de T) permet de déterminer l'exposant critique β . Or une mesure précise de β (± 0.01) implique des conditions expérimentales draconiennes sur le contrôle de la pression et de la température.

En effet plus on se rapproche du point critique, plus la compressibilité de l'hélium diverge. La densité de l'hélium dépend alors fortement de la pression. En conséquence les extrémités des paliers de condensation sont de moins en moins marquées et la mesure de la densité du liquide et du gaz saturé de plus en plus difficile. Aussi nous avons construit un capteur capable de résoudre de très faibles variations de pression de l'ordre de $1 \mu bar$.

De plus, comme la différence de densité liquide-gaz dépend fortement de la température au voisinage du point critique, le tracé d'une isotherme doit se faire avec un bon contrôle de la température. Nous nous sommes fixés comme objectif de réguler la température de la cellule à $1 \mu K$ près.

D.2 Contrôle de la température

Pour atteindre une stabilité en température de $1 \mu K$, nous avons modifié le fonctionnement du cryostat et mis en place un système de régulation à plusieurs étages.

D.2.1 Fonctionnement standard du cryostat

Nous avons utilisé un cryostat de type "ILL", conçu pour réaliser des expériences de diffusion de neutrons entre 1.2K et 300K.

Son refroidissement est assuré par détente à travers une micro-vanne (vanne à froide) d'hélium liquide stocké dans un réservoir. Un système automatique permet de réguler le débit d'hélium à travers la vanne froide: la mesure de la pression en aval de la vanne froide, qui est proportionnelle au débit d'hélium mise en circulation, commande la fermeture de celle-ci. Un débit de $\frac{dn}{dt} = 2 \text{ mmol.s}^{-1}$ (soit 200 litre par heure) assure une puissance frigorifique de $\frac{dQ}{dt}$ de 400 mW; Ce qui est bien supérieur aux pertes thermiques.

$$\frac{dQ}{dt} = L \frac{dn}{dt} \quad (\text{D.1})$$

Ce dispositif permet de faire baisser la température du cryostat jusqu'à 1.2K. Malheureusement il s'est avéré que le système de régulation de la vanne pneumatique peut présenter des instabilités lorsqu'on régule la température de l'échangeur à une valeur supérieure à 4 K. Il est alors impossible de stabiliser pendant plusieurs heures la température de l'échangeur à mieux que 1 mK. Nous avons donc mis au point un autre système frigorifique (§ D.2.2) pour les études près du point critique. Le cryostat dans sa configuration standard a été utilisé pour étudier la transition superfluide.

D.2.2 Cryostat à échangeur à contre courant

Afin d'obtenir une bonne stabilité en température près de la température critique, nous avons enlevé la vanne froide pneumatique, dont l'asservissement est très difficile à contrôler,

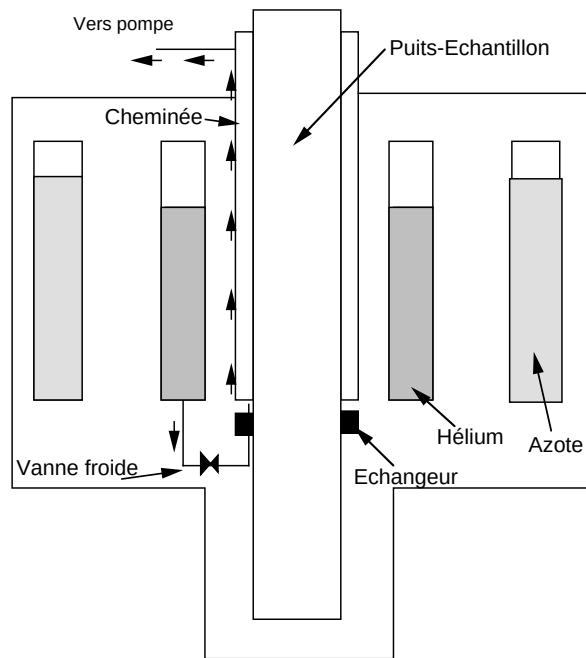


FIG. D.1 – Schéma du cryostat

et mis en place un échangeur à contre-courant. Le groupe de pompage en aval de la cheminée, met en circulation l'hélium liquide stoké dans le réservoir. Cet hélium liquide à 4.2K "monte" dans l'échangeur. A température ambiante, cet hélium est gazeux. Il est alors refroidi en descendant dans l'échangeur. A la sortie de l'échangeur, l'hélium est gazeux et à une température de 4.2 K. Il se thermalise alors au niveau de l'échangeur en cuivre du cryostat.

Pour la même consommation d'hélium que précédemment $\frac{dn}{dt} = 2 \text{ mmol.s}^{-1}$, la puissance frigorifique est alors égale à $\frac{dQ}{dt} = 40 \text{ mW}$

(D.2)

Ce système permet pour plusieurs raisons d'augmenter la stabilité en température. D'une part un écoulement monophasé présente des fluctuations d'enthalpie plus faible qu'un mélange diphasique liquide-gaz. De plus en faisant circuler de l'hélium gazeux à 4K, nous avons diminué la puissance frigorifique (l'évaporation due l'hélium liquide nécessite l'adsorption de chaleur latente et contribue à la puissance frigorifique). Les fluctuations de cette puissance sont donc en valeur absolue plus faible qu'en présence de liquide. Enfin le contrôle du débit se fait à la température ambiante. Une simple micro-vanne (système non

asservi) suffit alors à assurer une circulation d'hélium à débit constant. La température du cryostat est ainsi stabilisée à mieux que 1 mK pendant plusieurs heures.

Bien sûr ce système ne peut fonctionner qu'à des températures supérieures à 4.2 K et n'est utilisé que pour étudier la transition liquide-gaz.

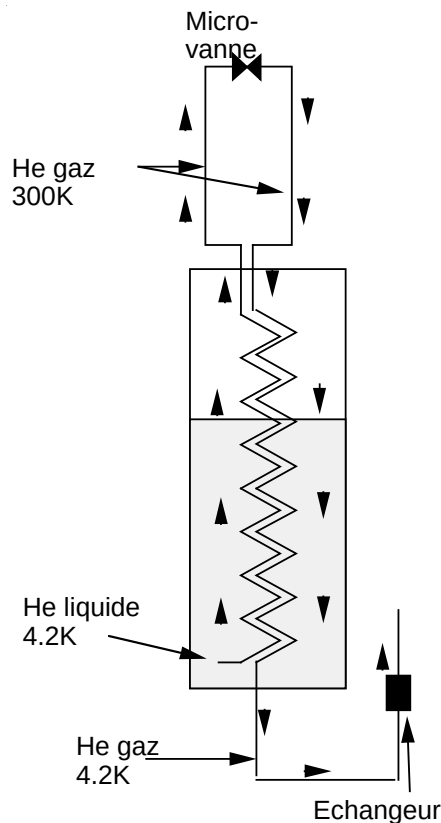


FIG. D.2 – *Echangeur à contre-courant*

D.2.3 Canne porte-échantillon

Pour atteindre une stabilité de la température de la cellule de l'ordre du μK , nous avons mis en place un système de régulation à 3 étages. La régulation de l'échangeur en cuivre du cryostat constitue le premier étage. Viennent ensuite la régulation d'un écran en cuivre, fixé sur la canne porte-échantillon et enfin la régulation de la cellule. Le principe de ce système de régulations emboîtées les unes dans les autres est d'écranter les fluctuations de température à un niveau donné par la stabilisation de la température de l'étage précédant. On peut ainsi affiner la température de régulation étage par étage en augmentant le gain des asservissements: La puissance maximum de chauffage est de 400mW pour la régulation du

cryostat alors qu'elle n'est que de $100\mu W$ pour la cellule.

Malheureusement, l'utilisation de gain de régulation élevé, est très sensible aux dérives en température sur plusieurs heures. En effet la dynamique de régulation étant de plus en plus faible, les asservissements peuvent très facilement décrocher. Ces dérives viennent essentiellement de l'utilisation d'un gaz d'échange. En effet sa thermalisation, qui varie entre 300K pour la partie haute du puits et 5K au niveau de la cellule prend plusieurs heures et dépend du niveau de remplissage des réservoirs d'hélium et d'azote.

Pour stabiliser ce gradient de température dans la partie basse du puits porte-échantillon, nous avons asservi à 12 K la température d'un écran. On a ainsi pu atteindre une stabilité en température de $1\mu K$ sur plusieurs heures.

Ce dispositif à 4 étages régulés est très contraignant à mettre en oeuvre et n'a été utilisé que pour des mesures-test sur l'hélium libre. Pour les expériences en présence d'aérogel, nous avons diminué le gain des asservissements et mise en fonctionnement que les 3 régulations emboîtées. La stabilité en température de la cellule est alors de $100\mu K$.

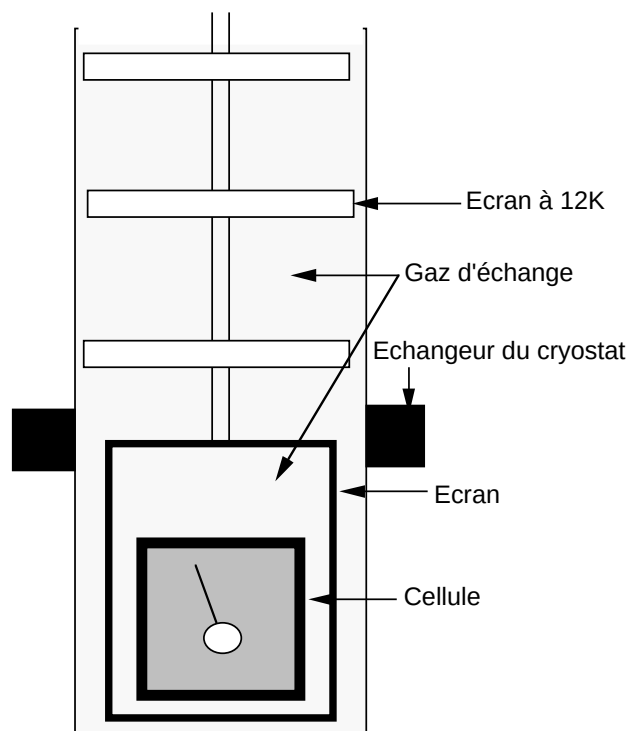


FIG. D.3 – Les 4 étages de régulation

D.3 Contrôle de la pression

Pour détecter des variations de pression inférieure au $1 \mu\text{bar}$, nous avons construit un capteur, qui mesure la différence entre la pression dans la cellule et la pression de vapeur saturante. Comme ce dispositif est assez difficile à mettre en oeuvre, nous avons en fin de compte mesuré directement la pression dans la cellule.

D.3.1 Mesure différentielle de pression

Au voisinage du point critique la pression absolue est de l'ordre de 2 bar . Pour détecter des variations de pression de $1 \mu\text{bar}$ par mesure directe de la pression, il faut disposer d'un appareil ayant une résolution de $5 \cdot 10^{-7}$. Ce qui nous a semblé difficile à réaliser. Comme la condensation de l'hélium dans un aérogel se produit à une pression légèrement inférieure à la pression de vapeur saturante de l'hélium libre (moins de 10 mbar d'après [50]), nous avons développé un dispositif permettant de mesurer non pas la pression absolue de la cellule, mais la différence entre la pression dans la cellule et la pression de vapeur saturante à la température donnée. La dynamique étant dans ce cas 100 fois plus petite, la résolution relative n'est plus que de $5 \cdot 10^{-5}$.

On place dans la cellule un bulbe étanche qui est thermalisé à la même température que la cellule. On remplit le bulbe d'hélium jusqu'à atteindre la densité critique de l'hélium. Le bulbe est alors fermé. Quand la température est inférieure à la température critique, l'hélium liquide présent dans le bulbe se trouve en équilibre avec sa phase vapeur. La pression dans le bulbe est alors égale à la pression de vapeur saturante.

Un capteur différentielle mesure la différence entre la pression dans la cellule et celle du bulbe. Une membrane souple en Kapton assurant l'étanchéité entre la bulbe et la cellule se déforme sous l'action de la différence de pression entre ces 2 enceintes. La position de la membrane est détectée par mesure capacitive. Un dépôt d'or sur la membrane, qui mis en vis à vis avec une rondelle de cuivre de même diamètre constitue un condensateur dont la capacité C_X est sensible à la déformation de la membrane. Comme C_X dépend aussi de la densité de l'hélium présent dans la cellule ρ_{out} , on réalise une mesure relative de C_X à l'aide d'un pont de capacité. La grandeur mesurée est alors proportionnelle au rapport $\frac{C_X}{C_{ref}}$, où C_{ref} est un condensateur plan, dont la valeur est proche de C_X , quand la différence de pression est nulle entre le bulbe et la cellule. Le rapport $\frac{C_X}{C_{ref}}$ est indépendant de ρ_{out} .

Le dispositif construit permet de résoudre des fluctuations de pression de $1\mu\text{bar}$ et a une dynamique de 10mbar .

Cependant il est assez lourd d'utilisation, la différence de pression entre les 2 enceintes ne devant jamais être supérieure à 100 mbar sous peine de détruire la membrane. Comme il s'est avéré que nous avions besoin d'une dynamique supérieure à 10 mbar pour tracer les isothermes à "basses températures" (4.3K) et que notre capteur de pression absolue avait la résolution suffisante pour tracer les isothermes près de T_c , nous n'avons abandonné son utilisation et mesuré la pression absolue de l'hélium dans la cellule.

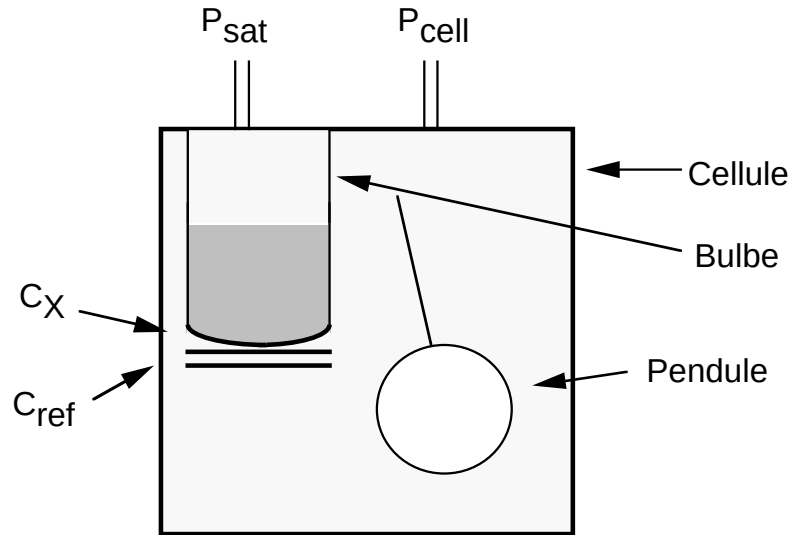


FIG. D.4 – *Mesure différentielle de pression*

D.3.2 *Mesure de pression absolue*

La pression de l'hélium présent dans la cellule a donc servi de paramètre de contrôle pour les expériences des isothermes d'adsorption. Seules les variations de P_{cell} par rapport à P_{sat} sont alors importantes.

Pour étalonner le thermomètre, qui mesure la température de l'hélium dans la cellule, nous avons besoin de connaître la pression absolue à 10^{-4} près. Pour s'assurer que les indications du capteur de pression correspondent bien à la pression statique de l'hélium dans la cellule, nous avons pris 2 précautions:

La capillaire servant à mesurer la pression est différent de celui qui sert à remplir la cellule d'hélium. Il n'y a alors pas de circulation d'hélium dans le capillaire de mesure de

pression et donc aucune perte de charge à travers ce capillaire.

Par ailleurs la pression statique mesurée à l'extrémité supérieure du capillaire diffère de la pression dans la cellule du poids de la colonne d'hélium. Quand le capillaire est rempli de gaz, cette différence de pression est peu importante et relativement facile à évaluer si l'on connaît le profil de température du capillaire. Or la température de régulation de la cellule est nécessairement supérieure à celle du dernier écran, qui lui-même est à une température supérieure à celle du cryostat. Bien qu'à l'état gazeux dans la cellule, l'hélium peut dans ces conditions condensé dans le capillaire. La mesure de pression est alors faussée d'une quantité difficile à évaluer. Ce phénomène de condensation dans les capillaires modifiant de manière significative l'allure des isothermes, rend l'analyse des mesures difficile.

Aussi nous avons construit un capillaire qui permet d'avoir un profil verticale de température monotone, en évitant sa thermalisation par le gaz d'échange présent dans le puits.

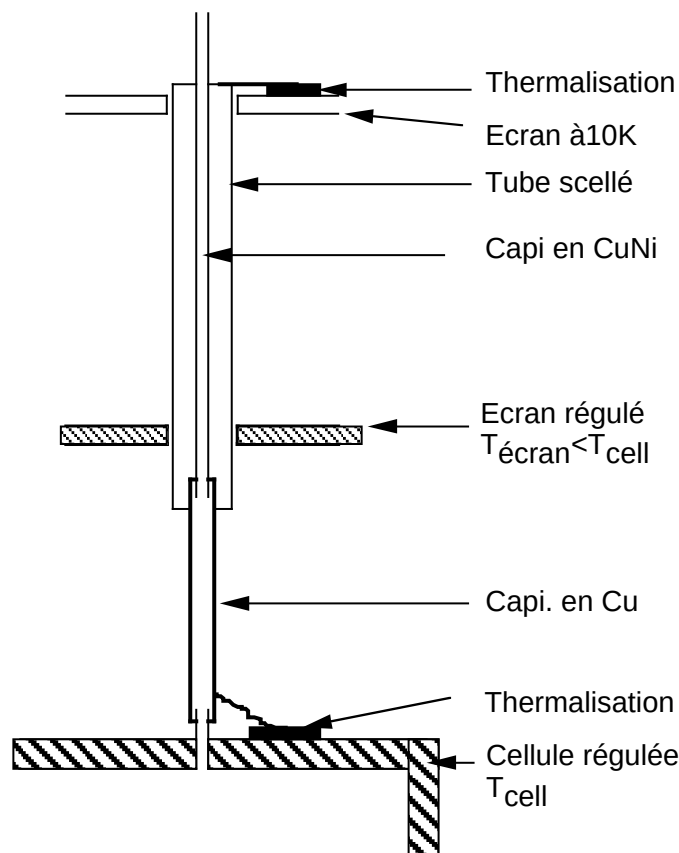


FIG. D.5 – Capillaire de mesure de la pression

Le capteur de pression utilisé est un digiquartz.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] Akira,Ikushima,Masaaki,Suzuki, "Surface tension of liquid ^4He and ^3He ", *Canadian J Physics*, **65**, 1505 (1987).
- [2] Ambegaokar-V, Halperin-BI, Nelson-DR, Siggia-ED "Dissipation in two-dimensional superfluids", *Physical-Review-Letters*, **40** 783 (1978).
- [3] E. Andronikashvili, "A direct observation of two kinds of motion in heliumII", *J. Phys. (USSR)* **10**, 201 (1946).
- [4] E. Anglaret "Corrélations structure-propriétés vibrationnelles de matériaux fractals, les aérogels de silice", *Thèse Uni. Montpellier II* (1995).
- [5] J.P. Boucheau, in "*Spin Glasses and Random fields*", 171, P.Young Editor, World Scientific (1998)
- [6] D.C. Carless, H.E. Hall, J.R. Hook "Vibrating Wire Measurements in Liquid ^4He ", *J. Low Temp. Phys.* **50**, 583 (1983).
- [7] M.H.W. Chan, K.I. Blum, S.Q. Murphy, G.K.S. Wong, and J.D. Reppy, "Disorder and the Superfluid Transition in Liquid He^4 ", *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1950 (1988).
- [8] M.H.W. Chan, "Superfluid transition of ^4He confined in porous glasses", *Physica B* **169**, 135 (1991).
- [9] R.R. Conte, "Eléments de cryogénie", *Masson Cie, Editeurs* (1970).
- [10] S.B.Dierker, P.Wilstius, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1865 (1987).
- [11] C. Gabay, P.E. Wolf, L. Puech "A very low-frequency pendulum for measurements of helium density in aerogel", *Physica B* **284**, 99 (2000).
- [12] C. Gabay, P.E. Wolf, L. Puech, "A very low-frequency measurement of the ζ exponent of helium in aerogel", *Physica B* **284**, 97 (2000).
- [13] C. Gabay, F. Despetis, P.E. Wolf, L. Puech, "Measurements of Helium Density in Aerogel near the Liquid-Vapor Critical Point", *J. Low Temp. Phys.* , à paraitre (2001).
- [14] L. D Geld, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan and M. S. Sliwinska-Bartkowiak "Phase separation in confined systems", *Rep. Prog. Phys.* **62**, 1573 (1999).
- [15] L.S. Goldner, G. Ahlers, "Superfluid fraction of He^4 very close T_λ ", *Phys. Rev. B* **45**, 13129 (1992).
- [16] A.B. Harris, "Effect of random defects on the critical behaviour of Ising models", *J.PHYS. C* **7**, 1671 (1974).

- [17] T.E. Huber, H.L. Tsou "Temperature-dependent adsorption of nitrogen on porous vycor glass", *Phys. Rev. B* **57**, 4991 (1998).
- [18] B.D. Josephson, "Relation between the Superfluid Density and Order Parameter for Superfluid He near T_c ", *Phys. Rev.* **21**, 608 (1966).
- [19] A.M.Kahn, G.Ahler "Thermal Conductivity of ^4He near the Superfluid Transition in a Restricted Geometry", *Phys. Rev. Lett.* **74**, 944 (1995).
- [20] H.A. Kierstead, "PVT Surface of He^4 near Its Critical Point", *Phys. Rev. B* **21**, 3976 (1980).
- [21] M.Kolb, R.Jullien, R.Botet "in Scaling Phenomena in Disordered System", *Plenum New York*, édité par R.Pynn and A.Skjeltorp (1985).
- [22] M.Larson, N.Mulders, G.Ahlers "Thermal Expansion Coefficient near the Superfluid Transition of ^4He in an Aerogel", *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3896 (1992).
- [23] J.C. Le Guillou, J. Zinn-Justin, "Critical exponents from field theory", *Phys. Rev. B* **21**, 3976 (1980).
- [24] J.A Lipa et al, "Heat Capacity and Thermal Relaxation of Bulk Helium very near the Lambda Point", *Phys. Rev. Lett.* **76**, 944 (1996).
- [25] R.D. McCarty and V.P. Arp, "A new range equations of state for helium", *Advances in cryogenics Engineering* **35**, 1465 (1990).
- [26] M.J.McKenna, T.Slawecki, J.D.Maynard "Observation of Second-Sound-Like Mode in Superfluid-Filled Aerogel", *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1878 (1995).
- [27] S.K.Ma "Modern Theory of critical phenomena", *Frontiers in Physics*, Benjamin Press,(1976)
- [28] N. Mulders, R. Mehrotra, L.S Goldner, and Guenter Ahlers, "Superfluid Density from heat-Pulse Propagation near the λ Line in ^4He -Aerogel Systems", *Phys. Rev. Lett.* **67**, 695 (1991).
- [29] J.J Niemela, R.J. Donnelly, "Density and Thermal Expansion Coefficient of Liquid Helium-4 from Measurements of the Dielectric Constant", *J. Low Temp. Phys.* **98**, 1 (1995).
- [30] T.Nattermann, in "*Spin Glasses and Random fields*", 277, P.Young Editor, World Scientific (1998)
- [31] T.Nattermann, *Ferroelectrics*,**104**, 277, (1990)
- [32] J.H Page, J. Liu, B. Abeles, H. W Deckman,and D. A. Weitz *Pore-Space Correlations in Capillary Condensation in Vycor*
Phys. Rev. Lett. **71**, 1216 (1993)
- [33] Prevost-A, Rolley-E, Guthmann-C *Thermally activated motion of the contact line of a liquid ^4He meniscus on a cesium substrate* *Phys. Rev. Lett.* **83**, 348 (1999)
- [34] J.D. Reppy, *Superfluid Helium in Porous Media* *J. Low Temp. Phys.* **87**, (1992).

- [35] Rolley-E, Prevost-A, Guthmann-C *Depinning of the superfluid ^4He -Cs contact line* *JLTP* **113**, 787 (1998)
- [36] W.F. Saam, M.W. Cole "Excitation Spectrum and Thermodynamic Properties of Liquid Films in Cylindrical Pores", *Phys. Rev. Lett.* **32**, 985 (1974).
- [37] W.F. Saam, M.W. Cole "EXcitations and thermodynamics for liquid-helium films", *Phys. Rev. B* **11**, 1086 (1975).
- [38] Sabisky, Anderson
- [39] G.W. Scherer, "Adsorption in aerogel networks", *J. Non-Cryst. Solids* **255**, 192 (1998).
- [40] G.W. Scherer, "Adsorption in Sparse networks", *J. Colloid Interface Sci.* **202**, 399 (1998).
- [41] G.W. Scherer, S.Calas, R. Sempéré "Adsorption in Sparse networks", *J. Colloid Interface Sci.* **202**, 411 (1998).
- [42] stanley
- [43] P.Thibault "L'hélium 4 dans les aérogels de silice: effet du confinement sur la transition superfluide", *Thèse Uni. Grenoble I* (1994).
- [44] A. Tyler, H.A. Cho and J.D Reppy, "Superflow and Dissipation in Porous Glasses", *J. Low Temp. Phys.* **89**, 57 (1992).
- [45] R. Vacher, T. Woignier, J. Pelous "Structure and self-similarity of silica aerogels", *Phys. Rev. B* **37**, 6500 (1988).
- [46] A. Weinrib, B.I. Halperin "Critical phenomena in systems with long-range-correlated disorder", *Phys. Rev. B* **27**, 413 (1983).
- [47] P.Wiltzius, F.S.Bates,S.B.Dierker "Structure of porous Vycor glass", *Phys. Rev. A* **36**, 2991 (1987).
- [48] G.K.S Wong,P.A. Crowell, H.A. Cho, and J.D. Reppy "Superfluid critical behavior in the presence of a dilute correlated impurity", *Phys. Rev. B* **48**, 3858 (1993).
- [49] G.K.S Wong,P.A. Crowell, H.A. Cho, and J.D. Reppy "Superfluid Critical Behavior in ^4He -Filled Porous Media", *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2410 (1990).
- [50] A.P.Y Wong,M.H.W Chan "Liquid-Vapor Critical Point of ^4He in Aerogel", *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2567 (1990).
- [51] A.P.Y Wong, S.B Kim, W.I Goldberg, M.H.W Chan "Phase Separation, Density Fluctuation, and Critical Dynamics of N_2 in Aerogel", *Phys. rev. Lett.* **70**, 954 (1993).
- [52] J. Yoon, M.H.W Chan, "Superfluid Transition of ^4He in Porous Gold", *Phys. rev. Lett.* **78**, 4801 (1997).
- [53] J. Yoon, D. Sergatskov, J. Ma, N. Mulders, M.H.W Chan, "Superfluid Transition of ^4He in Ultralight Aerogel", *Phys. Rev. Lett* **80**, 1461 (1998).

Résumé

Résumé: Ce travail expérimental est une contribution à l'étude de deux phénomènes critiques de l'hélium dans les aérogels de silice.

Dans le but de détecter d'éventuels changements de classe d'universalité du point critique liquide-gaz pour l'hélium adsorbé dans les aérogels, nous avons développé un capteur de densité original constitué d'un pendule simple dont la masse est celle de l'aérogel et de l'hélium qu'il contient.

Ce dispositif a été validé en étudiant, pour sept échantillons différents, l'apparition de la superfluidité de l'hélium. Des résultats connus ont été ainsi reproduits, et nous apportons des informations complémentaires sur le lien entre la dimension fractale des aérogels et l'exposant critique ζ de la densité superfluide.

Ce pendule a ensuite permis l'étude de la condensation de l'hélium dans les aérogels, à proximité du point critique liquide-gaz. Nos résultats sont largement contradictoires avec ceux reportés dans la littérature sur ce même système :

D'après nos mesures, à la pression de saturation de l'hélium libre, le remplissage en liquide est incomplet.

Aucune transition bien définie du premier ordre ne semble présente à des pressions inférieures à la pression de condensation de l'hélium libre. Il existe cependant une région où la densité de l'hélium varie très rapidement avec la pression. Ces résultats ressemblent en partie à ceux obtenus dans des matériaux poreux plus traditionnels que les aérogels, où ils sont interprétés en terme de condensation capillaire.

Enfin, des constantes de temps extrêmement grandes sont observées dans la région de condensation capillaire. Ce type de ralentissement est attendu théoriquement, et il serait dû ici au mouvement d'une interface (2D) dans un milieu désordonné.

Abstract : This experimental work is a contribution to the study of two critical phenomena of helium confined in silica aerogels.

With the aim to detect possible changes of the universality class of the liquid-gas critical point for helium adsorbed in aerogels, we have developed an original device, consisting of a simple pendulum, the mass of which is due to both the aerogel and the adsorbed helium.

This set-up was validated by measuring the onset of superfluidity within seven different samples. We reproduce known results concerning the change of critical exponent, and give further information on the link between the fractal dimensionality of the sample and the ζ exponent of the superfluid density.

The pendulum was then used to investigate the condensation of helium in aerogels, in the vicinity of the bulk critical point. Our results largely contradict previously published results on the same system :

The system is not completely filled with liquid at the saturation pressure.

At lower pressure, no well defined first order transition is observed. A sharp but gradual rise in the helium density is however observed. These results are very similar to those observed in more conventional porous media, and can be interpreted as capillary condensation.

Finally, very long time constants are observed in the region of capillary condensation. This type of slow dynamic is expected theoretically and is related to the displacement of a 2D interface in a disordered medium.

Mots clés: Transition de phase, matériaux poreux, aérogels, désordre gelé, dynamique lente.