



HAL
open science

Etude par diffusion de neutrons des propriétés dynamiques de l'hélium liquide confiné dans des milieux poreux

Francesco Albergamo

► **To cite this version:**

Francesco Albergamo. Etude par diffusion de neutrons des propriétés dynamiques de l'hélium liquide confiné dans des milieux poreux. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 2001. Français. NNT: . tel-00006127

HAL Id: tel-00006127

<https://theses.hal.science/tel-00006127>

Submitted on 22 May 2004

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.

**UNIVERSITE PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THESE

présentée pour obtenir

**Le Grade de Docteur ès sciences
de l'Université Paris XI Orsay**

Par

Francesco Albergamo

Sujet :

**Etude par diffusion de neutrons des
propriétés dynamiques de l'hélium
liquide confiné dans des milieux
poreux**

Soutenue le 30 novembre 2001 devant la Commission d'examen composée de :

PIERRE AVERBUCH	examineur
MARIE-CLAIRE BELLISSENT-FUNEL	directrice de thèse
BJORN FÅK	examineur
HENRY GLYDE	rapporteur
HENRY GODFRIN	rapporteur
ERIC VAROQUAUX	président

*aux camarades
Susanna et Guillaume*

Pour le travail que je présente dans cette thèse et en général pour tout le travail que j'ai mené pendant ces trois dernières années, je voudrais remercier toutes les personnes qui y ont contribué. D'une manière 'chronologique' je remercie l'initiateur de cette recherche (et aussi mon directeur de thèse pendant un an et demi), Gerrit Coddens; le chef du groupe "Systèmes désordonnés et biologie", Marie Claire Bellissent-Funel (aussi directrice de thèse pour la deuxième période), et le directeur du Laboratoire Léon Brillouin Charles-Henri De Novion qui m'a accueilli dans son laboratoire. Je voudrais rappeler ici que j'ai bénéficié, pendant la durée de ma thèse, d'un environnement de travail très agréable et avancé comme le LLB et de la prestigieuse participation financière de la Communauté Européenne.

Un remerciement spécial à Jacques Bossy pour son aide lors de la deuxième expérience sur IN6, mais surtout pour son enthousiasme et son esprit critique dont j'ai pu profiter pleinement.

Je remercie Bjorn Fåk pour les discussions scientifiques et ses critiques très stimulantes, Olivier Plantevin et Henry Glyde pour l'agréable travail que l'on a fait ensemble.

Je remercie Nicole Dupont-Pavlovsky pour son introduction à la méthode des isothermes d'adsorption et pour le "McLeod" qu'elle nous a prêté. Je la remercie aussi pour son aide lors du développement du système de mesure de Saclay.

Je remercie Laurent Puech et Pierre Thibault pour leur disponibilité lors de la première expérience d'adsorption d'hélium.

Merci à l'équipe du laboratoire de matériaux minéraux de Mulhouse pour leur professionnalité dans la synthèse et la caractérisation des échantillons de MCM-41.

Je voudrais remercier les techniciens Xavier Agostini et Delphin Louçano de l'atelier mécanique du laboratoire Léon Brillouin pour la réalisation de cellules en temps record, pour tous les dépannages et pour les conseils techniques.

Je remercie Jean-Pierre Ambroise qui m'a aidé à plusieurs occasions lors de la production des MCM-41 et leur dégazage et en particulier lors de l'expérience sur le spectromètre 7C2.

Je dois beaucoup à plusieurs techniciens et chercheurs des trois centres : le LLB, l'ILL et ISIS; je voudrais ici rappeler leur noms. Il s'agit de :

au LLB :

Philip Boutrouille pour l'aide avec le cryostat à dilution; Patrick Baroni pour l'aide en fourniture de matériaux divers; André Gabriel pour la réalisation des

cellules sous pression ; Alain Buteau pour le logiciel d'acquisition des données de pression ; Thierry Baudin et Pascal Fouilloux pour leur aide avec le cryostat OXFORD, emprunté à Arsen Goukassov (merci à lui aussi) ; Bernard Rieu pour l'aide sur le cryostat orange emprunté, pendant au moins deux ans, à son équipe (un merci à son équipe aussi) ; Karel Jiguet pour les commandes d'hélium, Brigitte Beuneau pour l'aide sur le spectromètre 7C2, Didier Lairez pour l'expérience aux petits angles.

A l'ILL :

Teresa Fernandez-Diaz, Maurice De Palma, José Dianoux, Bela Farago, Frederic Thomas, Stephen Jenkins, Serge Pujol.

A ISIS :

Jerry Mayers, John Dreyer, Jon Bones, Jimmy Chauhan, David Bates, Richard Down, Chris Goodway, Mike Yates, Freddie Akeroyd, Ian Bailey.

Je voudrais aussi remercier Patrick Pari et Philippe Bourget (du SPEC) pour la technique de fermeture des cellules en pression.

Merci aux collègues du laboratoire : Xavier Agostini, Delphin Louçano, Jean-Pierre Ambroise, Monica Ceretti, Aziz Daoud-Aladine, Serge Dellerue, Naïma El Kayati, Giulia Fadda, Olga Vidal, Didier Lairez, Bruno Jean, Stéphanie Guyon, Julian Oberdisse, Ingo Köper, Alain Cousson, Alain Buteau, Markus Braden, Camille Loupiac, Jean-Marc Zanotti, Caroline Pujolle, Manfred Prem, Werner Paulus, Geraldine Carrot, Oliver Friedt.

Merci à Alessandra Filabozzi pour avoir lu ma thèse et m'avoir posé plusieurs questions intéressantes et merci pour m'avoir prêté le "cours de mathématiques supérieures" de Smirnov.

Un remerciement spécial à Julian Oberdisse et à Cécile Schreiber qui ont plusieurs fois lu ma thèse et m'ont donné des conseils précieux (en zômme, tous les fâutez de français sont de leur faute à eux, ecco).

Encore merci à Marie-Claire Bellissent-Funel pour son soutien constant et pour le (très lourd) travail de correction du manuscrit.

Merci à Marie-France Mariotto (du secrétariat du délégué aux thèses de l'Université Paris-Sud) pour son sourire et pour la patience avec laquelle elle m'a plusieurs fois rappelé les différentes échéances à respecter ; grâce à elle j'ai pu soutenir sans soucis administratifs.

Merci enfin aux membres du jury, Pierre Averbuch, Marie-Claire Bellissent-Funel, Bjørn Fåk, Henry Glyde, Henry Godfrin et Eric Varoquaux, pour leurs commentaires et suggestions.

Table des matières

1	Introduction	11
1.1	L'hélium	12
1.1.1	Le diagramme de phases et la transition λ	13
1.1.2	Superfluidité, excitations élémentaires et condensation de Bose-Einstein	15
1.2	Le confinement	18
1.2.1	La réduction de dimensionnalité	18
1.2.2	Le désordre	18
1.3	Les expériences sur l'hélium confiné	19
1.3.1	Les mesures macroscopiques	19
1.3.2	Les mesures microscopiques	20
1.4	Critique des données existantes	21
1.4.1	Les matériaux utilisés	21
1.4.2	Préparation d'un échantillon d'hélium confiné	22
1.5	Les nouveaux matériaux	24
1.5.1	Les nanotubes de carbone	24
1.5.2	Les MCM-41	25
1.6	Plan de la thèse	26
1.7	Travail proposé	27
2	Les isothermes d'adsorption	29
2.1	Déroulement d'une mesure d'adsorption	30
2.1.1	Caractéristiques des mesures présentées	30
2.2	L'équipement expérimental de volumétrie d'adsorption	31
2.3	Le système de mesure au Laboratoire Léon Brillouin	31
2.3.1	Calibration des volumes	33
2.3.2	Vérification de l'équipement	35

2.3.3	Procédure pour une mesure d'adsorption avec le système du Laboratoire Léon Brillouin	37
2.4	Mesures d'adsorption	38
2.4.1	Les nanotubes de carbone	38
2.4.2	Les MCM-41	41
2.4.3	Le Vycor	47
2.4.4	Le Geltech	48
2.5	Résumé des résultats des isothermes d'adsorption	50
3	Les outils théoriques pour la diffusion de neutrons	53
3.1	Le facteur de structure	53
3.1.1	Le facteur de structure dynamique de l ⁴ He superfluide	55
3.2	L'approximation d'impulsion (<i>Impulse Approximation</i>)	56
3.2.1	Le facteur de structure dynamique en approximation d'impulsion	56
4	Les outils expérimentaux pour la diffusion de neutrons	61
4.1	Les spectromètres	61
4.1.1	MIBEMOL	62
4.1.2	IN6	64
4.1.3	eVS	65
4.2	Les équipements cryogéniques	66
4.2.1	Le cryostat "orange"	67
4.2.2	Le cryostat à ³ He	69
4.2.3	Le cryostat à dilution	69
4.3	Difficultés expérimentales	71
5	Expérience sur eVS	73
5.1	Détails expérimentaux	74
5.1.1	L'échantillon	74
5.1.2	La cellule porte-échantillon	74
5.1.3	La configuration expérimentale	76
5.1.4	Les états thermodynamiques étudiés	76
5.2	La grandeur mesurée	77
5.3	Détermination des paramètres instrumentaux	79
5.4	Traitement des données	81
5.5	Résultats expérimentaux	83

6	Expériences sur MIBEMOL	85
6.1	Détails expérimentaux	86
6.1.1	L'échantillon	86
6.1.2	La cellule porte-échantillon	86
6.1.3	La configuration expérimentale	87
6.1.4	Les états thermodynamiques étudiés	88
6.2	La grandeur mesurée	90
6.3	Traitement des données	92
6.4	Résultats expérimentaux	93
7	Expérience sur IN6	95
7.1	Détails expérimentaux	95
7.1.1	L'échantillon	95
7.1.2	La cellule porte-échantillon	95
7.1.3	La configuration expérimentale	97
7.1.4	Les états thermodynamiques étudiés	97
7.2	La grandeur mesurée	99
7.3	Traitement des données	100
7.4	Données expérimentales	103
7.5	Les ajustements	109
7.6	Résultats	113
7.6.1	Dispersion des excitations	113
7.6.2	Considérations sur la diffusion multiple	120
7.6.3	Etude du comportement en température	121
8	Conclusions	125
8.1	Méthodologie	125
8.2	Résultats	126
8.3	Développements	128
A	Détermination de l'expression de la section efficace de diffusion	131
B	Développement en cumulants	135
	Bibliographie	137

Chapitre 1

Introduction

L'hélium est le seul système connu qui reste dans l'état liquide sous sa pression de vapeur saturante aux températures les plus basses que l'on puisse atteindre. A ces températures, les effets quantiques de la matière sont importants. Pour cette raison on dit que l'hélium, dans sa phase liquide, est un liquide quantique.

Le phénomène de superfluidité, qui se présente dans l' ^4He jusqu'à une température de 2.17 K sur la courbe de pression de vapeur saturante, a fait l'objet de nombreux travaux. Ce phénomène, mis en évidence à partir de comportements thermodynamiques très insolites, a été mis en relation avec le phénomène de la condensation de Bose-Einstein. Toutefois la nature de cette relation reste largement inconnue.

Plusieurs études théoriques prévoient que la perturbation de ce système, due au confinement, doit modifier la description du système et peut supprimer la condensation de Bose-Einstein dans certains cas. L'étude de l'hélium confiné devient alors un moyen d'étudier la relation entre les phénomènes de superfluidité et de condensation de Bose-Einstein.

Les études menées sur l'hélium confiné ont toujours ⁽¹⁾ été réalisées en remplissant des matériaux poreux sous la pression de vapeur saturante de l'hélium en volume, c'est à dire que les échantillons étudiés ont été des échantillons d'hélium confiné en équilibre avec de l'hélium liquide en volume, et non pas avec sa vapeur.

Un des efforts majeurs de ce travail a été de contrôler l'état thermodynamique de l'hélium confiné et de réaliser des expériences en absence d'hélium

¹à l'exception des études présentées dans [1, 2]

liquide en volume. Pour cela, nous avons développé un système de mesure des isothermes d'adsorption d'hélium et nous avons systématiquement étudié, par cette technique, les matériaux poreux utilisés, ensuite, pour le confinement. Ce type d'approche n'est pas entièrement nouveau car les isothermes d'adsorption sont en fait utilisées comme moyen de caractérisation des échantillons d'hélium adsorbé en couches sur des surfaces. Cependant, à notre connaissance, c'est dans ce travail que l'on utilise pour la première fois la technique des isothermes d'adsorption d'hélium pour étudier l'hélium confiné, remplissant complètement des pores.

Les études présentées dans cette thèse ont été menées avec la technique de diffusion inélastique de neutrons. On accède, par cette technique, aux excitations élémentaires et à l'énergie cinétique de l'hélium confiné.

Pour le confinement, on a utilisé deux matériaux : le Vycor et les MCM-41. Le Vycor est un matériau très utilisé pour le confinement de l'hélium et nos mesures s'inscrivent dans le cadre de la compréhension plus détaillée des phénomènes déjà observés. Les MCM-41 sont des matériaux découverts assez récemment. Nous les avons choisis pour leurs propriétés particulièrement adaptées à la réalisation du confinement.

1.1 L'hélium

L'hélium, le plus léger des gaz rares, est un élément présent dans la nature sous deux formes isotopiques : ${}^3\text{He}$ et ${}^4\text{He}$. Son noyau contient deux protons et respectivement un et deux neutrons. Les deux électrons remplissent complètement la première couche électronique en donnant lieu à un atome très stable chimiquement. De plus ces deux électrons sont très fortement liés au noyau (l'énergie de première ionisation est de 24,56 eV) et le premier niveau électronique excité (le 2^3S) se trouve à une énergie d'environ 20 eV du niveau fondamental. Il s'agit donc d'un atome de moment dipolaire nul, très peu polarisable parce que le nuage électronique est très peu déformable. Ses interactions de type van der Waals sont ainsi très faibles. Le potentiel de paire qui en découle est caractérisé par un terme répulsif associé à un terme attractif faible à longue distance.

1.1.1 Le diagramme de phases et la transition λ

On obtient ainsi l'impression que l'hélium est un prototype de système simple, ressemblant à un fluide de sphères dures. Cependant, la faible masse de cet atome permet une agitation importante même à très basse température, ce qui conduit à un premier comportement singulier de ce matériau : il n'est pas possible de solidifier l'hélium sous sa pression de vapeur saturante en réduisant la température, autrement dit, l'hélium n'a pas de point triple, ni de transition de sublimation.

La figure 1.1 montre le diagramme de phases de l' ^4He . Comme on peut le voir sur cette figure, le point critique se trouve à des températures assez faibles : 5,19 K pour l'isotope ^4He et à 3,19 K pour l'isotope ^3He . C'est pour cette raison que l'hélium a été le dernier élément à être liquéfié (l' ^4He en 1908, l' ^3He en 1949).

De plus, en raison de la faible masse de l'hélium, la longueur d'onde thermique (λ_T) de de Broglie ⁽²⁾ est grande et devient égale à la distance interatomique d pour une température d'environ 4 K.

Expérimentalement, on observe que l'isotope ^4He , à des températures inférieures à 2,17 K sous sa pression de vapeur saturante, présente une série de propriétés macroscopiques spéciales et spectaculaires (effet thermomécanique, comportement étrange de la densité, de la viscosité, de la chaleur spécifique, de la conduction de la chaleur...) ⁽³⁾.

On appelle superfluide (ou hélium II) le liquide présentant ces phénomènes et on parle d'une transition de phase entre le liquide normal et le superfluide. On appelle aussi cette transition "transition λ " pour des raisons historiques ⁽⁴⁾.

L'isotope ^3He présente lui aussi une phase superfluide pour des températures inférieures à 1 mK à la pression de vapeur saturante. La différence entre les températures de transition des deux isotopes ne peut pas être due à la simple différence de masse, mais est généralement considérée comme une conséquence de la statistique différente à laquelle les deux isotopes

²La longueur d'onde thermique de de Broglie est définie comme $\lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m \cdot K_b T}}$ et indique la longueur d'onde de l'onde plane associée à la particule (particule libre).

³On peut trouver en [3] et en [4] un résumé au niveau expérimental respectivement jusqu'en 1959 et en 1967.

⁴La chaleur spécifique présente une singularité à la transition et, en traçant la chaleur spécifique en fonction de la température, on produit une figure ressemblant à la lettre grecque λ .

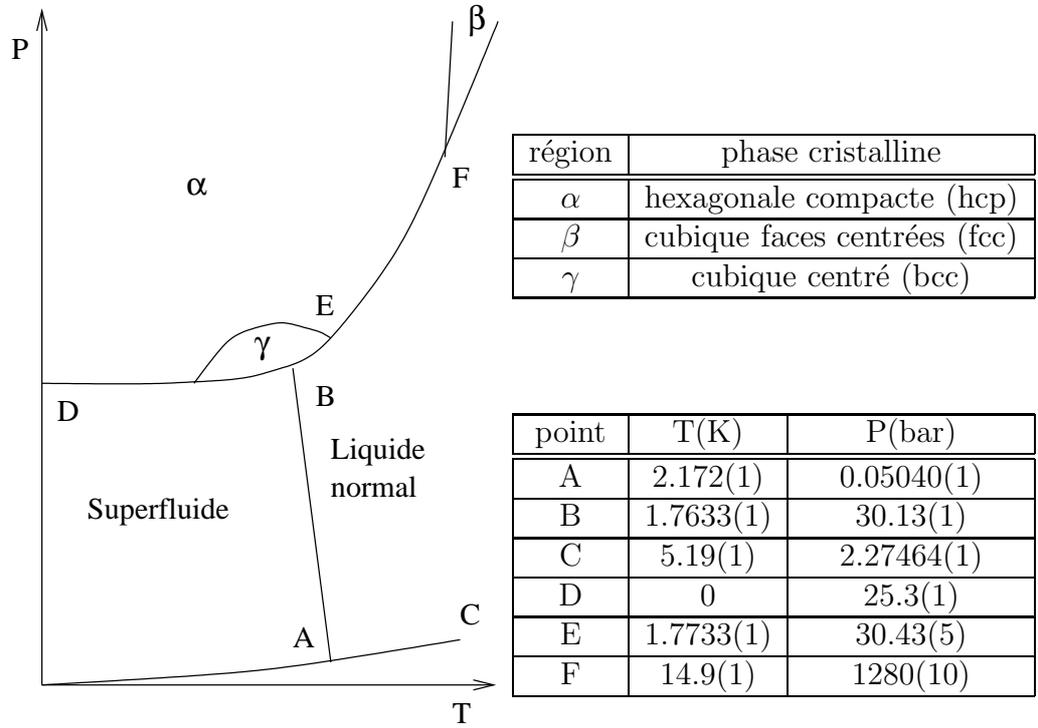


FIG. 1.1 – Le diagramme de phases de ^4He en coordonnées (T, P) .

obéissent : ^4He suit en fait la statistique de Bose-Einstein, tandis que ^3He suit la statistique de Fermi-Dirac.

Dans le diagramme de phase de ^4He en coordonnées P-T, la ligne de solidification est plate ($\frac{dP}{dT} \approx 0$) pour $T < 1.5$ K. Cela implique que dans la transition entre le superfluide et le solide le changement d'entropie est très faible [4]. On sait que le solide présente un ordre spatial, cependant les études menées sur la structure du superfluide n'ont pas montré un ordre supérieur au liquide normal. Il peut s'agir alors d'un ordre dans un autre domaine, par exemple celui des quantités de mouvement atomiques, \vec{p} .

En 1938, London [5] identifie la transition λ avec la condensation de Bose-Einstein [6], c'est à dire l'occupation de l'état de particule simple à $\vec{p} = 0$ par une fraction macroscopique des particules composant le liquide.

A partir de maintenant on ne s'intéresse qu'à l'isotope ^4He (⁵) que l'on appellera aussi plus simplement "hélium".

1.1.2 Superfluidité, excitations élémentaires et condensation de Bose-Einstein

Le comportement macroscopique de l'hélium superfluide peut être convenablement décrit à l'aide du modèle des deux fluides de Tisza [7] apparu en 1938. Ce modèle suppose que le liquide est composé de deux fluides qualitativement différents : un superfluide (qui ne contient pas d'entropie et a une viscosité nulle) de densité ρ_s , dite densité superfluide, et un liquide normal de densité ρ_n . La densité globale ρ de l'hélium est donnée par :

$$\rho = \rho_s + \rho_n \tag{1.1}$$

Une fois ce modèle introduit, on peut mesurer la densité superfluide : par exemple à partir de la mesure de la viscosité du fluide, Andronikashvili [8] trouva que la fraction superfluide à la pression de vapeur saturante tend vers l'unité à des températures qui tendent vers le zéro absolu et devient nulle à la transition lambda.

Landau [9] ⁽⁶⁾ nota qu'au zéro absolu, l'hélium liquide fluant dans un capillaire ne peut être ralenti par les parois du tube qu'en échangeant des quantités d'énergie et des quantités de mouvement correspondant à des excitations portant le système de l'état fondamental à un état excité. Il postula donc l'existence d'une *gap* en énergie pour $q \neq 0$ dans le spectre des excitations élémentaires ⁽⁷⁾ comme condition nécessaire à la superfluidité. On en déduit une vitesse limite au dessous de laquelle l'hélium coule sans viscosité apparente. Landau associa le *gap* à des excitations appelées **rotons** qu'il assimila aux vortex, et considéra que d'autres excitations possibles étaient les fluctuations collectives de densité (les **phonons**). Dans cette description, les "phonons" représentent des excitations qualitativement différentes des "rotons".

Landau proposa ensuite [11] une courbe de dispersion $\omega(q)$ des excitations élémentaires, basée sur les données des propriétés thermodynamiques existantes. Cette courbe présente un comportement linéaire $\omega(q) \propto q$ pour les

⁵à l'exception du paragraphe 4.2 où on traitera de l'³He comme liquide réfrigérant.

⁶Les articles originaux de Landau ont été rassemblés dans l'ouvrage [10].

⁷Ces excitations se manifestent comme des pics dans le facteur de structure dynamique (cf. chapitre 3).

faibles valeurs de q (région des “phonons”), elle passe par un maximum (“maxon”) à $q \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$, elle présente ensuite un minimum (“roton”) à $q \approx 2 \text{ \AA}^{-1}$ et enfin elle croît. Ainsi il ne trouve pas, pour le spectre des excitations élémentaires, deux branches, mais une seule courbe continue. Il conclut alors qu’il serait difficile d’interpréter ce spectre par deux branches d’excitations qualitativement différentes. Vraisemblablement, le “roton” n’est pas une excitation de vortex. Le spectre des excitations élémentaires, présente un *gap* en énergie au niveau du “roton”, et semble remplir la condition de superfluidité ⁽⁸⁾.

Depuis les travaux mentionnés ci-dessus, les excitations élémentaires ont été largement étudiées. A partir de considérations générales sur la forme de la fonction d’onde de l’état excité, et en considérant la nature bosonique du système, Feynman calcula le spectre des excitations élémentaires à l’aide du calcul des variations [12]. Il ne considéra que les excitations issues des fluctuations de densité collective. Le résultat est en accord qualitatif avec le spectre $\omega(q)$ proposé par Landau. Ensuite Feynman et Cohen améliorèrent ces calculs [13] en considérant le flux de retour qui équilibre le déplacement de matière dû à la présence de l’excitation dans le corps du fluide. Les résultats sont en accord qualitatif avec les résultats précédents et en meilleur accord quantitatif avec le spectre $\omega(q)$ proposé par Landau. Plus récemment, Manousakis et Pandharipande [14, 15], développent l’idée de Feynman et arrivent à un bon accord quantitatif avec les résultats expérimentaux, devenus entre-temps disponibles.

Les excitations élémentaires ont été ensuite mesurées par diffusion neutronique [16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28] et confirment la forme prévue par Landau, Feynman, Cohen, Manousakis et Pandharipande. Plusieurs études ⁽⁹⁾ montrent que la forme de la courbe de dispersion pour les pics de $S(\vec{q}, \omega)$ n’est pas exclusive de l’hélium superfluide, mais est plutôt typique des liquides en général.

Les caractéristiques qui sont exclusives de l’hélium superfluide sont :

- l’absence d’un pic élastique à $\omega = 0$ pour toute valeur de q ⁽¹⁰⁾

⁸En fait, la vitesse critique est bien plus faible que celle prévue par Landau, ceci est expliqué par l’existence d’autres excitations possibles (les vortex) [4].

⁹Voir les références aux études expérimentales dans le paragraphe 2.4 du livre de Balucani et Zoppi [29] et les expériences récentes sur le gallium liquide [30] et le lithium liquide [31]. Voir aussi les références aux études expérimentales et simulées dans les paragraphes 7.5 et 9.4 du livre de Hansen et Mc Donald [32].

¹⁰correspondant aux processus diffusifs [33]. Pour $q \rightarrow 0$ le pic central correspond aux

– la largeur très faible des pics inélastiques [26, 36, 22, 37] (¹¹).

La quantité qui caractérise la condensation de Bose-Einstein est la fraction condensée n_0 (¹²) et, plus généralement, la fonction de distribution de la quantité de mouvement $n(\vec{p})$ [38, 39, 40].

La première estimation de la fraction condensée a été proposée par Penrose [41]. Ensuite Hohenberg et Platzman [42] proposèrent la possibilité d'une mesure directe de $n(\vec{p})$ par diffusion de neutrons. Cela donna une impulsion à une série de mesures visant à confirmer ou non l'existence d'un condensat de Bose-Einstein dans l'hélium [43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52]. Récemment une observation d'évaporation quantique [53] a montré l'existence du condensat de Bose-Einstein dans l'hélium superfluide.

On assiste également au développement de techniques de simulation numérique des systèmes quantiques [54, 55] ainsi qu'à la proposition de nouveaux potentiels de paire He-He, de plus en plus performants [56, 57, 58, 59, 60, 61]. On arrive à en tirer des résultats pour n_0 [62, 63, 64, 65].

Le résultat de ces études expérimentales et de ces simulations a conduit à fixer à environ 10% la fraction condensée pour l'⁴He sous sa pression de vapeur saturante à $T = 0$ K.

Il n'y a pas, à l'heure actuelle de théorie qui lie la condensation de Bose-Einstein à la superfluidité. Au contraire, on peut montrer [66] que la condensation de Bose-Einstein n'est ni nécessaire ni suffisante pour la superfluidité. On a ainsi l'impression que ces deux phénomènes se présentent par hasard à la même température dans le cas particulier de l'hélium en volume sous sa pression de vapeur saturante.

processus de diffusion de la chaleur [32]. Ce pic est présent pour l'hélium à $T = 39$ K [34], il n'est présent que pour $q < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ à $T = 8$ K et $q < 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ à $T = 4$ K [25, 35].

¹¹[26, 36] présentent deux études expérimentales. [22] compare les résultats de la diffusion inélastique de neutrons pour l'hélium liquide normal avec ceux pour le superfluide et propose la différence qualitative entre les excitations à $q \leq 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ et celles à q plus élevé. [37] suggère une liaison très étroite entre les pics à forme de δ de Dirac dans le $S(\vec{q}, \omega)$ et la présence d'un condensat de Bose-Einstein.

¹²La fraction condensée est définie comme la fraction de particules $\frac{N_0}{N}$ qui se trouvent dans l'état fondamental ($\vec{p} = 0$).

1.2 Le confinement

On pense que le confinement géométrique d'un système de bosons peut provoquer des changements sur la transition de Bose-Einstein par deux actions principales : la réduction de la dimensionnalité et l'introduction du désordre. L'étude de l'hélium confiné doit permettre d'améliorer la compréhension de la superfluidité en relation avec la condensation de Bose-Einstein.

1.2.1 La réduction de dimensionnalité

La mécanique statistique prévoit [67] que pour un liquide (particules interactives) de Bose de dimensionnalité d inférieure à trois, la condensation de Bose-Einstein doit disparaître⁽¹³⁾. Cette dernière ne peut persister pour $d < 3$ que dans le cas d'un gaz non interactif de bosons, soumis à certains potentiels [68, 69].

Contrairement à la condensation de Bose, la transition superfluide des systèmes interactifs n'est pas détruite automatiquement par la réduction de dimensionnalité [71, 72, 73]. On aurait donc, en deux dimensions, la phase superfluide sans condensation de Bose-Einstein. Cette théorie de Berezinskii, Kosterlitz et Thouless (BKT) a été confirmée ensuite par des expériences sur des *films* d'hélium [74, 75, 76, 77]. Une abondante littérature existe sur l'hélium déposé en couches sur différents matériaux, notamment sur le graphite, mais aussi sur le Vycor et les aérogels. Nous ne nous intéressons pas ici à ce vaste domaine de recherche. Nous nous intéressons plutôt à l'étude de l'hélium remplissant complètement des pores pour mettre en évidence les effets de taille sur un système tridimensionnel (ou quasi-tridimensionnel) plutôt que les effets de l'interaction spécifique entre l'hélium et la surface particulière. Si la dimension des pores est suffisamment petite, les effets dûs à la réduction de dimensionnalité ne pourront pas être négligés *a priori*.

1.2.2 Le désordre

Le désordre apporté par le milieu confinant (on peut assimiler les pores à un potentiel aléatoire qui agit sur l'hélium) joue aussi un certain rôle. En

¹³En appliquant les mêmes considérations, Mermin et Wagner trouvèrent ensuite qu'il ne peut pas exister une transition ferromagnétique en une ou deux dimensions. Ce résultat est connu sous le nom de théorème de Mermin et Wagner [70].

particulier, la condensation de Bose-Einstein peut être détruite par cet effet. Plusieurs études théoriques ont été menées en établissant des critères pour juger de l'importance du désordre (¹⁴). Plus récemment [80], on a étudié l'influence du désordre sur le condensat de Bose-Einstein et on a montré que le désordre pouvait modifier la relation de dispersion $\omega(q)$ des excitations élémentaires.

1.3 Les expériences sur l'hélium confiné

Les expériences sur l'hélium confiné peuvent être classées en deux grandes catégories. Les mesures macroscopiques (¹⁵), réalisées avec plusieurs techniques, donnent accès à la densité superfluide ou à d'autres grandeurs thermodynamiques. Les mesures microscopiques, comme celles réalisées par diffusion des neutrons, donnent accès au spectre des excitations élémentaires ou à la distribution de quantité de mouvement.

Deux matériaux poreux ont beaucoup plus attiré l'attention que d'autres. Il s'agit de deux matériaux composés de SiO_2 : le Vycor (un verre poreux produit par Corning Glass [81]), et les aérogels. Le Vycor a une structure caractérisée par des pores interconnectés, dont la forme est irrégulière et présente une distribution de taille assez étroite autour de 50 Å. Les aérogels ont une structure beaucoup plus ouverte et on peut parler d'une distribution de taille de pores "équivalente" qui est large avec une taille moyenne variable selon l'échantillon et la manière dont il est synthétisé, mais en moyenne de l'ordre de 200 Å (voir [82] et les références indiquées pour une description des deux matériaux).

1.3.1 Les mesures macroscopiques

Les résultats des expériences menées avec des techniques macroscopiques [82, 83, 84, 85, 86, 87, 88] montrent des différences dans le comportement de l'hélium confiné par rapport à celui de l'hélium en volume.

¹⁴voir les calculs en [78] pour l'hélium confiné dans le Vycor à partir du "critère de Harris" [79] initialement formulé pour le système d'Ising.

¹⁵Il s'agit de mesures de fraction superfluide par la balance de torsion ou de mesures thermodynamiques (coefficient d'expansion thermique, chaleur spécifique, vitesse du son et du deuxième son).

Tout d'abord, la température de transition superfluide T_c est réduite ($T_c = 1.952$ K dans le Vycor, $T_c = 2.167$ K dans l'aérogel), par rapport à l'hélium en volume ($T_c = T_\lambda = 2.172$ K). Cela n'est qu'un changement mineur et n'entraînerait pas, à lui seul, un changement de la transition de phase, décrite à l'aide de six paramètres, dits exposants critiques [89]. Une détermination de ces paramètres identifie une "classe d'universalité". Un fait remarquable est le suivant : bien que le confinement soit plus fort dans le cas du Vycor (la taille des pores est plus petite que dans le cas de l'aérogel), les exposants critiques ne semblent changer par rapport à ceux de l'hélium en volume que dans le cas de l'aérogel.

1.3.2 Les mesures microscopiques

Snow et Sokol [90] ont mené en 1990 la première expérience de diffusion de neutrons sur l'hélium confiné, afin de mesurer l'énergie cinétique de l'hélium confiné dans un aérogel. Ils n'ont pas trouvé de différences notables avec l'hélium superfluide en volume, contrairement à ce qu'on pouvait prévoir. La réduction du volume localement disponible devrait augmenter l'énergie cinétique moyenne par particule.

Les autres mesures par diffusion neutronique sur l'hélium confiné dans les aérogels concernent les excitations élémentaires et leur dépendance en température. Tout d'abord Coddens, De Kinder et Millet [91, 92] trouvent que les données ne présentent aucune différence avec l'hélium en volume en ce qui concerne la position des pics de $S(q, \omega)$. Des études successives [93, 1, 94, 95] identifient une différence (assez faible) en ce qui concerne le comportement en température de la dispersion des excitations élémentaires $\omega(q)$ et suggèrent la possibilité d'un élargissement en énergie $\Gamma(q)$ (une diminution du temps de vie) des excitations, ce qui a été exclu par la suite par des mesures à haute résolution [96] sur le roton. La réponse de l'hélium confiné dans les aérogels a été étudiée pour des vecteurs d'onde échangés qui dépassent celui du roton [97] ; on ne trouve pas non plus, dans cette région, de différence avec la réponse de l'hélium en volume.

La première observation d'une différence qualitative entre le comportement de l'hélium confiné par rapport à l'hélium en volume est due au travail de Dimeo, Sokol et al. [98]. En utilisant le Vycor comme milieu de confinement, ils ont montré l'existence de nouvelles excitations qui ressemblent aux excitations trouvées pour l'hélium bidimensionnel (adsorbé en couches sur le graphite [99, 100]). Ces résultats sur le Vycor ont été confirmés ensuite [101] dans un

travail qui propose également une différence entre la température critique T_c (pour l'apparition de la superfluidité) et la température de condensation de Bose-Einstein T_λ . Les modes de surface ont ensuite été observés dans le cas de l'aérogel [102].

A l'heure actuelle on essaie d'étudier l'hélium confiné dans des matériaux avec des tailles moyennes de pores plus petites. Par exemple, en utilisant le Geltech qui est un matériau composé de SiO_2 , mais qui présente une taille moyenne de pores autour de 25 Å, on observe des comportements nouveaux [103]. L'étude, menée en fonction du remplissage, montre l'existence de trois régimes. Aux plus bas taux de remplissage la réponse inélastique du système est une composante très large provenant de l'hélium adsorbé en couches denses sur les surfaces des pores. A partir d'un remplissage "critique" on observe l'apparition des modes du type bidimensionnel. En augmentant encore le remplissage on observe finalement les modes typiques de l'hélium en volume.

1.4 Critique des données existantes

La critique des données existantes est basée sur deux points : premièrement, on discutera les caractéristiques des matériaux utilisés pour le confinement et, deuxièmement, on discutera la préparation des échantillons d'hélium confiné.

1.4.1 Les matériaux utilisés

Aérogel

Maynard et Deutscher [104] suggèrent que, puisque le superfluide apparaît dans les pores à des températures différentes selon la taille des pores, la distribution ("équivalente") large des tailles des pores dans l'aérogel est responsable du comportement observé. Les exposants critiques anormaux ne seraient que des exposants "efficaces" moyennés sur la distribution de la taille des pores. En effet, les exposants critiques α et ζ (¹⁶) dans le cas de l'aérogel ne satisfont même pas la loi d'échelle [105, 106] qui les lie [85, 86] :

¹⁶définissant le comportement aux alentours de la température critique T_c avec la température réduite $t = 1 - \frac{T}{T_c}$ respectivement de la chaleur spécifique $C_v \sim |t|^\alpha$ et

$$d\zeta = (d - 2) \cdot (2 - \alpha) \quad (1.2)$$

ce qui, dans le cas tridimensionnel devient :

$$3 \cdot \zeta = 2 - \alpha \quad (1.3)$$

Vycor

En ce qui concerne le Vycor, on peut soupçonner que le confinement, bien que produit par une distribution de taille assez étroite, ne soit pas encore suffisant (la taille moyenne des pores est de 50 Å) pour induire un changement des propriétés de la transition de phase. En plus ce matériau semble avoir des caractéristiques non homogènes [108, 109].

Geltech

Le Geltech est un matériau assez nouveau et présente des tailles de pores qui sont les plus petites actuellement étudiées. Le seul problème pour ce matériau est la connaissance très approximative de son volume interne et de sa distribution de taille des pores.

1.4.2 Préparation d'un échantillon d'hélium confiné

Caractéristiques “*a priori*” du matériau poreux

La connaissance de la distribution de la taille des pores est sûrement l'information la plus importante pour le choix d'un matériau en vue d'une expérience de confinement.

Heureusement cette information peut être souvent obtenue par l'analyse des isothermes d'adsorption (pour une description de la technique voir [110]). Cette technique est de plus en plus utilisée et standardisée [111]. Des modèles théoriques permettent d'obtenir la distribution de taille des pores.

Bien qu'en principe, il soit possible d'utiliser n'importe quel gaz (autrement dit l'adsorbable) pour ce type de mesure, puisque les équations qui sont utilisées correspondent à un traitement assez général du phénomène d'adsorption, les hypothèses qu'on est obligé de faire, par exemple sur la densité

de la densité superfluide $\rho_s \sim |t|^\zeta$; ce dernier exposant critique a été relié par Josephson [107] aux autres exposants critiques.

$\rho_{\text{ads}}(T)$ de l'adsorbable une fois adsorbé (autrement dit l'adsorbat), ne sont en général valables que dans des cas spécifiques. Pour l'azote, on trouve que la "règle de Gurvitch" qui postule que $\rho_{\text{ads}}(T)$ est égale à la densité $\rho_{\text{liq}}(T)$ de la phase liquide de l'adsorbable à la même température et à la pression de vapeur saturante, donne de bons résultats mais cela n'est pas le cas de l'hélium [112].

Les isothermes d'adsorption utilisant l'azote (N_2) comme adsorbable sont relativement simples et économiques. Pour cette raison, la technique s'est beaucoup développée en utilisant ce gaz. Les isothermes d'adsorption d'hélium demandent des cryostats plus sophistiqués et l'utilisation de quantités non négligeables d'hélium liquide, ce qui est plutôt coûteux.

L'interprétation des isothermes d'adsorption d'azote se fait à l'aide de modèles que l'on a affinés en utilisant les informations issues d'autres techniques. On peut dire que la technique d'adsorption de gaz d'azote (typiquement à $T = 77 \text{ K}$) est aujourd'hui une technique assez bien connue et assez fiable pour la mesure des distributions de taille de pores des matériaux poreux [113]. De toute façon, c'est la technique la mieux connue et la plus fiable. On distingue trois domaines de taille de pores : le domaine microporeux qui comprend les pores de diamètre $d < 2 \text{ nm}$, le domaine mésoporeux pour $2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$ et le domaine macroporeux pour $d > 50 \text{ nm}$. Chacun des trois domaines de taille utilise des modèles différents pour le traitement des données et l'extraction de la distribution de taille des pores. La spécificité des modèles pour les différents domaines de taille et l'utilisation d'hypothèses valables dans le cas d'adsorbables particuliers mettent en évidence le caractère empirique de cette technique [114].

En ce qui concerne le domaine microporeux, l'adsorption d'hélium s'est révélée une méthode plus performante en raison de la taille plus petite des "molécules" de l'adsorbable (dans le cas de l'hélium il s'agit évidemment d'atomes), de leur absence de polarisation et leur faible polarisabilité [115, 116, 117]. On pense ainsi qu'il est beaucoup moins probable que l'hélium puisse se condenser à l'entrée des pores les plus petits en les bouchant. Malheureusement la technique est encore trop peu standardisée pour son utilisation dans la caractérisation de la mésoporosité.

Remplissage avec l'hélium

Un contrôle du remplissage progressif des pores peut être mené en faisant une isotherme d'adsorption d'hélium.

Le processus de remplissage des pores se réalise en deux étapes. Premièrement on a l'adsorption d'une ou plusieurs couches (mouillage) sur la surface libre du matériau. Puis, si les pores sont assez grands, on a la condensation, à l'intérieur des pores, d'une phase similaire à la phase liquide. Ce phénomène est appelé "**condensation capillaire**" [118]. C'est cette phase qui nous intéresse. L'apparition de cette phase est accompagnée d'une marche dans le diagramme de l'isotherme. Cette marche se présente pour une pression généralement entre 0.2 et 0.8 fois la pression de vapeur saturante $P_0(T)$ de l'adsorbable à la température de mesure T . Il est ainsi possible de contrôler son obtention avec la technique des isothermes d'adsorption.

Nous avons décidé de mener des isothermes d'adsorption pour deux raisons principales. Premièrement pour éviter d'introduire trop d'hélium dans la cellule porte-échantillon ce qui entraînerait un "surremplissage" de notre échantillon poreux et le risque de mesurer les propriétés de l'hélium en volume qui se trouverait autour de l'échantillon poreux. Ce risque est encore plus grave si le volume total des pores est faible par rapport au volume du matériau, et si le volume de la cellule porte-échantillon est surdimensionné par rapport au volume effectif du solide poreux. L'isotherme d'adsorption nous fournira l'information sur la quantité d'hélium qui remplit complètement l'échantillon poreux.

Deuxièmement, nous recherchons un matériau qui permet la condensation capillaire c'est à dire d'une phase liquide confinée.

1.5 Les nouveaux matériaux

Récemment, deux nouveaux matériaux ont été découverts : les nanotubes de carbone et les MCM-41. Ils présentent des pores de forme cylindrique avec une très faible dispersion autour d'une taille caractéristique (diamètre) dans un intervalle compris entre 1 nm et 100 nm, selon la procédure de préparation.

1.5.1 Les nanotubes de carbone

Découverts en 1991 dans leur forme multifeuillet, les nanotubes de carbone sont des feuilles de graphène enroulées [119, 120, 121]. La production de grandes quantités (suffisantes pour des expériences de diffusion de neutrons) du type monofeuillet avec des tailles de pores d'environ 1 nm n'a pu être réalisée que récemment [122] avec la technique de l'arc électrique.

Le matériau produit, bien que contenant des impuretés comme du carbone amorphe, du graphite, des fullerènes (C_{60}) [123] et des résidus de catalyseurs (Ni, Y), présente une distribution de diamètres des pores d qui est bien modélisée par

$$N(d) \propto e^{-\left(\frac{d-d_t}{2\sigma_t}\right)^2} \quad (1.4)$$

avec $d_t = 13.7 \text{ \AA}$ et $\sigma_t = 1.41 \text{ \AA}$ [124]. La distribution de taille des nanotubes de carbone monofeuillet semble alors fournir un confinement assez fort (taille moyenne petite) et contrôlé (distribution de taille étroite). De plus, la bonne connaissance du potentiel entre un atome d'hélium et un atome de carbone d'un plan de graphite [125] pourrait permettre la réalisation de simulations numériques.

Les problèmes qui sont associés à l'utilisation des nanotubes comme matériau confinant sont liés à l'absence de maîtrise des paramètres de synthèse qui déterminent les propriétés du produit, la relative difficulté et la durée du processus de production, la présence d'impuretés dans l'échantillon. Cependant, le problème principal est la possibilité que les nanotubes soient bouchés aux extrémités par des structures hémisphériques composées d'atomes de carbone.

Il y a un dernier souci au regard des nanotubes : on sait (références n.6 et n.9 dans [99]) que les deux premières couches d'hélium adsorbées sur le graphite sont solides. La condensation de l'hélium dans un nanotube, étant donné sa dimension extrêmement réduite, pourrait se faire alors exclusivement dans l'état solide, ce qui nous intéresse relativement peu.

1.5.2 Les MCM-41

Par la dénomination MCM-41 on désigne des matériaux découverts en 1992 [126] et composés principalement de SiO_2 . Leurs pores sont cylindriques, arrangés en réseau hexagonal compact. La distribution de taille des pores est assez étroite et en principe peut changer selon les modalités de production. Le diamètre moyen des pores peut être changé de façon à peu près contrôlée entre, environ, 10 \AA et 100 \AA .

La réalisation des MCM-41 [127] est faite à partir d'une solution de surfactant dont la concentration est telle que l'on a formation de micelles cylindriques, organisées en réseau hexagonal. On ajoute à ces micelles des composés à base de Si. Les groupes d'atomes contenant le Si (groupes SiO_2 , mais aussi des composés de Si, O et H plus complexes) se disposent en couches sur les têtes

hydrophiles des micelles en précipitant. On sèche alors ce précipité (d'abord par filtrage et puis en chauffant à 90°C). Le surfactant est éliminé par calcination, c'est à dire à l'aide d'un traitement thermique [128] ($T \approx 800^\circ\text{C}$) qui permet la dégradation des molécules de surfactant. Ces molécules sont initialement organisées en une phase solide, le traitement thermique les transforme en composés qui, dans les conditions ambiantes, sont liquides ou gazeux, et sont ainsi séparables par des méthodes physiques (filtrage, pompage). Ces composés peuvent être plus ou moins toxiques (selon le surfactant utilisé) et il faut suivre des procédures précises pour garantir la sécurité de l'opération. De nombreuses études ont été menées sur les effets des changements des conditions de synthèse sur la taille des pores (concentration du surfactant [129], addition d'autres produits chimiques [130], traitement thermique et chimique après synthèse [131, 132], longueur de la chaîne hydrophobe du surfactant [133]). La variation de la longueur de la molécule du surfactant est sûrement la méthode la plus utilisée pour faire varier la taille des pores.

Des études systématiques sur des MCM-41 de tailles différentes ont été menées par isothermes d'adsorption (d'azote), microscopie à transmission électronique (*Transmission Electron Microscopy* - TEM) et diffraction de rayons X [134, 135].

La stabilité mécanique [136, 137] et à l'exposition à l'air [138] ont également fait l'objet de recherches.

L'inconvénient principal des MCM-41 par rapport aux nanotubes est la méconnaissance de la structure microscopique des MCM-41 et du potentiel d'interaction Si- ^4He et O- ^4He . Donc on ne pourra pas mener de simulations numériques. Par contre les MCM-41 sont de production relativement simple et rapide, et permettent une étude des effets du confinement en fonction de la taille des pores.

1.6 Plan de la thèse

Dans le chapitre 2 seront présentées les isothermes d'adsorption que j'ai effectuées sur plusieurs matériaux. On y décrira également le montage expérimental que j'ai réalisé au Laboratoire Léon Brillouin pour la mesure des isothermes d'adsorption d'hélium.

Le chapitre 3 traitera des outils théoriques nécessaires à la compréhension des données issues des expériences de diffusion de neutrons.

Le chapitre 4 illustrera les outils expérimentaux utilisés pour cette re-

cherche et les difficultés expérimentales liées aux expériences à très basses températures sur l'hélium confiné.

Dans le chapitre 5 on traitera des mesures de l'énergie cinétique de l'hélium confiné dans le Vycor.

Les chapitres 6 et 7 décriront les mesures des excitations élémentaires de l'hélium confiné dans les MCM-41.

Le chapitre 8 sera consacré aux conclusions et aux développements futurs possibles.

1.7 Travail proposé

Le travail que je propose peut se partager selon les points suivants : d'abord pour confiner l'hélium il faut rechercher un bon matériau parmi ceux qui sont censés avoir des caractéristiques satisfaisantes en étudiant la façon dont l'hélium remplit ses pores, par isothermes d'adsorption d'hélium, puis on pourra mesurer les propriétés microscopiques de l'échantillon d'hélium confiné, par spectroscopie neutronique.

Chapitre 2

Les isothermes d'adsorption

La technique des isothermes d'adsorption [110, 111, 114] permet d'obtenir des informations sur la façon dont un gaz (l'adsorbable) interagit avec un solide (l'adsorbant). L'adsorbable, à des températures suffisamment basses, peut adhérer à la surface de l'adsorbant et devenir adsorbat.

En ce qui concerne la physique des surfaces, la formation de couches (souvent solides) d'adsorbat et certaines transitions structurales de ces couches sont accessibles par cette technique [110]. Ces deux phénomènes, fortement dépendants de la surface choisie comme adsorbant, ne constituent pas l'objet de cette recherche, comme on l'a déjà fait remarquer dans le paragraphe 1.2.1.

Dans le cas d'adsorbants poreux, un troisième phénomène, celui qui nous intéresse le plus, est accessible par isothermes d'adsorption : c'est la condensation capillaire. Il s'agit du remplissage des pores, de taille suffisamment grande, par l'adsorbable dans une phase en tout similaire au liquide.

Les deux informations que l'on peut tirer directement des isothermes d'adsorption sont :

- la présence ou l'absence de condensation capillaire,
- la quantité d'adsorbable nécessaire pour remplir complètement les pores.

A travers l'étude de la condensation capillaire par des modèles physiques semi-empiriques, on a accès à une troisième information :

- la distribution de taille des pores.

2.1 Dérroulement d'une mesure d'adsorption

Au cours d'une mesure d'adsorption, on introduit une quantité de gaz en contact avec une certaine masse m de solide, maintenu à une température constante T . On mesure la pression à l'équilibre, soit $P_{\text{éq}}$, et, simultanément, la quantité de gaz qui a adhéré à la surface du solide, soit N_{ads} (on dit qu'elle a été adsorbée).

La détermination de N_{ads} peut être faite par gravimétrie ou par volumétrie. Dans le premier cas, on mesure la masse de l'ensemble adsorbant plus adsorbat. Avec les techniques volumétriques on mesure les quantités de gaz présentes dans le système de mesure et on en déduit la quantité d'adsorbat en connaissant la quantité totale d'adsorbable introduite.

En introduisant de plus en plus de gaz en contact avec le solide, la pression $P_{\text{éq}}$ augmente jusqu'à atteindre la pression de condensation en volume (la pression de vapeur saturante) de l'adsorbable à la température de mesure, soit $P_0(T)$. L'isotherme est alors complète.

Le tracé de l'isotherme est fait en choisissant la pression (souvent sous forme de la variable réduite $p = \frac{P_{\text{éq}}}{P_0(T)}$) comme abscisse et, comme ordonnée, la quantité de gaz adsorbé par gramme d'adsorbant, soit $n_{\text{ads}} = \frac{N_{\text{ads}}}{m}$. L'utilisation des variables réduites permet la comparaison des isothermes obtenues pour différents adsorbables, adsorbants et températures.

Le tracé d'une isotherme d'adsorption est généralement une courbe croissante dont les caractéristiques qualitatives relèvent de certaines propriétés du solide étudié [111]. Par exemple la formation d'une couche d'adsorbat est accompagnée d'une "marche" verticale dans le tracé qui correspond à l'adsorption d'une quantité d'adsorbable à pression (presque) constante. La condensation capillaire pour les matériaux mésoporeux est associée elle aussi à une "marche". Cette fois-ci la marche est caractérisée par une boucle d'hystérésis entre le tracé obtenu pendant l'adsorption (obtenu en ajoutant progressivement de l'adsorbable en contact avec l'adsorbant) et celui obtenu pendant la désorption (obtenu avec le procédé inverse).

2.1.1 Caractéristiques des mesures présentées

Dans le cas des mesures présentées dans ce chapitre, les quantités de gaz ont toujours été déterminées par volumétrie : en connaissant (avec une précision donnée) un volume V , on peut connaître la masse du gaz qui s'y trouve par la mesure de sa pression P et de sa température T . La loi du

gaz parfait est suffisamment précise pour déterminer cette quantité dans la plupart des cas. Cette loi est valable pour l'hélium jusqu'aux très basses températures même pour des pressions de l'ordre de 100 mbar [139].

Pour des raisons de complexité et de temps, on n'a jamais mesuré la désorption, laissant la détection des boucles d'hystérésis aux mesures d'adsorption et désorption d'azote conduites par d'autres équipes. Dans nos mesures d'adsorption d'hélium, on associe la condensation capillaire à une éventuelle marche présente dans le tracé d'adsorption dans l'intervalle de la pression relative $0.2 \leq p \leq 0.8$.

2.2 L'équipement expérimental de volumétrie d'adsorption

L'équipement expérimental pour la mesure des isothermes d'adsorption par volumétrie consiste en une série de volumes calibrés, séparés par des valves, sur lesquels on peut mener des mesures de pression. On a le volume échantillon où l'on place l'échantillon poreux à une température contrôlée, un volume étalonné généralement à la température ambiante, parfois contrôlée, et un réservoir où l'on stocke une quantité de gaz suffisante pour la mesure entière ou, du moins, pour plusieurs remplissages du volume étalonné.

La précision de la mesure dépend de la précision avec laquelle on connaît les volumes mis en jeu et de celle avec laquelle on peut mesurer les pressions. Des systèmes automatisés pour les mesures d'adsorption d'azote sont désormais disponibles dans le commerce. Par contre, les mesures d'adsorption d'hélium restent encore des mesures largement manuelles et "artisanales" notamment en raison des équipements cryogéniques nécessaires.

2.3 Le système de mesure au Laboratoire Léon Brillouin

La figure 2.1 montre le schéma du système réalisé au Laboratoire Léon Brillouin et utilisé pour la mesure des isothermes d'adsorption d'hélium.

Pour la réalisation du système de manipulation de gaz, on a utilisé des tubes et des raccords *Pneurop*, *Swagelok* et *Cajon* en acier 316L, des vannes

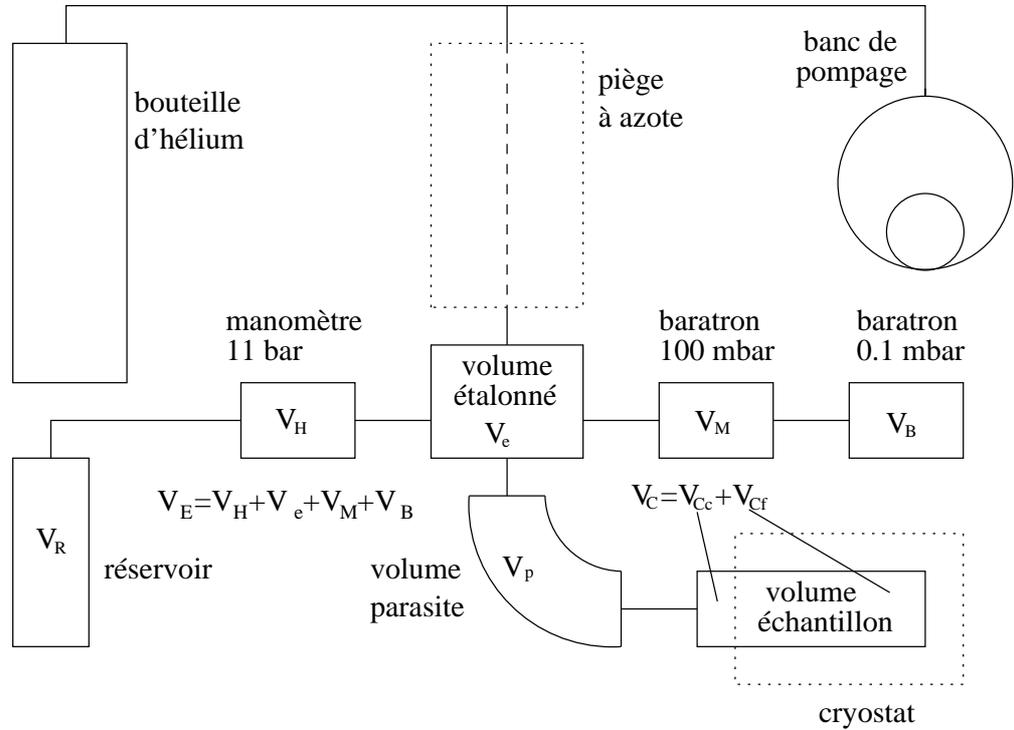


FIG. 2.1 – Schéma du système de mesure des isothermes d’adsorption d’hélium réalisé au Laboratoire Léon Brillouin. V_R est le volume utilisé comme réservoir; V_H est le volume ouvert sur le manomètre à haute pression (jusqu’à 1.1 MPa); V_e est un volume étalonné; V_M est le volume ouvert sur le manomètre à pression moyenne (jusqu’à 10 KPa); V_B est le volume ouvert sur le manomètre à basse pression (jusqu’à 10 Pa); le volume $V_E = V_H + V_e + V_M + V_B$ est souvent utilisé comme volume étalonné; V_p est le volume “parasite”, soit le volume interne du tube flexible en acier qui sert de connexion entre le système de manipulation de gaz et le cryostat; $V_C = V_{C_c} + V_{C_f}$ est le volume échantillon dont V_{C_c} reste à température ambiante et V_{C_f} est à la température contrôlée du cryostat; les lignes entre ces volumes représentent les robinets.

Nupro à soufflet en acier, deux manomètres de haute précision (0.08% sur la lecture) à capacité *Baratron* pour les mesures de 10^{-6} mbar à 10^2 mbar, un manomètre à déformation (*strain gauge* - jauge de contrainte) pour les

mesures jusqu'à 11 bar. Le volume V_R en acier, utilisé comme réservoir, la cellule porte-échantillon en aluminium AG5M (5056A) ainsi que tous les raccords spéciaux ont été réalisés par Xavier Agostini et Delphin Louçano de l'atelier mécanique du laboratoire Léon Brillouin.

Le cryostat utilisé est du type *orange* et gentiment fourni par le groupe "petits angles" de notre laboratoire. Le contrôleur de température, du type "BARRAS", a été fourni par le groupe "trois axes" de notre laboratoire.

2.3.1 Calibration des volumes

La calibration des volumes a été menée à partir d'un volume étanche en verre réalisé par Michel Dumont à l'atelier de verrerie du CNRS de Gif-sur-Yvette. Ce volume dispose de deux robinets (vidange et remplissage). En pesant le volume vide (après pompage) et ensuite rempli d'eau millipore, on en déduit le volume intérieur à partir de la densité de l'eau. La masse d'eau contenue dans l'ampoule est $M_{\text{eau}} = 271.28(14)$ g. En ce qui concerne la densité de l'eau (qu'on considère raisonnablement pure), on suppose que la température ne varie qu'entre 20 °C et 23 °C et que la pression ambiante ne varie qu'entre 1000 mbar et 1026 mbar, au cours de la mesure. La densité doit alors être comprise entre 0.99753 g cm⁻³ et 0.99823 g cm⁻³ [140]; en passant aux erreurs statistiques comme l'on recommande dans [141] on obtient $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.99788(28)$ g cm⁻³. Le volume intérieur du volume étalonné est alors : $V_{\text{ampoule}} = 271.86(21)$ cm³.

Le volume étalonné est ensuite raccordé au système de manipulation de gaz. On peut alors calibrer tous les autres volumes en appliquant la loi des gaz parfaits à l'expansion d'une quantité de gaz contenue dans un volume connu V_1 à une pression initiale $P_{1,i}$, sur un volume inconnu V_2 initialement à une pression $P_{2,i}$. La quantité de gaz est conservée, donc le volume V_2 est lié à la pression finale de l'expérience P_f et aux autres quantités mesurées par la relation :

$$V_2 = V_1 \frac{P_{1,i} - P_f}{P_f - P_{2,i}} \quad (2.1)$$

Pour obtenir des déterminations précises il faut minimiser les erreurs sur les différences de pression ⁽¹⁾.

Avec cette méthode, on arrive aux déterminations suivantes pour les

¹Si le volume sur lequel on détend le gaz V_2 est trop petit, $P_{1,i}$ sera proche de P_f et l'erreur relative sur $P_{1,i} - P_f$ diverge. Si V_2 est trop grand, c'est l'erreur relative sur $P_{2,i} - P_f$ qui devient grande.

volumes mis en jeu :

<ul style="list-style-type: none"> – $V_R = 1046.40(90) \text{ cm}^3$ – $V_H = 8.62(25) \text{ cm}^3$ – $V_E \equiv V_H + V_e + V_M + V_B = 26.76(6) \text{ cm}^3$ – $V_p = 74.92(81) \text{ cm}^3$ – $V_C = 16.94(14) \text{ cm}^3$
--

Dans le volume V_C , une seule partie est à la température contrôlée par le cryostat. Une deuxième partie de V_C reste à la température ambiante et sur une troisième partie agit un certain gradient de température. Cette dernière partie correspond au capillaire qui descend dans le cryostat et qui a un volume total d'environ 2 cm^3 . Pour simplifier, on suppose négligeable l'effet du gradient de température sur le capillaire quand le cryostat est froid et on modélise le volume V_C comme constitué de deux parties dont l'une $V_{C,f}$ sera à la température contrôlée T_f dans le cryostat et l'autre $V_{C,c}$ restera toujours à la température ambiante T_a .

Si l'on change seulement la température du cryostat, la quantité globale de gaz n présent dans le système qui se trouve à une pression P reste constante et vaut :

$$n = \frac{P \cdot V_{C,c}}{RT_a} + \frac{P \cdot V_{C,f}}{RT_f} \quad (2.2)$$

On fait les deux approximations suivantes :

- on néglige l'expansion thermique de façon à ce que $V_C \equiv V_{C,f} + V_{C,c}$ soit constant pour toute température,
- on suppose constant le rapport $\frac{PV}{nT}$ sur toute la gamme de pressions et de températures de nos expériences de calibration ⁽²⁾.

Si, pour deux températures du cryostat T_1 et T_2 on mesure les pressions P_1 et P_2 on aura en égalant les quantités totales de gaz dans le système dans les deux cas :

$$\frac{P_1 V_{C,c}}{RT_a} + \frac{P_1 V_{C,f}}{RT_1} = \frac{P_2 V_{C,c}}{RT_a} + \frac{P_2 V_{C,f}}{RT_2} \quad (2.3)$$

²Le rapport $\frac{PV}{nT}$ pour un gaz parfait, est égal à $R = 83.1441(26) \text{ cm}^3 \text{ mbar mmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($8.31441(26) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Dans le cas de l'hélium, ce rapport reste autour de la valeur R sur toute la gamme de pressions (50 mbar à 100 mbar) et de températures de nos expériences de calibration avec des écarts de l'ordre du pourcent [139].

On multiplie par RT_a chaque membre de l'équation (2.3) et on obtient :

$$P_1 (V_C - V_{C,f}) + P_1 V_{C,f} \frac{T_a}{T_1} = P_2 (V_C - V_{C,f}) + P_2 V_{C,f} \frac{T_a}{T_2} \quad (2.4)$$

On peut résoudre en $V_{C,f}$:

$$V_{C,f} = V_C \frac{P_1 - P_2}{P_2 \left(\frac{T_a}{T_2} - 1 \right) - P_1 \left(\frac{T_a}{T_1} - 1 \right)} \quad (2.5)$$

En mesurant la pression à plusieurs températures, on obtient plusieurs déterminations de $V_{C,f}$ que l'on traite statistiquement pour obtenir la valeur :

$$- V_{C,f} = 13.21(30) \text{ cm}^3$$

L'erreur sur cette quantité est la source principale d'erreur sur la quantité d'adsorbable qui reste dans l'état gazeux dans les mesures des isothermes d'adsorption.

2.3.2 Vérification de l'équipement

Les contrôles effectués sont de trois types : premièrement, j'ai vérifié l'étanchéité du système. Ensuite, j'ai mené une isotherme sur un système connu et j'ai comparé les résultats avec ceux de la littérature. Enfin j'ai vérifié que les isothermes obtenues avec ce système étaient reproductibles.

Après avoir testé le système avec un détecteur de fuites, j'ai vérifié que l'augmentation de la pression dans le système une fois que la partie calibrée était isolée, était due au dégazage de l'acier des tubes et des robinets. En effet, il se trouve que le taux de dégazage (en moles de gaz par unité de temps et de surface) est variable dans les différents volumes, mais du même ordre de grandeur que celui de l'acier (non traité), simplement dégazé ($5 \cdot 10^{-8} \text{ mmol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$). En particulier, on obtient pour les taux de dégazage des volumes de mon système, des valeurs entre $6.0397 \cdot 10^{-8} \text{ mmol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ et $2.7598 \cdot 10^{-7} \text{ mmol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

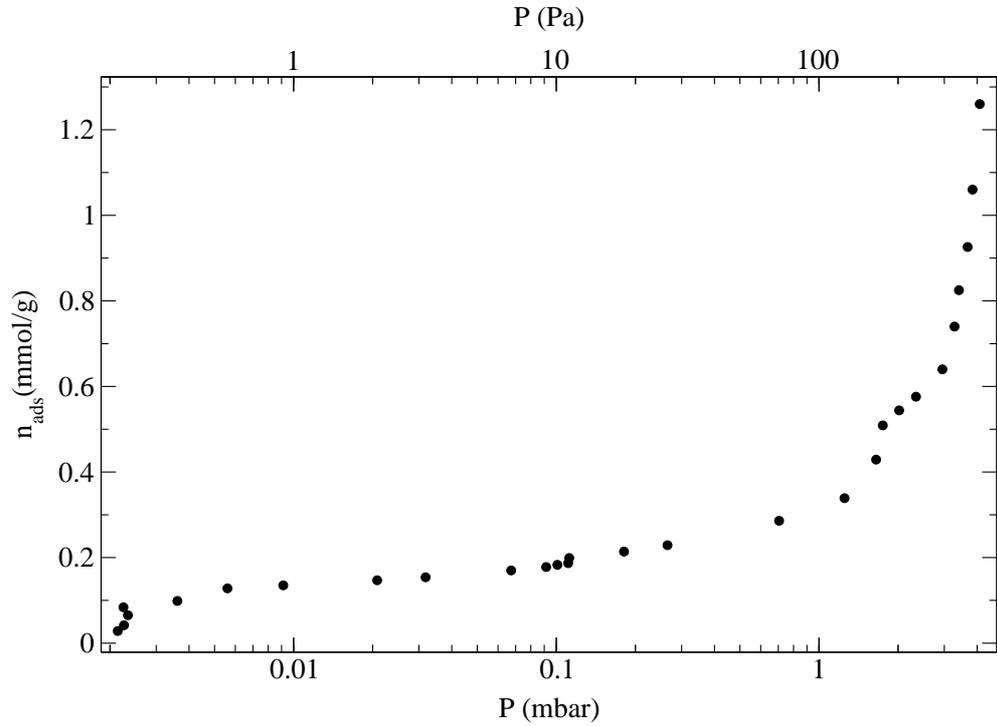


FIG. 2.2 – Isotherme d’adsorption de krypton sur 82 mg de graphite exfolié à $T=80$ K, réalisée au Laboratoire Léon Brillouin.

J’ai mené ensuite une expérience d’adsorption au krypton à $T = 80$ K sur du graphite exfolié. Ce matériau présente une surface d’adsorption énorme et permet des mesures assez précises [110, 142]. De plus, le krypton forme plusieurs couches sur la surface du graphite résultant en autant de “marches” sur le diagramme d’adsorption. Une transition de phase de la première couche entre un solide commensurable et un incommensurable est aussi visible. Le résultat de cette mesure est présenté dans la fig.2.2 et est en bon accord avec les résultats de la littérature [143]. En particulier, on y voit l’anomalie pour $P \approx 0.1$ mbar caractéristique de la transition de phase de la première couche ainsi que la formation de la deuxième couche pour $P \approx 2$ mbar. Le tracé de l’isotherme d’adsorption est arrondi par rapport à la figure de référence, surtout pour P comprise entre 0.2 mbar et 1 mbar et l’anomalie correspondant à la transition entre solide commensurable

et incommensurable de la première couche est moins évidente. Cela est probablement dû au défaut de dégazage de l'échantillon dans notre cas. En effet, l'échantillon a été dégazé pendant un jour, à une température d'environ 100 °C, mais en pompant à travers le capillaire d'injection (1 m de long et 1.6 mm de diamètre), monté sur la canne du cryostat. Il faut remarquer aussi que le système de mesure n'est pas très adapté à l'étude des propriétés des surfaces ou aux mesures à très basses pressions, en raison des matériaux utilisés (acier non traité et raccords *Swagelok*), et que son utilité est limitée à l'étude du remplissage des pores par condensation capillaire.

La reproductibilité des isothermes d'adsorption a été vérifiée sur deux échantillons de MCM-41. Les résultats sont présentés dans les figures 2.5 et 2.6.

2.3.3 Procédure pour une mesure d'adsorption avec le système du Laboratoire Léon Brillouin

L'expérience typique se déroule en vidant le système et ensuite en remplissant (à la température ambiante T_{amb}) les deux volumes V_R et V_E avec une pression initiale P_{init} d'environ 140 mbar (la pression maximale pour faire une mesure avec le manomètre à haute précision) d'hélium purifié par le passage à travers le piège. On isole V_R et on ouvre V_E sur V_p et V_C dont une partie est à la température contrôlée T_{reg} . On attend ensuite que la valeur de la pression $P_{\text{éq}}$ devienne stable (de 15 minutes à un maximum de deux heures). Il faut corriger la valeur de $P_{\text{éq}}$ pour les effets thermomoléculaires ⁽³⁾ [144, 145], en obtenant la pression du gaz en contact avec l'échantillon poreux P_{froid} . En connaissant les volumes et en utilisant la loi des gaz parfaits on peut calculer la quantité d'hélium N_{tot} présent dans le système en dehors du volume V_R :

$$N_{\text{tot}} = \frac{P_{\text{init}} V_E}{R T_{\text{amb}}} \quad (2.6)$$

Une partie de l'hélium N_{gaz} reste en phase gazeuse :

$$N_{\text{gaz}} = \frac{P_{\text{éq}} (V_E + V_p + V_{C,c})}{R T_{\text{amb}}} + \frac{P_{\text{froid}} V_{C,f}}{R T_{\text{reg}}} \quad (2.7)$$

³Du fait que la cellule et la jauge ne se trouvent pas à la même température, lorsque la pression est suffisamment faible pour que le libre parcours moyen des molécules soit du même ordre de grandeur que les dimensions des canalisations, la pression lue sur la jauge est différente de celle régnant dans la cellule.

La simple différence entre ces deux quantités nous donne la quantité de gaz adsorbé N_{ads} :

$$N_{\text{ads}} = N_{\text{tot}} - N_{\text{gaz}} \quad (2.8)$$

2.4 Mesures d'adsorption

A l'aide de la technique des isothermes d'adsorption on a accès à plusieurs informations sur les matériaux poreux.

Les isothermes d'adsorption d'hélium nous fourniront les deux informations qui nous intéressent principalement : la présence du phénomène de condensation capillaire et la quantité d'hélium nécessaire pour remplir complètement les pores d'un matériau donné.

On utilise le krypton pour l'étude des nanotubes de carbone en raison de la connaissance des processus d'adsorption de cet adsorbable sur les surfaces de graphite, en principe très similaires à celles des nanotubes.

On utilise enfin l'azote pour la détermination de la distribution de la taille des pores des matériaux poreux en raison de la bonne connaissance de cette méthode pour atteindre une telle information. Les mesures d'adsorption d'azote (à $T \approx 77$ K) ont été menées par l'équipe de J. Patarin et M. Souillard du Laboratoire de Matériaux Minéraux de l'Université de Haute Alsace à Mulhouse.

2.4.1 Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ont été étudiés à l'aide des isothermes d'adsorption de krypton et d'hélium. On s'attend à retrouver des caractéristiques typiques de l'adsorption sur le graphite, parce que la surface des nanotubes n'est rien d'autre qu'une surface de graphène déformée.

J'ai mené l'isotherme d'adsorption d'hélium au Centre de Recherche sur les Très Basses Températures de Grenoble, au sein du groupe de Laurent Puech, Pierre Thibault et Claude Gabay.

L'expérience a été menée à $T = 9.15$ K (le cryostat n'a pas permis d'accéder à des températures plus basses), avec un système en tout similaire à celui schématisé dans la figure 2.1.

Le dégazage de l'échantillon n'a pas pu être très soigné. Pour installer la cellule sur la canne du cryostat on a dû exposer l'échantillon à l'air pendant quelques minutes.

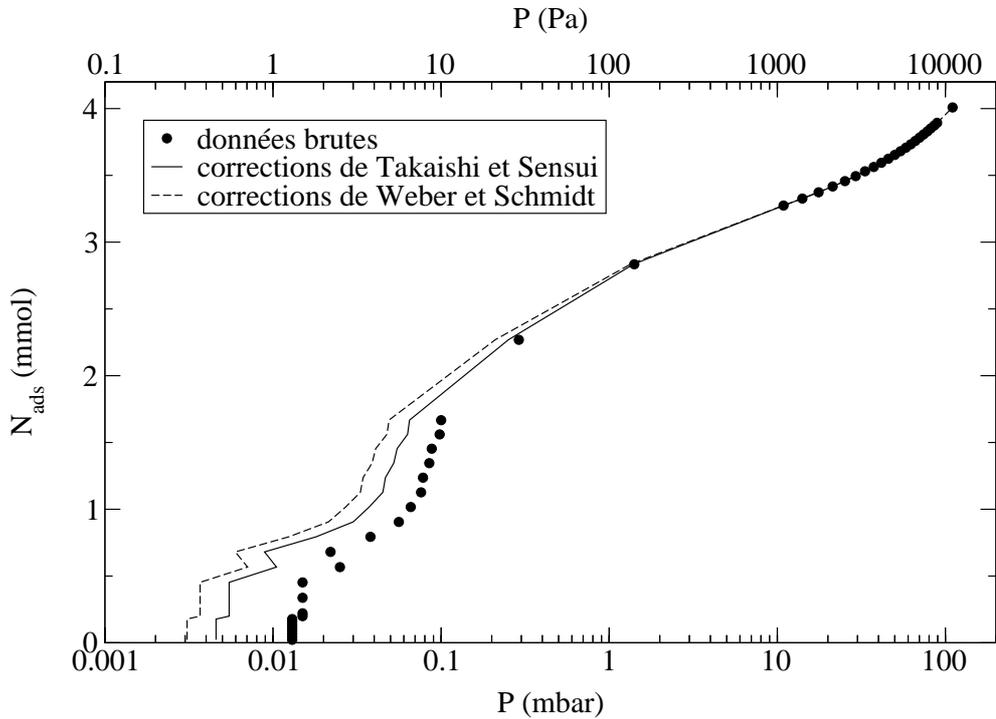


FIG. 2.3 – Isotherme d’adsorption d’hélium sur 862(17) mg de nanotubes de carbone à $T=9.15$ K réalisée au CRTBT de Grenoble. La ligne continue représente la correction pour les effets thermomoléculaires proposée par Takaishi et Sensui [145], la ligne en tirets celle proposée par Weber et Schmidt [144].

Les résultats de la mesure sont présentés dans la figure 2.3. Le diagramme montre la présence d’une deuxième marche pour $P \approx 0.1$ mbar et suggère une dernière marche pour $P \approx 100$ mbar ⁽⁴⁾. La quantité totale de gaz adsorbé est très faible et la marche visible se termine en une ligne très arrondie. On en tire la conclusion que les sites d’adsorption ne sont pas très bien définis. Cela peut indiquer que l’adsorption ne s’est pas faite à l’intérieur des nanotubes ou que la surface interne des nanotubes ne présente pas de sites d’adsorption

⁴Il faut remarquer que la pression de condensation de l’hélium en volume (dans la phase solide hcp) à la température de mesure est d’environ 500 bar (50 MPa) [139] et que les mesures n’ont pu être menées que jusqu’à 100 mbar (10 KPa). En termes relatifs, la mesure a ainsi été menée jusqu’à $p = \frac{P}{P_0} \approx 2 \cdot 10^{-4}$.

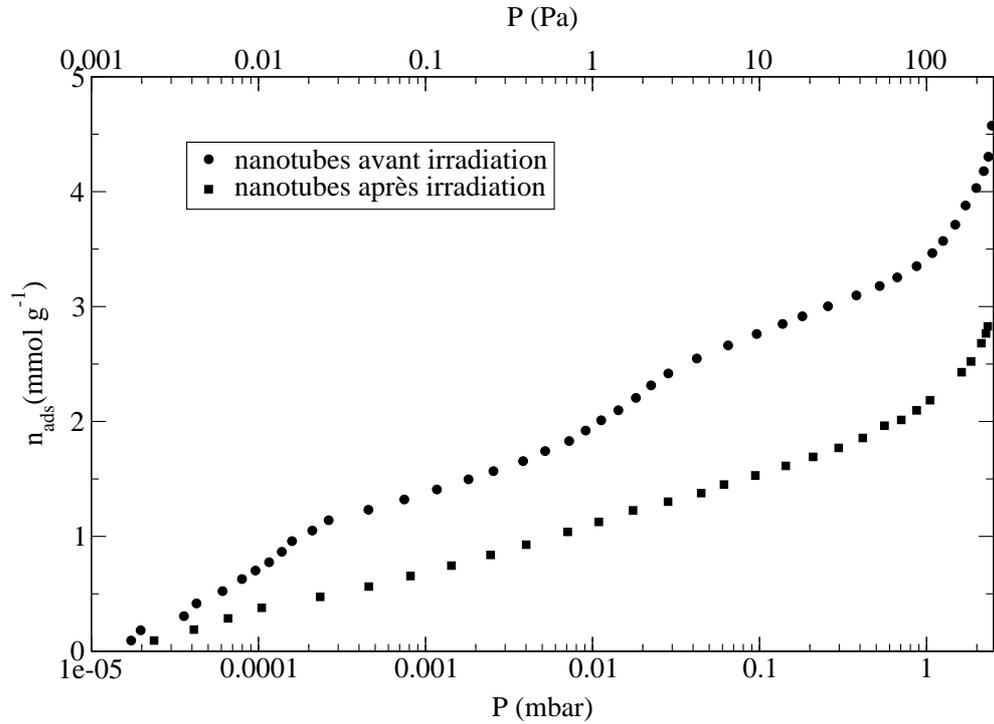


FIG. 2.4 – Isothermes d’adsorption de krypton sur les nanotubes de carbone à $T = 77$ K (réalisées à Nancy).

homogènes. En d’autres termes, la surface n’est pas bien modélisée par des feuilles de graphène enroulées.

Sur la figure 2.3 je présente aussi les résultats de deux modèles différents, pour tenir compte des effets thermomoléculaires. On voit que ces effets ne pourront être corrigés que de façon approximative et qu’ils sont notables jusqu’à des pressions de l’ordre du mbar.

Les nanotubes de carbone ont été étudiés par isothermes d’adsorption de krypton à $T = 77$ K en utilisant un système de mesure équivalent à celui présenté sur la figure 2.1 et qui se trouve à l’Université Henry Poincaré - Nancy I. On a pu bénéficier de la grande expérience de Nicole Dupont-Pavlovsky pour ce genre de mesure.

L’échantillon a été dégazé à une température d’environ 1000 K pendant une nuit. Le krypton est purifié par solidification à $T = 77$ K, dans une enceinte

qui sert de réservoir. On remplit ensuite un volume étalonné avec la pression de vapeur saturante du krypton à $T = 77$ K (environ 2.5 mbar) et on le met en contact avec l'échantillon de nanotubes. La pression est mesurée avec une jauge de McLeod (qui utilise du mercure et est sensible jusqu'à des pressions de l'ordre de 10^{-5} mbar).

Les résultats de la première mesure (cercles sur la figure 2.4) montrent que l'adsorption ne présente pas de marches bien définies contrairement à ce que l'on attend par comparaison avec les mesures d'adsorption de krypton [110, 142, 143] et d'autres adsorbables [146] sur le graphite. La faible quantité totale de gaz adsorbé suggère que les nanotubes sont fermés.

On a aussi essayé d'endommager les nanotubes par irradiation avec des électrons (0.85 C cm $^{-2}$ sur une épaisseur de 2 mm) d'énergie $E \approx 1$ MeV, issus d'un accélérateur de Van der Graaf, en essayant de provoquer des défauts dans le réseau de graphite pour permettre la pénétration des atomes d'hélium. La mesure de l'isotherme d'adsorption de krypton, conduite avec le même système expérimental de Nancy, a montré (carrés sur la figure 2.4) que les surfaces perdent le peu d'homogénéité qu'elles avaient avant l'irradiation et que la quantité totale de gaz adsorbé, au lieu d'augmenter, diminue.

On a alors abandonné les nanotubes de carbone car leur disponibilité est très limitée et les méthodes pour l'ouverture des tubes sont souvent destructrices.

2.4.2 Les MCM-41

Plusieurs échantillons de MCM-41 ont été testés par isothermes d'adsorption d'hélium pour vérifier leur aptitude au confinement.

Trois échantillons de diamètre nominal $d = 25$ Å ont été synthétisés selon la recette proposée par Grün et al. [147].

Le premier, nommé MAR01, a été préparé par Philip Llewellyn de l'Université de Marseille. Cet échantillon a été mis dans l'eau lourde par Denis Morineau au CPMA (Université Paris XI) pour échanger les hydrogènes des groupes OH présents sur la surface du matériau, par des atomes de deutérium. Cette procédure permet de diminuer l'intensité de la diffusion élastique incohérente (et ainsi l'intensité de la diffusion multiple) lors d'une expérience de diffusion de neutrons.

J'ai synthétisé les deux autres échantillons (SAC01 - calcination à $T = 400^\circ\text{C}$ pendant 1 h, $T = 600^\circ\text{C}$ pendant 1 h et $T = 760^\circ\text{C}$ pendant 4 h et SAC02 - calcination à $T = 570^\circ\text{C}$ pendant 7 h avec une vitesse de chauffage contrôlée

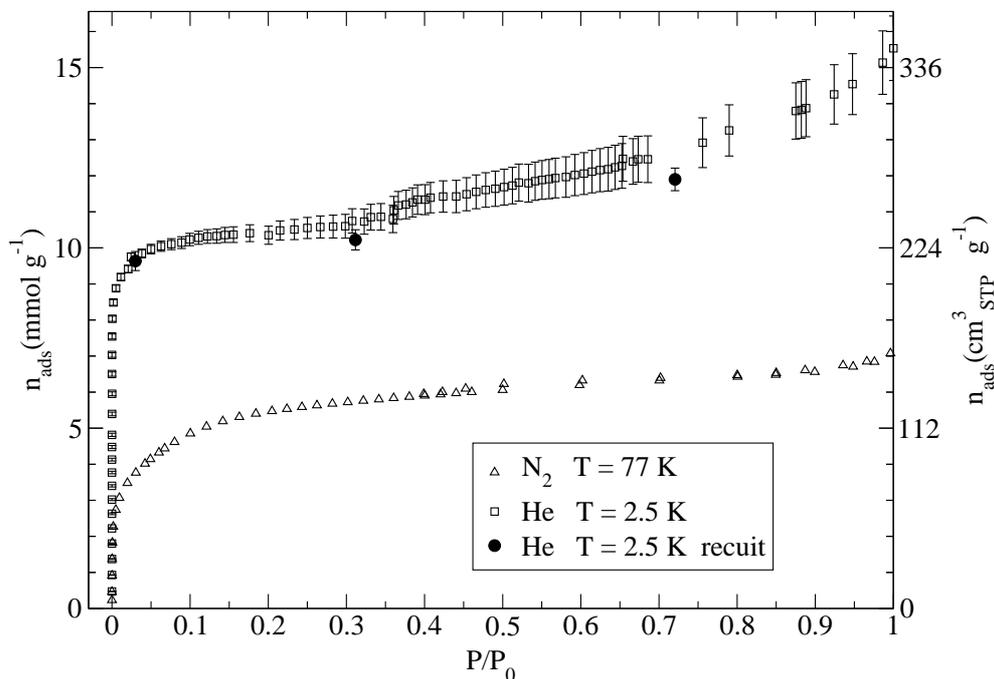


FIG. 2.5 – Isothermes d’adsorption sur 304(3) mg d’échantillon de MCM-41 deutéré (MAR01). Les carrés représentent les isothermes d’hélium à $T = 2.5$ K ($P_0 = 102$ mbar), les cercles remplis représentent la même mesure conduite en chauffant pendant 30 minutes l’échantillon à 15 K, les triangles représentent l’isotherme d’adsorption d’azote à $T = 77$ K ($P_0 = 1013$ mbar) réalisée par Philip Llewellyn à Marseille.

de 1 K/min à partir de la température ambiante) qui n’ont pas été deutérés. Les mesures montrent que la deutération peut modifier les propriétés des MCM-41 probablement par le même effet, reporté en [138], d’endommagement par hydratation. Les MCM-41 deutérés présentent une capacité d’adsorption très affaiblie par rapport aux mêmes matériaux non deutérés. On peut comparer les données des isothermes d’adsorption d’hélium de la figure 2.5 avec celles de la figure 2.6 et les données de l’isotherme d’adsorption d’azote de la figure 2.5 avec celles de la figure 1 de la référence [148].

L’isotherme d’adsorption d’hélium, menée une deuxième fois sur le même échantillon (cercles sur la figure 2.5), montre que les résultats sont repro-

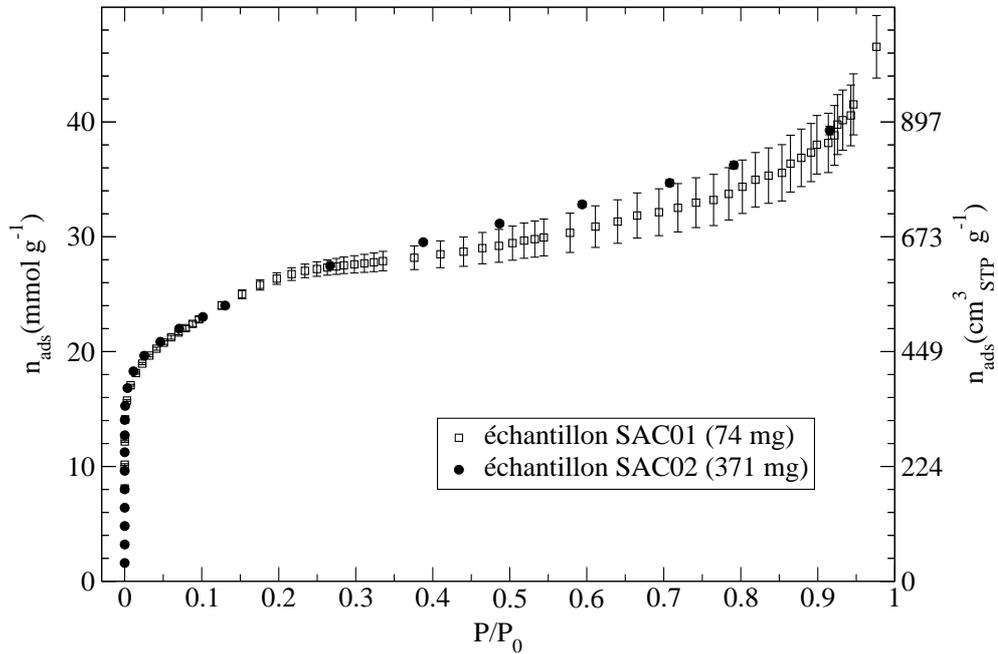


FIG. 2.6 – Isothermes d’adsorption d’hélium sur les échantillons de MCM-41 non deutérés (carrés : 74 mg de SAC01 à $T = 2.62$ K ($P_0 = 128$ mbar); cercles : 371 mg de SAC02 à $T = 2.47$ K ($P_0 = 96$ mbar) où les erreurs sont représentées par la taille du symbole).

ductibles.

Dans le cas des mesures sur les échantillons non deutérés, les tracés sont reproductibles non seulement sur le même échantillon, mais sur deux échantillons issus de deux synthèses différentes. Cette reproductibilité est une preuve de la reproductibilité du procédé de synthèse.

La reproductibilité pour différentes masses m d’échantillon prouve aussi que l’adsorption sur les parois de la cellule de mesure est faible. La quantité totale de gaz adsorbé est plutôt élevée, mais, au lieu d’une vraie marche indiquant la condensation capillaire, on trouve une anomalie pour une pression réduite p comprise entre 0.1 et 0.2. La position de cette anomalie indique que la taille caractéristique des pores est petite. On sait, par d’autres techniques, que cette taille est de l’ordre de 20 Å. La présence de l’anomalie, qui peut être interprétée comme une marche très réduite, indique

que la quantité d'hélium condensé dans la phase qui nous intéresse, est faible.

Finalement, j'ai mené une mesure d'adsorption d'hélium sur un échantillon de MCM-41 produit à l'Université de Haute Alsace de Mulhouse par l'équipe de J. Patarin du Laboratoire de Matériaux Minéraux (cercles sur la figure 2.7). L'échantillon était déjà caractérisé par la même équipe par adsorption d'azote (carrés sur la figure 2.7) et par diffraction de rayons X. La distribution de taille des pores ainsi obtenue est très peu dispersée autour d'un diamètre $d = 32 \text{ \AA}$. Le traitement standard des données des isothermes d'adsorption d'azote par la théorie de Brunauer Elmet et Teller (BET) donne une surface spécifique $s = 910 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Le tracé de l'isotherme d'adsorption d'hélium (cercles sur la figure 2.7) montre l'existence d'une marche de condensation capillaire assez bien définie pour une pression réduite p comprise entre 0.2 et 0.35.

Si l'on utilise l'équation BET :

$$\frac{p}{n_{\text{ads}}(1-p)} = \frac{1}{C n_{\text{ads}}^{\text{m}}} + \frac{C-1}{C n_{\text{ads}}^{\text{m}}} p \quad (2.9)$$

où $n_{\text{ads}}^{\text{m}}$ est la quantité de gaz adsorbé correspondant à la "monocouche", pour le traitement des données issues des isothermes d'adsorption d'hélium, on trouve :

$$n_{\text{ads}}^{\text{m}} = 23.99 \text{ mmol g}^{-1} \quad (2.10)$$

Si l'on utilise la densité de la première couche d'hélium sur le graphite [100], soit $\rho = 0.115 \text{ \AA}^{-2}$, on a une surface spécifique $s = 1256 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. La différence entre les surfaces spécifiques obtenues par adsorption d'azote et par adsorption d'hélium suggère l'existence de surfaces accessibles à l'hélium et non pas à l'azote (micropores).

On peut interpréter le diagramme de l'isotherme d'un autre point de vue. D'après les résultats des isothermes d'adsorption d'azote, la surface spécifique des MCM-41 est $s = 910 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et le diamètre des pores suit une distribution de valeurs très étroite autour de $d = 32 \text{ \AA}$. Ces résultats sont assez fiables en ce qui concerne le domaine mésoporeux ($20 \text{ \AA} \leq d \leq 50 \text{ \AA}$). Si l'on suppose que les pores sont **tous** cylindriques de diamètre $d = 32 \text{ \AA}$, on obtient la longueur l_{eff} du cylindre (spécifique) équivalent (qui est la somme de toutes les longueurs des cylindres présents, supposés ayant le même rayon) comme :

$$l_{\text{eff}} = \frac{s}{\pi d} = 9.052 \cdot 10^{10} \text{ m g}^{-1} \quad (2.11)$$

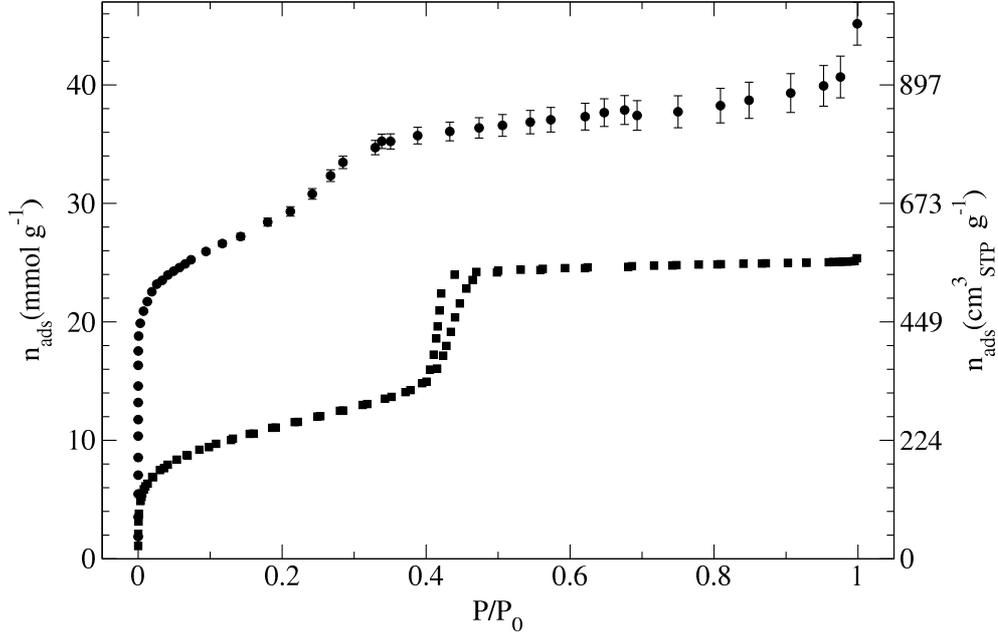


FIG. 2.7 – Isothermes d’adsorption sur les MCM-41 produits à Mulhouse (cercles : isotherme d’adsorption d’hélium à $T = 2.48$ K sur 82 mg d’échantillon, réalisée au Laboratoire Léon Brillouin; carrés : isotherme d’adsorption d’azote à $T = 77$ K réalisée à Mulhouse par M. Soulard).

La quantité spécifique adsorbée qui correspond à l’état liquide, soit Δn_{ads} , est la quantité qui se trouve entre $n_{\text{ads}}^{\text{m}} \approx 24 \text{ mmol g}^{-1}$ et la fin de la marche correspondant à la condensation capillaire sur l’isotherme d’adsorption, soit $n_{\text{ads}} \approx 36 \text{ mmol g}^{-1}$. On trouve donc $\Delta n_{\text{ads}} \approx 12 \text{ mmol g}^{-1}$. Si l’on suppose que cette phase a une densité égale à celle de l’hélium liquide (au point λ inférieur) $\rho_{\lambda} = 36.526 \text{ mmol cm}^{-3}$, on trouve que la phase liquide occupe un volume spécifique de $V \approx 0.328 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Cela veut dire qu’il occupe, dans le cylindre équivalent (dont la longueur est l_{eff}) une portion d’espace limitée par le rayon r_{liq} :

$$r_{\text{liq}} = \sqrt{\frac{V}{\pi l_{\text{eff}}}} = 10.74 \text{ \AA} \quad (2.12)$$

Dans ce modèle, le(s) couche(s) solides (24 mmol g⁻¹) occupent un volume

$$V_{\text{sol}} = \pi \left[\left(\frac{d}{2} \right)^2 - r_{\text{liq}}^2 \right] l_{\text{eff}} = 0.39998 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \quad (2.13)$$

avec une densité moyenne $\rho = 0.036 \text{ \AA}^{-3}$ qui est une densité raisonnable pour l'hélium solide. L'épaisseur occupée par la phase solide serait $e = \frac{d}{2} - r_{\text{liq}} = 5.24 \text{ \AA}$ et suggère qu'il s'agirait plutôt de deux couches, si l'on considère que le potentiel He-He, soit $V(r)$, devient fortement répulsif pour $r \approx 2.6 \text{ \AA}$. On peut supposer que le traitement par l'équation BET conduise à la détection de deux couches plutôt que d'une seule en raison de la forte interaction de l'hélium avec la surface. Supposons alors que la densité (de surface) des deux premières couches sur les MCM-41, soit ζ_1^{MCM} et ζ_2^{MCM} , sont égales à celles des couches correspondantes, adsorbée sur le graphite [100] : $\zeta_1^{\text{MCM}} = 0.115 \text{ \AA}^{-2}$ et $\zeta_2^{\text{MCM}} = 0.095 \text{ \AA}^{-2}$. Supposons que la première couche a une surface disponible égale à celle obtenue par les isothermes d'adsorption d'azote $s = \pi d l_{\text{eff}} = 910 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Supposons enfin que la deuxième couche est déposée sur une surface cylindrique de diamètre

$$d_2 = \frac{(d - d_{\text{HC}}) + 2r_{\text{liq}}}{2} \approx 25 \text{ \AA} \quad (2.14)$$

où d_{HC} est le diamètre de l'atome d'hélium, $d_{\text{HC}} \approx 2.6$ [59].

La surface spécifique correspondante est :

$$s_2 = \pi d_2 l_{\text{eff}} = 711 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \quad (2.15)$$

On obtient alors que la quantité spécifique d'hélium adsorbée dans la première couche est :

$$n_1 = s \zeta_1^{\text{MCM}} \approx 17 \text{ mmol g}^{-1} \quad (2.16)$$

tandis que la quantité spécifique d'hélium adsorbée dans la deuxième couche est :

$$n_2 = s_2 \zeta_2^{\text{MCM}} \approx 11 \text{ mmol g}^{-1} \quad (2.17)$$

La quantité spécifique d'hélium adsorbée dans les deux premières couches, soit $n_{1,2}$ est :

$$n_{1,2} = n_1 + n_2 = 28 \text{ mmol g}^{-1} \quad (2.18)$$

ce qui n'est pas une valeur très différente de la valeur $n_{\text{ads}}^{\text{m}} = 24 \text{ mmol g}^{-1}$, compte tenu des suppositions introduites.

2.4.3 Le Vycor

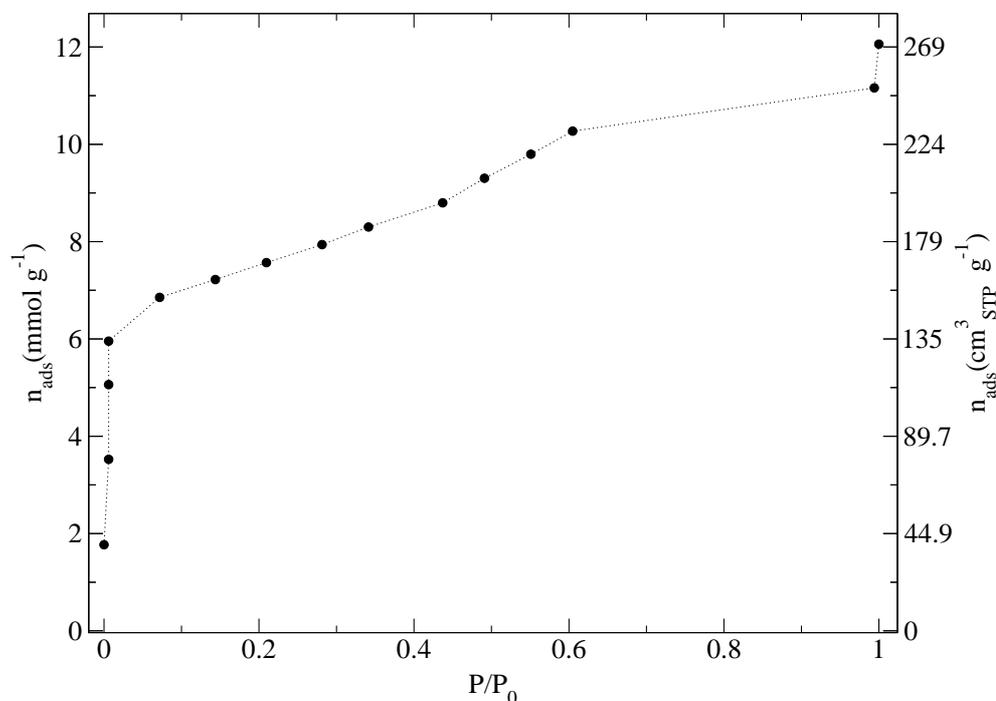


FIG. 2.8 – Isothermes d’adsorption d’hélium sur 8.9 g de Vycor à $T = 1.8$ K ($P_0 = 16$ mbar).

Le Vycor est un matériau traditionnellement utilisé pour confiner l’hélium. Les premières études sur les couches d’hélium adsorbées dans ce matériau remontent aux années ’60 [149]. Les isothermes d’adsorption d’hélium avaient aussi été présentées [150] pour décrire les interactions entre le substrat et l’adsorbable.

En vue d’une expérience de diffusion de neutrons, j’ai mené une expérience d’adsorption sur un échantillon de Vycor standard à $T = 1.8$ K. Les résultats, présentés sur la figure 2.8, montrent que la condensation capillaire, qui se présente comme un changement de pente dans le tracé de l’isotherme, a lieu pour une pression réduite p comprise entre 0.4 et 0.6.

L’équipe de Mulhouse a conduit la caractérisation de ce matériau avec les

isothermes d'adsorption d'azote et a calculé la distribution de taille des pores par des modèles standard : la distribution de taille des pores est assez monodisperse autour d'une valeur d'environ 50 Å pour la taille caractéristique. On parle ici de "taille caractéristique" au lieu de "diamètre" en raison de l'irrégularité de la forme des pores.

2.4.4 Le Geltech

J'ai mesuré les isothermes d'adsorption d'hélium sur le Geltech à $T = 1.3$ K et $T = 2.5$ K. Ces mesures confirment (en les précisant) les valeurs du volume des pores, reportées par Miyamoto et Takano en [151].

Ces auteurs ont mesuré la quantité d'hélium nécessaire à remplir

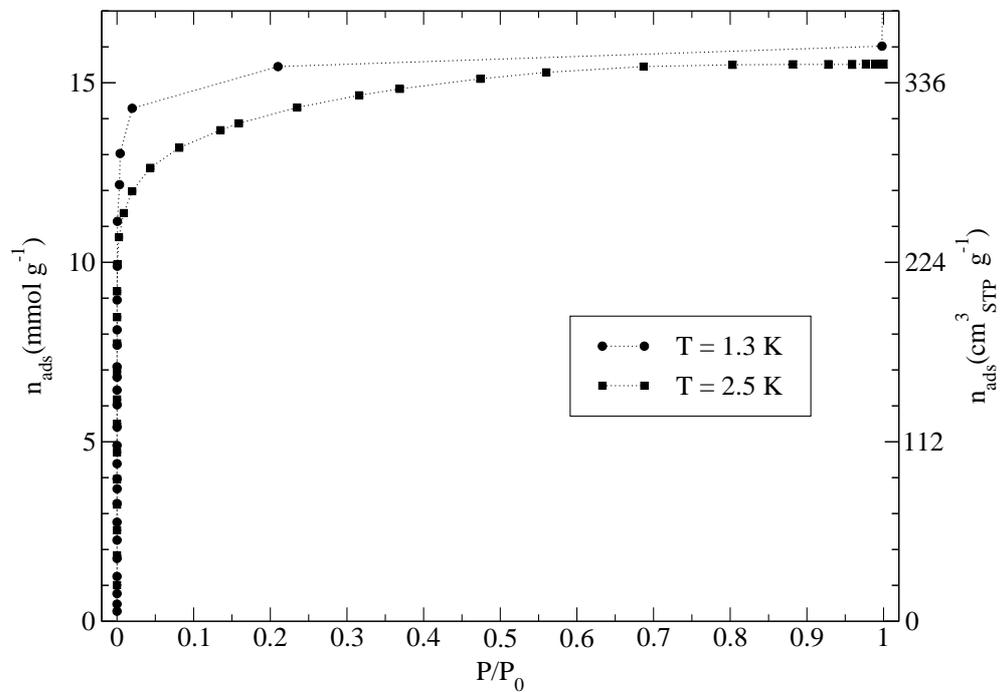


FIG. 2.9 – Résultats des isothermes d'adsorption d'hélium sur 2.056 g de Geltech à $T = 1.3$ K (cercles) et $T = 2.5$ K (carrés).

complètement un échantillon cylindrique de diamètre 9.86 mm et 5.08 mm

de haut (dont le volume est ainsi de 0.388 cm^{-3}) en trouvant 8.83 mmol . Le pouvoir adsorbant de l'échantillon est alors $22.8 \text{ mmol cm}^{-3}$

Ils affirment que ce matériau a une porosité de 50%. Cette valeur est nécessairement issue du calcul du volume de l'échantillon et d'un "volume équivalent" pour l'hélium adsorbé, obtenu en faisant une hypothèse sur la densité de l'adsorbable une fois dans les pores. La densité choisie est proche de celle de l'hélium liquide en volume.

On a déjà précisé dans le paragraphe 1.4.2 que la densité de l'adsorbat n'est pas une quantité bien définie, et l'on sait en particulier que la densité des premières couches d'hélium sur différents substrats est plutôt élevée [100]. On s'attend à ce que la densité moyenne de l'hélium adsorbé dans des pores dépende de la taille des pores : plus les pores sont grands, plus la densité efficace est proche de la densité de l'hélium en volume.

Par exemple, une valeur proposée pour la densité de l'hélium adsorbé dans des zéolites avec des pores cylindriques de taille voisine de 8 \AA (domaine microporeux) [117] est 0.202 g cm^{-3} au lieu de 0.146 g cm^{-3} , valeur de la densité de l'hélium liquide en volume (au point λ inférieur).

En conclusion, exprimer le volume poreux en pourcentage, nous semble très peu significatif, surtout pour des matériaux avec une taille caractéristique de pores petite.

L'échantillon utilisé lors de nos expériences d'adsorption d'hélium est un cylindre de 20 mm de haut et dont le diamètre varie entre une valeur minimale de 9.65 mm et une valeur maximale de 10.05 mm le long de l'axe. Son volume est ainsi $V = 1.52(6) \text{ cm}^3$. Sa masse, mesuré à l'aide d'une balance de précision, est de $2.056(1) \text{ g}$. Les mesures de masse sont évidemment plus précises que celles de volume. Donc, il nous semble plus significatif de référer les quantités à l'unité de masse plutôt qu'à l'unité de volume. La densité que l'on obtient est : $1.35(5) \text{ g cm}^{-3}$. Le pouvoir adsorbant du Geltech, c'est à dire la quantité maximum que l'on peut adsorber sur ce matériau avant de condenser de l'hélium en volume est 15.5 mmol g^{-1} , ce qui correspond à environ $20.9 \text{ mmol cm}^{-3}$. La différence entre les pouvoirs adsorbants donnés dans la littérature et ceux mesurés, peut être attribuée aux erreurs sur les déterminations des volumes et à la synthèse du matériau différente dans les deux cas.

Le choix des deux températures de mesure ($T = 1.3 \text{ K}$ et $T = 2.5 \text{ K}$) avait été fait pour vérifier la stabilité des isothermes lorsqu'on changeait la phase condensée limite (celle qui se produit pour une valeur de la pression réduite $p = 1$ dans la cellule de mesure). A $T = 1.3 \text{ K}$, la phase condensée limite

est le superfluide, tandis qu'à $T = 2.5$ K c'est le fluide normal. Les résultats (figure 2.9) montrent un bon accord quant à la quantité totale adsorbée, mais il y a une différence entre les courbes pour $p \approx 0.1$. Un résultat similaire avait déjà été obtenu par Brewer et Champeney [150] dans une série de mesures d'adsorption d'hélium (sur du Vycor) en fonction de la température.

Les mesures des isothermes d'adsorption d'azote montrent que la distribution de taille des pores présente un pic autour de 25 \AA pour la taille caractéristique, mais une fraction élevée du volume poreux a une taille caractéristique plus faible, dans le domaine microporeux. Cela complique le traitement des données issues des isothermes d'adsorption d'azote, parce que, comme l'on a déjà dit dans le paragraphe 1.4.2, il n'existe pas de modèle général pour l'extraction d'une distribution de taille des pores qui s'étend sur plusieurs domaines de taille.

2.5 Résumé des résultats des isothermes d'adsorption

Dans ce chapitre on a décrit le système de mesure d'isothermes d'adsorption, réalisé au Laboratoire Léon Brillouin. On a présenté les procédures de calibration et de vérification de ce système. En particulier, on a montré la reproductibilité des tracés des isothermes d'adsorption et on a vérifié que l'adsorption par les parois de la cellule porte-échantillon était négligeable.

Les mesures menées sur plusieurs matériaux ont montré que, parmi les nouveaux matériaux disponibles et présentant de bonnes caractéristiques *a priori* pour le confinement (nanotubes de carbone et MCM-41), les nanotubes de carbone ne donnaient pas une réponse satisfaisante aux isothermes d'adsorption et on les a ainsi écartés. Par contre, on trouve que les isothermes d'adsorption d'hélium sur les MCM-41 de taille nominale $d = 32 \text{ \AA}$, présentent une marche que l'on associe, en analogie avec les résultats issus des isothermes d'adsorption d'azote, à la condensation capillaire. Cet échantillon est donc choisi pour les mesures de diffusion de neutrons qui seront présentées dans les chapitres suivants.

Les mesures sur les MCM-41 ont mis en évidence que l'hélium est adsorbé en quantités supérieures par rapport à l'azote. Cela est dû à :

- la différence dans la densité des premières couches adsorbées sur les surfaces (la densité numérique de l'hélium est beaucoup plus élevée que celle de l'azote),
- l'éventuelle présence de micropores qui ne sont remplis que par l'hélium.

Nous avons proposé un troisième mécanisme qui peut expliquer ce comportement, c'est-à-dire la possibilité que les **deux** premières couches adhèrent si fortement au substrat, qu'elles génèrent une seule marche dans le tracé de l'isotherme d'adsorption.

Deux matériaux utilisés précédemment par d'autres équipes pour confiner l'hélium ont été testés ; il s'agit du Geltech et du Vycor.

Les isothermes d'adsorption d'hélium sur le Vycor étaient déjà disponibles dans la littérature depuis 1962 [150]. Notre mesure a servi pour étalonner un échantillon utilisé ensuite pour une expérience de diffusion de neutrons.

En ce qui concerne le Geltech, ce matériau n'a été utilisé que récemment pour confiner l'hélium. Bien que des isothermes d'adsorption à l'hélium aient été menées, elles ne sont pas disponibles dans la littérature [151]. Nos mesures nous ont permis de préciser le pouvoir adsorbant de ce matériau. Deux mesures d'adsorption d'hélium ont été menées : l'une, à $T = 1.3$ K, a, comme phase condensée limite (pour $p = \frac{P}{P_0} = 1$), le superfluide, l'autre, à $T = 2.5$ K, a, comme phase condensée limite, le fluide normal. Les résultats montrent des différences qui sont, à notre avis, dues simplement à la différence en température.

Chapitre 3

Les outils théoriques pour la diffusion de neutrons

La diffusion de neutrons permet l'étude des propriétés microscopiques d'un système physique. Dans cette thèse, on présente des mesures des excitations collectives de l'hélium confiné par spectroscopie neutronique inélastique et des mesures de la fonction de distribution des quantités de mouvement, soit $n(\vec{p})$, par spectroscopie neutronique fortement inélastique.

3.1 Le facteur de structure

Dans une expérience de diffusion de neutrons, un neutron de vecteur d'onde \vec{k}_0 , d'énergie $E_0 = \hbar\omega_0$ et de vitesse \vec{v}_0 , est diffusé dans un état de vecteur d'onde \vec{k}_1 , d'énergie $E_1 = \hbar\omega_1$ et de vitesse \vec{v}_1 . La quantité de mouvement que le neutron a cédée au système cible est :

$$\hbar \vec{q} = \hbar (\vec{k}_0 - \vec{k}_1) \quad (3.1)$$

tandis que l'énergie cédée est :

$$E = E_0 - E_1 = \hbar\omega_0 - \hbar\omega_1 = \hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m_n} (k_0^2 - k_1^2) \quad (3.2)$$

où m_n est la masse du neutron.

La quantité que l'on mesure lors d'une expérience de diffusion de neutrons est le nombre $d\mathcal{N}$ de neutrons diffusés avec une énergie finale comprise entre $\hbar\omega_1$ et $\hbar(\omega_1 + d\omega_1)$, dans un angle solide $d\Omega$ autour d'une direction définie

par les coordonnées angulaires polaires θ et φ , par unité de temps. On définit la section efficace de diffusion, $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_1}$ par la relation :

$$d\mathcal{N} \equiv \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_1} \Phi d\Omega d\omega_1 \quad (3.3)$$

où Φ est le flux des neutrons incidents, mesuré en nombre de neutrons par unité de temps et de surface.

On peut exprimer ⁽¹⁾ la section efficace de diffusion comme :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_1} = \frac{k_1}{k_0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \sum_{j,k=1}^N \langle b_j b_k e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_k(0)} \rangle dt \quad (3.4)$$

où N est le nombre de centres de diffusion (les noyaux), $\vec{R}_j(t)$ est la position du j -ème centre de diffusion à l'instant t et b_j est la longueur de diffusion du j -ème noyau, qui dépend de la nature du noyau et de l'état de *spin* du système composé par le noyau plus le neutron. Le symbole $\langle \cdot \cdot \cdot \rangle$ indique la moyenne thermodynamique. Si la valeur de b_j n'est pas corrélée à la position et au mouvement des noyaux, la moyenne dans la formule (3.4) devient :

$$\langle b_j b_k e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_k(0)} \rangle = \langle b_j b_k \rangle \langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_k(0)} \rangle \quad (3.5)$$

Si les valeurs de b_j et b_k ne sont pas corrélées entre elles et si la moyenne $\langle b_j \rangle$ ne dépend pas du j -ème noyau ($\langle b_j \rangle \equiv \langle b \rangle$ valable pour un échantillon monoatomique), on pourra finalement écrire :

$$\langle b_j b_k \rangle = \langle b \rangle^2 + \delta_{j,k} \left(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \right) \equiv \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} + \delta_{j,k} \frac{\sigma_{\text{incoh}}}{4\pi} \quad (3.6)$$

On introduit le facteur de structure dynamique $S(\vec{q}, \omega)$ pour un système de N particules :

$$S(\vec{q}, \omega) \equiv \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \sum_{j,k=1}^N \langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_k(0)} \rangle dt \quad (3.7)$$

et la partie *self* du facteur de structure dynamique $S_{\text{self}}(\vec{q}, \omega)$:

$$S_{\text{self}}(\vec{q}, \omega) \equiv \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \sum_{k=1}^N \langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_k(t)} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_k(0)} \rangle dt \quad (3.8)$$

¹Cfr. annexe A ainsi que les références [152, 153].

on peut alors exprimer la section efficace de diffusion comme :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_1} = \frac{k_1}{k_0} N \left\{ \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} S(\vec{q}, \omega) + \frac{\sigma_{\text{incoh}}}{4\pi} S_{\text{self}}(\vec{q}, \omega) \right\} \quad (3.9)$$

Dans le cas particulier de l' ^4He , le spin est zero. Alors le spin de l'ensemble neutron plus atome d' ^4He , ne peut avoir que la valeur $\frac{1}{2}$, on en déduit que

$$b_j = b_k \quad \forall j, k \quad (3.10)$$

c'est à dire que

$$\sigma_{\text{incoh}} = 0 \quad (3.11)$$

On obtient :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_1} = \frac{k_1}{k_0} N \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} S(\vec{q}, \omega) \quad (3.12)$$

3.1.1 Le facteur de structure dynamique de l' ^4He superfluide

La réponse de l'hélium pour $0 \text{ \AA}^{-1} < q < 3.6 \text{ \AA}^{-1}$ et $0 \text{ meV} < \hbar\omega < 1.5 \text{ meV}$ se présente sous la forme d'un pic très étroit $S_1(q, \omega)$, plus une composante large $S_M(q, \omega)$ [38] :

$$S(q, \omega) = S_1(q, \omega) + S_M(q, \omega) \quad (3.13)$$

Cette décomposition a été présentée pour la première fois par Miller et al. [154] qui suggèrent que le pic aigu est dû à la création d'une excitation élémentaire (ou quasiparticule) du condensat de Bose-Einstein, tandis que la composante large est due à l'excitation de plusieurs quasiparticules en même temps. La composante à une excitation $S_1(q, \omega)$ est décrite par une généralisation de la réponse d'un gaz de bosons en présence du condensat de Bose-Einstein [20] :

$$S_1(q, \omega) = \frac{Z_q [n_B(\omega) + 1]}{\pi} \left\{ \frac{\Gamma_q}{(\omega - \omega_q)^2 + \Gamma_q^2} - \frac{\Gamma_q}{(\omega + \omega_q)^2 + \Gamma_q^2} \right\} \quad (3.14)$$

où :

$$n_B(\omega) \equiv \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (3.15)$$

est la fonction de Bose.

On utilisera cette forme pour les ajustements des données expérimentales issues du spectromètre IN6.

3.2 L'approximation d'impulsion (*Impulse Approximation*)

L'approximation d'impulsion permet de lier le signal obtenu par spectrométrie neutronique fortement inélastique à la fonction de distribution de quantité de mouvement $n(\vec{p})$.

On appelle spectrométrie fortement inélastique, le cas où l'énergie échangée, soit $\hbar\omega$, est très grande par rapport aux énergies de lien moyennes d'un atome du système cible.

Dans une vision classique, l'approximation d'impulsion revient à considérer que la durée de l'interaction entre le neutron et le système cible est si courte que le neutron n'a pas la possibilité de détecter le changement d'énergie potentielle du système cible. La particule heurtée recule alors comme une particule libre, et la loi de conservation de l'énergie peut être calculée en considérant seulement les énergies cinétiques du neutron et de la particule cible. Les caractéristiques de la diffusion sont déterminées par les propriétés de la particule et non plus par celles du système global.

3.2.1 Le facteur de structure dynamique en approximation d'impulsion

Quand le module du vecteur d'onde échangé q est très grand par rapport à l'inverse des distances interatomiques, de petites variations de \vec{R}_k produisent de grandes fluctuations dans l'argument de l'exponentielle dans la formule (3.7), et tous les termes tels que $i \neq j$ ne contribuent plus à la moyenne thermodynamique. Ce régime de diffusion est dit incohérent. On obtient la section efficace de diffusion en approximation incohérente :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_1} = \frac{k_1}{k_0} N \frac{\sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{incoh}}}{4\pi} S_{\text{self}}(\vec{q}, \omega) \quad (3.16)$$

Dans le cas de l' ^4He ($\sigma_{\text{incoh}} = 0$) on aura :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_1} = \frac{k_1}{k_0} N \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} S_{\text{self}}(\vec{q}, \omega) \quad (3.17)$$

Pour la suite, il est utile d'introduire la partie *self* de la fonction intermédiaire de diffusion :

$$F_{\text{self}}(\vec{q}, t) \equiv \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_k(t)} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_k(0)} \rangle \quad (3.18)$$

Pour un système monoatomique

$$\langle e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_k(t)} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_k(0)} \rangle = \langle e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_j(t)} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_j(0)} \rangle \quad \forall k, j \quad (3.19)$$

alors :

$$F_{\text{self}}(\vec{q}, t) = \langle e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_k(t)} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_k(0)} \rangle \quad (3.20)$$

où k est un nombre quelconque entre 1 et N .

Si le neutron incident a une énergie très élevée par rapport à l'énergie maximale des excitations possibles du système, la durée de l'interaction entre le neutron et le système peut être considérée comme courte. La fonction de corrélation $F_{\text{self}}(\vec{q}, t)$ peut être réduite à son comportement aux temps courts. On peut ainsi développer en série de puissances de t autour de la valeur $t = 0$ l'opérateur position de la k -ième particule $\widehat{\vec{R}}_k(t)$ ⁽²⁾ :

$$\widehat{\vec{R}}_k(t) = \widehat{\vec{R}}_k(0) + \frac{\widehat{\vec{p}}_k(0)}{m} t + \frac{1}{2} \frac{\widehat{\vec{F}}_k(0)}{m} t^2 + o(t^3) \quad (3.21)$$

où :

- $\widehat{\vec{p}}_k(0)$ est l'opérateur quantité de mouvement de la k -ième particule au temps $t = 0$,
- $\widehat{\vec{F}}_k(0)$ est l'opérateur force sur la k -ième particule au temps $t = 0$,
- m est la masse d'une particule.

Si l'on introduit le développement (3.21) dans la formule (3.20) et l'on utilise deux fois le théorème de Baker Campbell Hausdorf ⁽³⁾ [155] :

$$e^{\widehat{A}+\widehat{B}} = e^{\widehat{A}} e^{\widehat{B}} e^{-\frac{1}{2}[\widehat{A}, \widehat{B}]} \quad (3.22)$$

en choisissant pour la première fois :

$$\begin{aligned} \widehat{A} &= i\vec{q} \left[\frac{\widehat{\vec{p}}_k(0)}{m} t + \frac{\widehat{\vec{F}}_k(0)}{2m} t^2 + o(t^3) \right] \\ \widehat{B} &= i\vec{q} \widehat{\vec{R}}_k(0) \end{aligned} \quad (3.23)$$

²on introduit le symbole $\widehat{\cdot}$ pour souligner qu'il s'agit d'opérateurs quantiques.

³Le théorème est valable quand le commutateur $[\widehat{A}, \widehat{B}]$ commute avec \widehat{A} et \widehat{B} .

et pour la deuxième :

$$\begin{aligned}\widehat{A} &= i \vec{q} \frac{\widehat{\vec{p}_k(0)}}{m} t \\ \widehat{B} &= i \vec{q} \frac{\widehat{\vec{F}_k(0)}}{2m} t^2 + o(t^3)\end{aligned}\quad (3.24)$$

étant donné que :

$$\begin{aligned}\left[\widehat{\vec{R}_k(0)}, \widehat{\vec{p}_k(0)} \right] &= i\hbar \\ \left[\widehat{\vec{R}_k(0)}, \widehat{\vec{F}_k(0)} \right] &= 0\end{aligned}\quad (3.25)$$

on obtient, en négligeant les ordres supérieures au troisième, et la corrélation entre $\widehat{\vec{p}_k(0)}$ et $\widehat{\vec{F}_k(0)}$:

$$F_{\text{self}}(\vec{q}, t) = \left\langle e^{i \vec{q} \frac{\widehat{\vec{p}_k(0)}}{m} t} \right\rangle \left\langle e^{i \vec{q} \frac{\widehat{\vec{F}_k(0)}}{2m} t^2} \right\rangle e^{-i \frac{\hbar t}{2m} q^2} \quad (3.26)$$

Le deuxième facteur du terme de droite peut être développé en cumulants (annexe B) :

$$\left\langle e^{i \vec{q} \frac{\widehat{\vec{F}_k(0)}}{2m} t^2} \right\rangle = e^{o(t^4)} \approx 1 \quad (3.27)$$

Donc :

$$F_{\text{self}}(\vec{q}, t) = \left\langle e^{i \vec{q} \frac{\widehat{\vec{p}_k(0)}}{m} t} \right\rangle e^{-i \frac{\hbar t}{2m} q^2} \quad (3.28)$$

et ainsi :

$$\begin{aligned}S_{\text{self}}(\vec{q}, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} F_{\text{self}}(\vec{q}, t) dt = \\ &= \left\langle \delta\left(\omega - \vec{q} \frac{\widehat{\vec{p}_k(0)}}{m} - \frac{\hbar}{2m} q^2\right) \right\rangle\end{aligned}\quad (3.29)$$

On peut faire le calcul de la moyenne en intégrant dans l'espace des quantités de mouvement :

$$S_{\text{self}}(\vec{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} n(\vec{p}) \delta\left(\omega - \vec{q} \frac{\vec{p}}{m} - \frac{\hbar}{2m} q^2\right) d^3p \quad (3.30)$$

où $n(\vec{p})$ est la fonction de distribution de la quantité de mouvement du système initial. Cette équation exprime le facteur de structure dynamique en approximation d'impulsion. Les déviations de ce comportement sont souvent appelées effets d'état final ou effet d'état initial ⁽⁴⁾. Si l'on choisit l'axe z dans la même direction que \vec{q} et si on introduit la variable d'échelle y :

$$y \equiv \frac{m}{q} \left(\frac{\omega}{\hbar} - \frac{q^2}{2m} \right) \quad (3.31)$$

on peut exprimer le facteur de structure dynamique comme :

$$S_{\text{self}}(\vec{q}, \omega) = \frac{m}{\hbar q} J(y) \quad (3.32)$$

où

$$J(y) \equiv \hbar \int_{-\infty}^{\infty} n(p_x, p_y, \hbar y) dp_x dp_y \quad (3.33)$$

Les formules (3.31), (3.32) et (3.33) représentent ce qu'on appelle *y-scaling*. La fonction $J(y)$ est appelée "profil Compton neutronique" et représente la probabilité qu'un atome ait une quantité de mouvement $\hbar y$ le long de la direction du vecteur d'onde échangé \vec{q} .

La quantité $q S_{\text{self}}(\vec{q}, \omega)$ n'est plus dépendante des deux variables \vec{q} et ω , mais seulement de la variable d'échelle y .

⁴La formule (3.30), peut être obtenue sans le développement (3.21), en introduisant deux hypothèses dans la formule (A.9) obtenue pour le calcul du facteur de structure dynamique dans l'annexe A. Les deux hypothèses sont :

- que le système est initialement décrit par un ensemble de particules dont la fonction d'onde est une onde plane :

$$\frac{\langle \vec{r} | \mathbf{i} \rangle}{|\langle \vec{r} | \mathbf{i} \rangle|} = \prod_{m=1}^N e^{i \vec{p}_m \cdot \vec{r}_m}$$

- que le système après la diffusion est décrit par un ensemble de particules dont la fonction d'onde est une onde plane.

La distribution de quantité de mouvement pour le système initial est donnée par $n(\vec{p})$ qui peut être différente de la courbe de Maxwell valide pour des particules libres.

Les déviations du comportement du système par rapport à la formule (3.30) peuvent être partagées en deux catégories selon que l'on peut les attribuer à un changement de la fonction d'onde initiale ou finale par rapport à une onde plane. Dans le premier cas on parle d'effets d'état initial, et dans le deuxième on parle d'effets d'état final.

Si l'échantillon est isotrope, la fonction $n(\vec{p})$ ne dépend que du module du vecteur \vec{p} . On peut alors mener l'intégration de la formule (3.33) en coordonnées cylindriques :

$$J(y) = 2\pi \hbar \int_{|\hbar y|}^{\infty} n(p) p dp = 2\pi \hbar \int_{-\infty}^{\infty} n(p) p \theta(p - \hbar y) dp \quad (3.34)$$

où $\theta(x)$ est la fonction marche.

On peut voir ⁽⁵⁾ que si la fonction $n(p)$ est gaussienne ⁽⁶⁾ de variance σ^2 , la fonction $J(y)$ est aussi gaussienne de même variance.

En général, l'énergie cinétique moyenne, soit E_K , d'un atome du système sous étude, peut être exprimée par la relation :

$$E_K = \frac{3\hbar^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} y^2 J(y) dy \quad (3.35)$$

Cette relation, dans le cas d'une fonction $n(p)$ gaussienne, devient :

$$E_K = \frac{3\hbar^2\sigma^2}{2} \quad (3.36)$$

⁵Il faut intégrer par parties en se rappelant que la dérivée de la fonction θ est une fonction δ de Dirac.

⁶La fonction $n(p)$ est gaussienne dans le cas des liquides classiques et celui des solides harmoniques. En pratique, avec une bonne approximation, elle est gaussienne dans tous les cas sauf pour l'hélium superfluide [45]. En effet, de faibles déviations par rapport à une forme gaussienne ont été observées dans le cas de l'hélium dans la phase liquide normale à très basse température [156] et dans le néon liquide à $T = 25.8$ K [157]

Chapitre 4

Les outils expérimentaux pour la diffusion de neutrons

4.1 Les spectromètres

Les mesures de diffusion de neutrons que je présente dans cette thèse, ont été menées avec trois spectromètres utilisant la technique du temps de vol : MIBEMOL, IN6 et eVS.

Pour utiliser cette technique, il faut que les neutrons soient organisés par paquets (ou bouffées) dans l'espace, de façon à ce qu'il soit possible de définir une origine des temps à laquelle la position $\vec{r}(0)$ des neutrons est connue. On doit également connaître le parcours primaire L_0 , c'est à dire la distance entre $\vec{r}(0)$ et la position de l'échantillon ainsi que le parcours secondaire L_1 , c'est à dire la distance entre l'échantillon et le détecteur.

On mesure le temps de vol total t du neutron, soit le temps écoulé entre l'origine des temps et l'instant où le neutron est détecté par le compteur. Ce temps peut être exprimé par la relation :

$$t = \frac{L_0}{v_0} + \frac{L_1}{v_1} \quad (4.1)$$

Selon le type de spectromètre on peut fixer la vitesse v_0 ou v_1 ⁽¹⁾. La mesure de t détermine la vitesse inconnue (respectivement v_1 ou v_0) en déterminant

¹Les spectromètres où l'on choisit la vitesse initiale du neutron sont dits "à géométrie directe", tandis que les spectromètres où l'on choisit la vitesse finale sont dits "à géométrie inverse".

tous les paramètres de la diffusion.

En fait, l'énergie E_n d'un neutron peut être exprimée en fonction de sa vitesse v_n , selon la relation :

$$E_n = \frac{m_n v_n^2}{2} \quad (4.2)$$

où m_n est la masse du neutron. L'énergie échangée est alors :

$$E = \frac{m_n}{2} (v_1^2 - v_0^2) \quad (4.3)$$

Les directions de \vec{v}_0 et \vec{v}_1 sont connues par des considérations géométriques. La quantité de mouvement échangée peut être calculée par la relation :

$$\hbar \vec{q} = \hbar (\vec{k}_0 - \vec{k}_1) = m_n (\vec{v}_0 - \vec{v}_1) \quad (4.4)$$

4.1.1 MIBEMOL

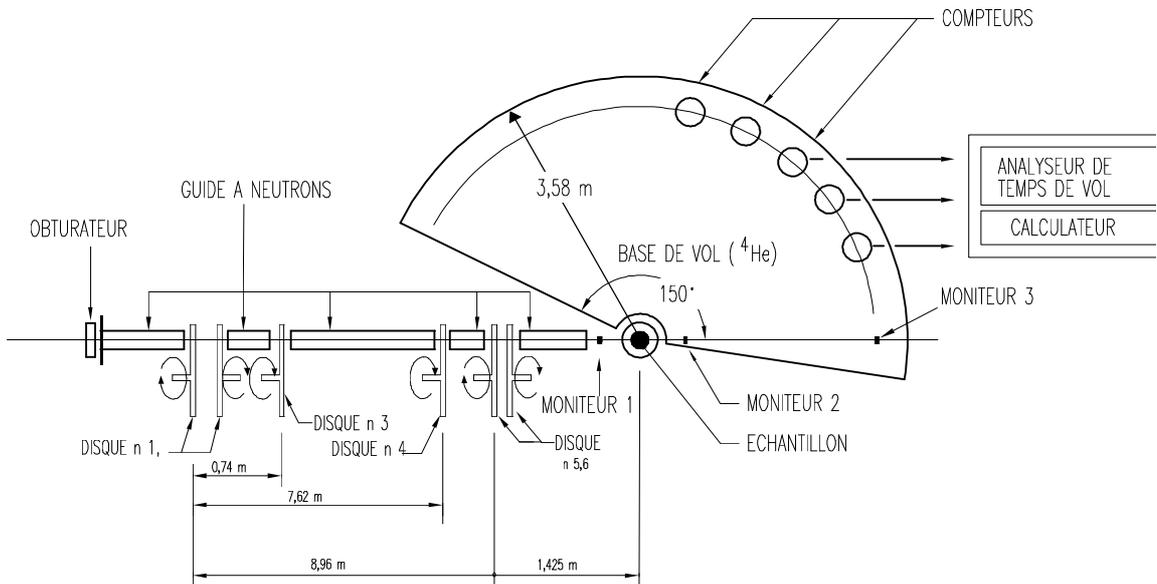


FIG. 4.1 – Schéma de principe du spectromètre MIBEMOL.

MIBEMOL est un spectromètre inélastique à géométrie directe. Un schéma de l'instrument est présenté dans la figure 4.1.

Le spectromètre utilise un faisceau de neutron issu du réacteur Orphée du Laboratoire Léon Brillouin (CEA - Saclay). Le faisceau incident est séparé en bouffées et rendu monochromatique par l'action de six *choppers* à disque [158]. En effet quatre d'entre eux (les 1,2,5 et 6) sont organisés en couples dont chacun accomplit une seule fonction : les *choppers* d'un couple tournent en sens opposés pour une meilleure efficacité. Le couple (1,2) sert à séparer le faisceau blanc incident en plusieurs bouffées de neutrons, la monochromatisation est effectuée par l'action du couple (5,6) qui se trouve à une distance $L_5 = 8.96$ m du premier et, tournant à la même vitesse angulaire α , est déphasé d'un angle ϕ_5 par rapport au premier. Les vitesses sélectionnées pour les neutrons incidents sur l'échantillon sont :

$$v_{0,n} = \frac{L_5 \alpha}{\phi_5 + 2\pi n} \quad (4.5)$$

où n est un nombre entier quelconque. Pour sélectionner seulement les neutrons de vitesse $v_{0,0}$, le *chopper* n.3, qui se trouve à une distance $L_3 = 0.74$ m du premier et qui tourne à la même vitesse, est déphasé par rapport au *chopper* n.1 d'une phase ϕ_3 :

$$\phi_3 = \frac{L_3}{L_5} \phi_5 \quad (4.6)$$

Pour éviter la superposition, en temps de vol, des spectres issus de deux bouffées successives de neutrons, on intercale entre les *choppers* décrits, un dernier disque, le n.4. Sa vitesse est réglée à un rapport entier, soit $\frac{1}{N}$, de la vitesse des autres *choppers*. Seulement une bouffée sur N arrivera sur l'échantillon.

L'origine des temps est fixée, au passage de la bouffée de neutrons par le disque n.4, par une impulsion optique.

Les détecteurs de neutrons sont du type à ^3He [158]. MIBEMOL a 300 détecteurs groupés en 72 valeurs de l'angle de diffusion allant de 23.5° à 141.8° .

Le flux dont on dispose sur cet instrument est d'environ $1.2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ quand l'énergie incidente sélectionnée est 1.4 meV, correspondant à une longueur d'onde incidente de 7.64 Å.

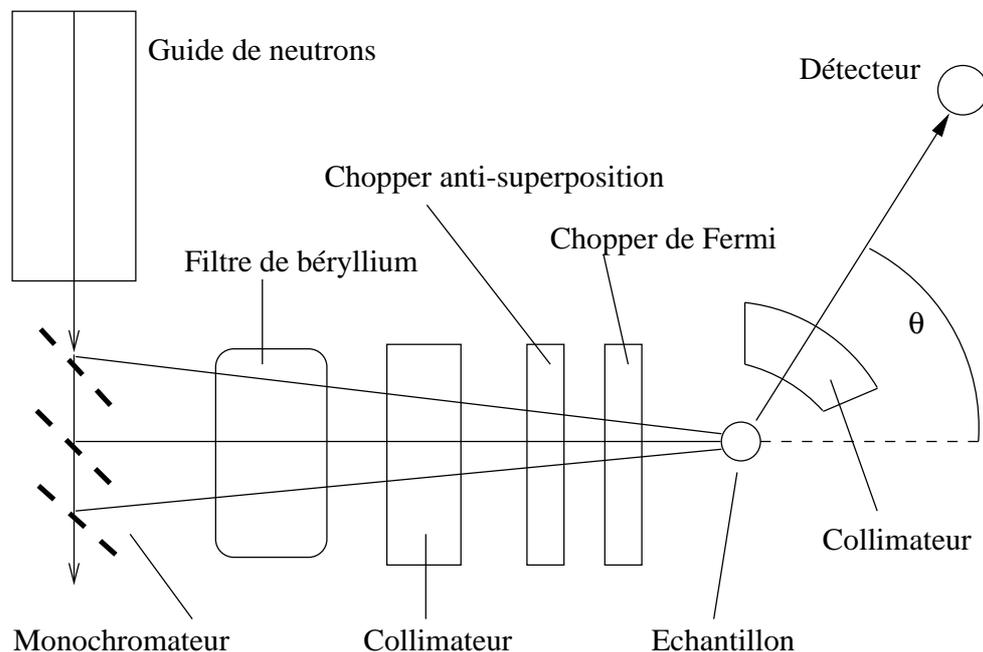


FIG. 4.2 – Schéma de principe du spectromètre IN6.

4.1.2 IN6

IN6 est un spectromètre inélastique à géométrie directe. Le schéma du spectromètre est montré sur la figure 4.2

IN6 utilise un faisceau de neutrons issu du réacteur de l'ILL à Grenoble. La différence principale par rapport au spectromètre MIBEMOL est que la monochromatisation se fait à l'aide de la réflexion de Bragg par trois monochromateurs en position de focalisation horizontale au niveau de l'échantillon. Chaque monochromateur est constitué de sept plaquettes de graphite pyrolytique orientées de façon à focaliser verticalement le faisceau de neutrons au niveau de l'échantillon.

Les trois faisceaux de neutrons passent à travers un filtre de polycristaux de béryllium, refroidi à l'azote liquide [158], qui élimine les harmoniques d'ordre supérieur au premier parmi celles sélectionnées par les cristaux monochromateurs. Un *chopper* de Fermi [158] produit les bouffées de neutrons.

Les trois faisceaux de neutrons provenant des monochromateurs n'ont pas exactement la même vitesse, le *chopper* tourne de façon à ce que les neu-

trons les plus lents issus du troisième monochromateur passent en premier. Les neutrons les plus rapides passent en dernier, de façon à que les neutrons diffusés de manière élastique par l'échantillon arrivent en même temps aux détecteurs. Cela est le principe de la **focalisation en temps**, qui permet d'augmenter le flux (ici d'environ un facteur trois) sans trop détériorer la résolution en énergie.

Quand la vitesse angulaire α du *chopper* qui produit les bouffées de neutrons est telle que $\frac{\alpha}{2\pi} = 125 \text{ s}^{-1}$, un *chopper* supplémentaire, tournant en phase avec l'autre, à une vitesse inférieure $\alpha' = \alpha/N$ ne laisse passer qu'une bouffée sur N et évite la superposition, en temps de vol, des spectres issus de deux bouffées de neutrons successives.

Un collimateur entre l'échantillon et les détecteurs permet de ne détecter que des neutrons provenant directement de la zone échantillon.

La détection se fait par 337 détecteurs du type à ^3He [158]. Les détecteurs sont groupés en 123 valeurs de l'angle de diffusion de 10.33° à 123° . Le flux dont on dispose sur cet instrument est d'environ $8.9 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ quand l'énergie incidente sélectionnée est 4.87 meV, correspondant à une longueur d'onde incidente de 4.1 Å.

4.1.3 eVS

eVS est un spectromètre inélastique à géométrie inverse qui se trouve à la source pulsée à spallation ISIS. L'énergie des neutrons incidents utilisés est de l'ordre de 10 eV.

La spallation est le phénomène de production de neutrons par le choc d'un proton avec des noyaux de métaux lourds. A ISIS, des ions H^- , produits par une source d'ions, sont accélérés par un accélérateur linéaire jusqu'à une énergie de 70 MeV. Le passage à travers une lame d'Al de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur élimine les deux électrons et les protons sont injectés dans un synchrotron et accélérés jusqu'à 800 MeV. Un aimant extrait une impulsion d'environ $2.5 \cdot 10^{13}$ protons avec une fréquence de 50 Hz et l'envoie sur une cible d'un metal lourd en produisant des impulsions d'environ $8 \cdot 10^{14}$ neutrons et de durée $0.4 \mu\text{s}$. Ces neutrons sont sousmodérés par des modérateurs de dimensions réduites (10 cm x 10 cm x 5 cm) pour garder la durée de l'impulsion de l'ordre de $1 \mu\text{s}$. Le spectre des neutrons sortant du modérateur a ainsi une forte composante épithermique. ISIS a trois modérateurs : méthane liquide à $T=100 \text{ K}$, hydrogène à $T=25 \text{ K}$ et eau à T ambiante. eVS utilise les neutrons provenant du modérateur à température ambiante qui donne les neutrons les

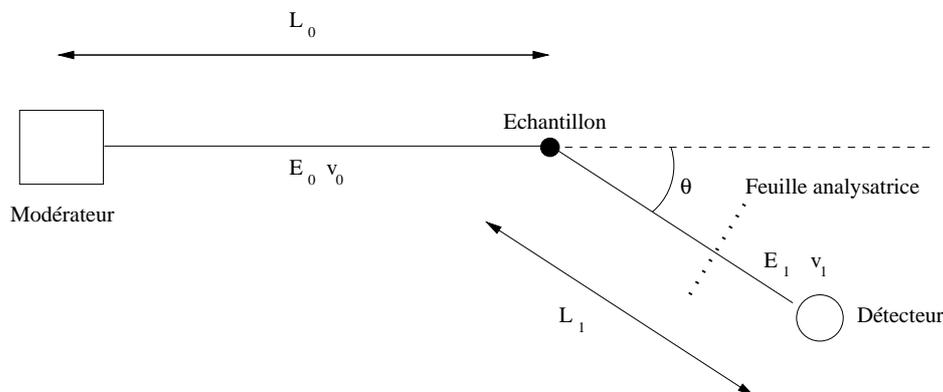


FIG. 4.3 – Schéma de principe du spectromètre eVS.

plus énergétiques. Le flux de neutrons au niveau de l'échantillon est d'environ $5 \cdot 10^6 \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ à 1 eV.

La sélection de l'énergie finale des neutrons diffusés se fait par la technique du faisceau filtré : à l'aide d'un support coulissant, on peut interposer, entre l'échantillon et les détecteurs, une feuille d'un matériau dont on connaît la position et la forme des résonances d'absorption pour les neutrons ⁽²⁾. Si le spectre obtenu avec la feuille analysatrice dans le faisceau (spectre *foil in*) est soustrait au spectre obtenu sans feuille analysatrice dans le faisceau (spectre *foil out*), convenablement normalisés, on obtient les neutrons qui ont été diffusés avec une énergie égale à l'énergie de résonance du matériau de la feuille analysatrice.

La détection des neutrons se fait par 32 détecteurs à scintillateur [158] qui peuvent être positionnés selon les exigences de l'expérience.

4.2 Les équipement cryogéniques

Pour réaliser des expériences sur l'hélium confiné il faut pouvoir refroidir l'échantillon à des températures d'environ 1 K. On a ainsi besoin d'un équipement permettant d'atteindre ces températures qui s'appelle cryostat.

²Il s'agit, dans le cas d'eVS, d'une feuille d'or (Au) ou d'uranium (U). On exploite la résonance à plus basse énergie : 4.91 eV pour l'Au et 6.67 eV pour l'U. Les résonances successives sont à 60.3 eV pour l'Au et à 20.87 eV pour l'U.

Le cryostat de base est généralement appelé “*orange*” et est le plus connu. Tous les cryostats que je décrirai par la suite ont comme base un cryostat de ce type, sur lequel on ajoute des dispositifs permettant d’atteindre des températures plus basses.

4.2.1 Le cryostat “*orange*”

Un cryostat de type “*orange*” permet d’atteindre facilement la température de 4.2 K (point d’ébullition de l’ ^4He à pression ambiante) en utilisant deux liquides réfrigérants : l’azote et l’hélium. Avec des modifications et en changeant le mode de fonctionnement, on peut descendre en température jusqu’à 1.2 K environ. On dit que le cryostat est en “mode normal” quand il travaille à la température de 4.2 K et qu’il est en “mode froid” quand il travaille à des températures plus basses.

Le cryostat est un récipient pseudocylindrique séparé en plusieurs chambres concentriques. A partir de l’extérieur on a :

- le volume vide d’isolement
- le réservoir d’azote
- le réservoir d’hélium
- la chambre d’évaporation
- le puits échantillon

Le premier volume, sur lequel on fait un vide secondaire avant une expérience, sert d’isolement thermique du milieu ambiant et permet de réduire la consommation des liquides réfrigérants. La chambre qui contient l’azote liquide est en contact avec l’atmosphère : on obtient ici la température d’ébullition de l’azote à pression ambiante, soit environ 77 K. La chambre qui contient l’hélium liquide peut être isolée du milieu ambiant en fermant un robinet qui est souvent de couleur rouge et que l’on appellera “robinet rouge”. Cette chambre est en contact avec la chambre d’évaporation par un capillaire sur lequel est monté un robinet micrométrique à pointeau, manipulable de l’extérieur pendant l’expérience, qui règle le flux d’hélium liquide du réservoir. Ce robinet est appelé “vanne froide”. Sur la chambre d’évaporation un robinet micrométrique, appelé “vanne chaude”, permet le contact avec le milieu ambiant (en fonctionnement normal) ou avec une pompe (fonctionnement froid). Le puits échantillon est la région où se trouve physiquement l’échantillon. Il est en contact thermique avec la chambre d’évaporation. Le contact thermique avec l’échantillon se fait via une faible pression d’hélium gazeux dans le puits. L’échantillon est normalement monté sur une canne sur

laquelle sont montés aussi les autres équipements dont on a besoin pendant une expérience : capteurs de température, résistances chauffantes, capillaire d'injection pour l'échantillon. Chaque chambre est équipée de soupapes qui s'ouvrent dès que l'on dépasse une pression d'environ 1.2 bar.

En mode normal, le robinet rouge est fermé. L'hélium dans le réservoir, en s'évaporant, produit une légère surpression qui est contrôlée par la soupape. La vanne froide est complètement ouverte et l'hélium est libre de passer du réservoir à la chambre d'évaporation. Il y aura de l'hélium liquide dans la chambre d'évaporation, poussé par la surpression réalisée dans le réservoir d'hélium. L'ouverture de la vanne chaude contrôle le flux de gaz hélium qui est relâché dans l'atmosphère. Ce flux est proportionnel à la quantité d'hélium qui passe de la phase liquide à celle gazeuse en soustrayant de la chaleur (la chaleur latente d'évaporation) au système, en d'autres termes il est proportionnel au pouvoir réfrigérant. Avec ce mode de fonctionnement on peut arriver à des températures d'environ 4.2 K. La température limite que l'on peut atteindre est fixée par la température d'équilibre de l'hélium liquide avec sa vapeur, à la pression que l'on a dans la chambre d'évaporation.

En mode froid, la chambre d'évaporation est connectée à une pompe. La vanne chaude, est complètement fermée. Le robinet rouge peut rester indifféremment ouvert ou fermé. Le passage de l'hélium entre le réservoir et la chambre d'évaporation se fait en raison de la différence de pression produite par la pompe. La pression d'équilibre dans la chambre d'évaporation est plus basse que la pression ambiante. Dans ces conditions l'hélium liquide est en équilibre avec sa vapeur à une température plus basse. Pour réduire la pression d'équilibre (et la consommation d'hélium), la vanne froide doit être manipulée de façon à ce que tout l'hélium provenant du réservoir se vaporise en arrivant dans la chambre d'évaporation. En d'autres termes, son ouverture doit être inférieure à une certaine ouverture critique. Si l'on ferme trop la vanne froide, par contre, la quantité de gaz vaporisé par unité de temps n'est plus suffisante à soustraire la quantité de chaleur nécessaire à compenser les pertes thermiques du système. La marge de manoeuvre de la vanne froide est généralement assez étroite. Il existe des systèmes automatiques de réglage de la vanne froide, pilotés électroniquement en fonction de la pression lue à la sortie de la vanne froide, qui facilitent la tâche.

Un autre problème est celui de l'efficacité de la pompe. Les pompes standard ont une efficacité qui dépend de la pression sur laquelle elles agissent, en particulier leur efficacité tombe pour des valeurs de la pression d'environ 10 mbar. Il existe des pompes spéciales (appelées "*roots*") qui gardent une

bonne efficacité pour des pressions d'environ 1 mbar. Sur la courbe de co-existence liquide-vapeur de l' ^4He ces pressions limites correspondent à des températures respectivement d'environ 1.8 K et 1.2 K.

On a utilisé le cryostat à ^4He du type "*orange*" pour toutes les expériences d'adsorption décrites dans le chapitre 2, pour la deuxième expérience sur MIBEMOL et pour l'expérience sur eVS qui seront décrites par la suite.

4.2.2 Le cryostat à ^3He

Le fonctionnement du cryostat à ^3He est basé sur le même principe que celui du cryostat "*orange*" en mode froid, mais, à la place de l' ^4He , il utilise l' ^3He . Ce liquide, par rapport au liquide de son isotope plus lourd, a une pression de vapeur saturante beaucoup plus élevée. En d'autres termes, à parité de pression, il a une température d'équilibre liquide-vapeur beaucoup plus basse.

L' ^3He est extrêmement coûteux, il est alors constamment recyclé dans un circuit fermé.

Le cryostat à ^3He contient un cryostat de type "*orange*" fonctionnant en mode froid qui sert d'étage de pré-refroidissement. L' ^3He se trouve dans un réservoir extérieur à la température ambiante, comprimé par un compresseur. Il est injecté dans un capillaire qui descend dans le cryostat et mis en contact thermique avec l'étage froid du cryostat à ^4He et liquéfié. Une impédance mécanique règle le flux de l' ^3He liquide vers une chambre d'évaporation sur laquelle est montée une pompe turbo. L' ^3He ainsi pompé est envoyé vers le compresseur et le réservoir. Un piège à l'azote liquide dans le circuit permet l'élimination des impuretés qui peuvent être entrées dans le circuit à cause de fuites éventuelles.

Ce type de cryostat peut atteindre des températures d'environ 0.4 K et a été utilisé pour l'expérience sur IN6, décrite par la suite.

4.2.3 Le cryostat à dilution

Un schéma du cryostat à dilution est montré dans la figure 4.4.

Dans un cryostat à dilution un mélange d' ^3He et d' ^4He est condensé dans une chambre appelée "boîte de mélange" à l'aide d'un cryostat à ^4He du type "*orange*" en fonctionnement normal. Dans la boîte de mélange se forment deux phases liquides : l'une, plus légère, est riche en ^3He (85%), tandis que l'autre est plus riche en ^4He (6.3% en ^3He). La phase plus lourde, sous l'ef-

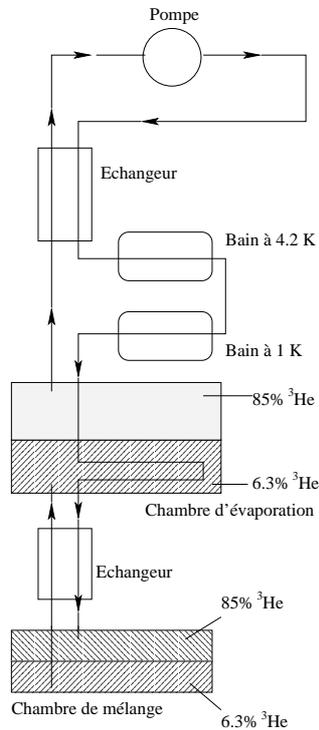


FIG. 4.4 – Schéma du cryostat à dilution.

fet de la chaleur, s'évapore sous forme de mélange léger (qui est plus volatile) dans une autre chambre, dite chambre d'évaporation. Cette vapeur est réinjectée dans la boîte de mélange sous forme liquide après refroidissement réalisé en quatre étapes :

- échange de chaleur avec les vapeurs provenant de la chambre d'évaporation,
- passage à travers un bain d' ^4He liquide sous pression atmosphérique à 4.2 K,
- passage à travers un bain à environ 1 K,
- passage à travers la chambre d'évaporation. La chaleur relâchée est utilisée pour l'évaporation du mélange.

Une fois dans la boîte de mélange, le mélange riche en ^3He diffuse dans le mélange plus lourd avec soustraction de chaleur. Il s'agit, dans un certain sens, d'une "expansion" de l' ^3He d'un mélange où il est concentré dans un

où il l'est moins. Ce processus, est accompagné d'une absorption de chaleur. Ce type de cryostat peut atteindre des températures d'environ 30 mK et a été utilisé pour la première expérience sur MIBEMOL, décrite par la suite.

4.3 Difficultés expérimentales

Les expériences aux très basses températures comportent des difficultés liées principalement au fonctionnement des équipements cryogéniques. Ces équipements, à l'exception du cryostat à ^4He du type "orange" en fonctionnement normal, ont un équilibre très délicat. La pureté de l' ^4He joue un rôle très important : un taux, même faible, d'impuretés peut provoquer la solidification de ceux-ci dans le capillaire entre le réservoir et la chambre d'évaporation et ainsi l'engorgement de ce dernier. C'est pour cette raison que, par exemple, une expérience sur eVS a échoué. En ce qui concerne le cryostat à ^3He il faut que le circuit de l' ^3He soit étanche, dans ce cas là aussi, la présence d'impuretés entraîne l'engorgement du circuit même. C'est la cause de l'échec d'une expérience sur IN6. Il s'agit dans ces cas d'un défaut du système cryogénique.

Il y a un deuxième type de problèmes lié plutôt à la faisabilité de l'expérience. Pour une expérience sur un échantillon d'hélium confiné, on aimerait pouvoir contrôler les conditions thermodynamiques de notre échantillon. En plus de la pression et la température, on veut contrôler l'état de remplissage. Quand on injecte de l'hélium dans la cellule porte-échantillon, il faut appliquer un gradient de pression sur le capillaire d'injection. Ce capillaire a souvent un diamètre très réduit ⁽³⁾ et une longueur assez élevée, pour réaliser une meilleure isolation thermique avec le milieu ambiant. Il est aussi en contact thermique avec les étages les plus froids du cryostat pour permettre un pré-refroidissement, ou, du moins, passe par les étages les plus froids sans y être relié par des échangeurs. Dans les cas des cryostats les plus performants, la température du capillaire peut être $T_{\text{cap}} < 0.5 \text{ K}$. La pression de vapeur saturante de l' ^4He à cette température est [159] $P_{\text{pvs}}(T_{\text{cap}}) < 3 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$. On peut alors provoquer la condensation d'hélium liquide dans le capillaire d'injection sous la pression appliquée pour le remplissage de la cellule. Dans le cas où l'échantillon poreux est à la même température que le capillaire, s'il

³Typiquement le diamètre du capillaire d'injection est $d \approx 0.2 \text{ mm}$

n'est pas complètement rempli ⁽⁴⁾ la condition d'équilibre thermodynamique se réalise quand l'hélium passe de l'état liquide en volume dans le capillaire, à l'état adsorbé dans l'échantillon poreux. En d'autres termes, l'échantillon poreux agit comme une cryopompe sur le capillaire. Cet équilibre cependant se réalise en un temps qui peut être très long, de l'ordre de plusieurs heures, en raison de la faible pression de vapeur saturante de l'hélium liquide dans le capillaire. Si la température de l'échantillon est plus élevée, on ne connaît même plus la condition d'équilibre thermodynamique. En tout cas, en présence d'hélium liquide dans le capillaire d'injection on perd la connaissance de l'état de remplissage de l'échantillon poreux. En outre, l'hélium liquide dans le capillaire, en raison de sa conductibilité thermique extrêmement élevée, met en contact thermique des parties du cryostat qui devraient se trouver à des températures différentes et perturbe ainsi le bon fonctionnement du cryostat.

Les expériences sur l'hélium confiné présentent encore une autre difficulté. En fait, l'échantillon poreux peut héberger une quantité assez faible d'hélium dans ses pores, tandis que la quantité totale d'échantillon (système poreux plus hélium) doit rester limitée pour éviter que la diffusion multiple ne devienne trop forte. La quantité totale d'hélium que l'on peut physiquement étudier est alors généralement faible. Par conséquent le signal par l'hélium est faible et on doit souvent traiter des données qui ont une statistique pauvre même pour des temps de comptage très longs.

⁴Un échantillon pas complètement rempli est caractérisé par une pression réduite $p < 1$ dans les isothermes d'adsorption (chapitre 2); la pression autour de l'échantillon est toujours inférieure à la pression de vapeur saturante de l'hélium à la même température.

Chapitre 5

Expérience sur eVS

L'expérience menée avec le spectromètre eVS (cfr. paragraphe 4.1.3), visait à mesurer l'énergie cinétique de l'hélium confiné dans le Vycor pour tester l'hypothèse avancée par Glyde et al. [101]. Cette équipe a mené une expérience de diffusion inélastique de neutrons sur l'hélium confiné dans le Vycor en mesurant les excitations élémentaires. Elle trouve que l'intensité du roton n'est pas nulle pour des températures T supérieures à la température $T_c = 1.952$ K à laquelle la superfluidité se produit. D'autre part, Glyde et Griffin proposèrent [38, 39, 22] l'hypothèse selon laquelle l'intensité du roton serait proportionnelle à la fraction condensée (et non pas à la fraction superfluide comme suggéré par Woods et Svensson [19]). Dans l'hypothèse de Glyde et Griffin, l'existence d'une intensité du pic rotonique pour $T > T_c$ devrait signifier que la température de la transition superfluide (T_c) est différente de celle de condensation de Bose-Einstein (T_{BEC}) c'est-à-dire que ce serait la preuve de l'existence d'un condensat de Bose-Einstein en l'absence de superfluidité dans un système quasi-tridimensionnel.

Les mesures conduites avec ce spectromètre sur l'hélium superfluide à travers la transition λ [50, 52] ont montré une bonne capacité à détecter le changement en énergie cinétique qui se produit lors de la condensation de Bose-Einstein. Dans la référence [52] on suggère aussi que la condensation se réalise presque entièrement dans un intervalle de température d'environ 0.2 K en dessous de la température de transition.

Il faut toutefois préciser que l'instrument présente une fonction de résolution très large par rapport à la largeur intrinsèque du pic auquel on s'intéresse, donc on ne peut pas mener une étude de la forme du pic, mais seulement la mesure de sa largeur. On suppose ainsi que la forme de la fonction $n(p)$ est

gaussienne. Avec cette méthode de traitement des données on mesure une énergie cinétique efficace, soit E_K^{eff} , ce qui est une approximation pour deux raisons. Il existe un problème d'erreur systématique à cause de la connaissance approximative de la fonction de résolution et il existe un problème d'erreur sur les déterminations relatives lors du changement de forme de la fonction de distribution de quantité de mouvement. Cette dernière source d'erreur a été l'objet d'études dans la référence [52] et on peut conclure que le changement de forme de la fonction de distribution de quantité de mouvement produit une surestimation du saut de l'énergie cinétique efficace d'environ $\Delta E_K^{\text{eff}} = 0.4$ K entre les résultats pour l'hélium en volume entre $T = 1.18$ K et $T = 2.5$ K. Toutefois le spectromètre, à notre avis, reste un bon instrument pour mesurer, dans les mêmes conditions expérimentales, les différences d'énergie cinétique entre différents états thermodynamiques d'un échantillon.

5.1 Détails expérimentaux

5.1.1 L'échantillon

L'échantillon de Vycor utilisé se présente sous forme de quatre plaquettes de dimensions 30.95 mm x 35.15 mm x 1.90 mm dont les arêtes ont été arrondies. La masse totale de l'échantillon est 10.8150(5) g. L'épaisseur totale de l'échantillon de Vycor est alors de 7.6 mm et a été calculée pour obtenir le maximum de signal tout en gardant la transmission de l'ensemble des matériaux dans le faisceau de neutrons à une valeur de 0.9.

Le Vycor a été nettoyé avec une solution à 30% de H_2O_2 à $T = 85^\circ\text{C}$ pendant une heure environ, rincé à l'eau (qualité millipore) et enfin séché par pompage jusqu'à l'obtention d'une pression résiduelle de 10^{-6} mbar. Les plaquettes ont été transférées dans la cellule de mesure sous boîte à gants en atmosphère d'hélium.

5.1.2 La cellule porte-échantillon

La cellule porte-échantillon, montrée dans la figure 5.1, a été prévue pour permettre l'hébergement de l'échantillon de Vycor en plaquettes et a été réalisée à l'atelier de mécanique du Laboratoire Léon Brillouin par Xavier Agostini et Delphin Louçano. Les parties de la cellule en acier ont été placées

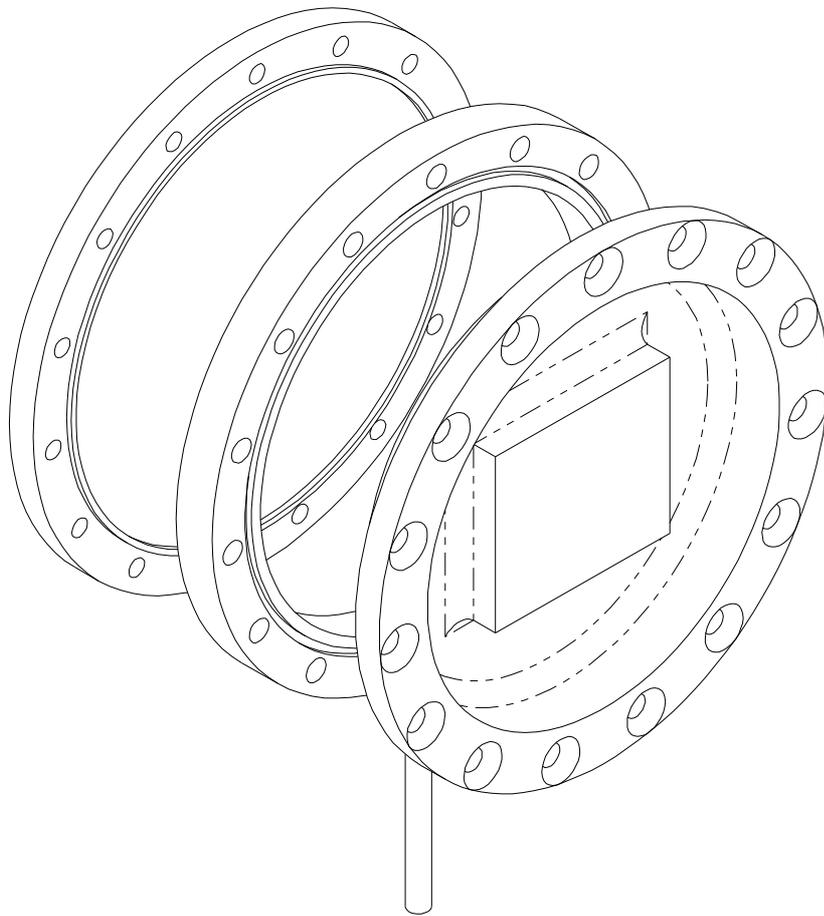


FIG. 5.1 – Vue d’ensemble de la cellule porte-échantillon utilisée pour l’expérience sur l’hélium confiné dans le Vycor avec le spectromètre eVS. Le dessin a été réalisé par Jean-Pierre Ambroise avec le logiciel “*Solid Works*”.

assez loin autour de la zone contenant l’échantillon, pour permettre l’ajustement de sa position de façon à ce qu’elle soit hors du faisceau de neutrons. La cellule est constituée d’un cadre circulaire d’acier inox sur lequel deux fenêtres circulaires (dont le diamètre est $d = 76$ mm) en alliage d’aluminium peuvent être vissées. L’utilisation de l’alliage 7075 (dit aussi A-Z5GU) très résistant à la traction nous a permis de limiter les épaisseurs des fenêtres à 0.6 mm. L’une des fenêtres est profilée pour accueillir les plaquettes, tan-

dis que l'autre est plate. L'étanchéité est réalisée par deux joints en indium entre le cadre et les fenêtres. Un trou, percé à travers le cadre permet le remplissage de la cellule. On y a brasé un tube *Swagelok* de diamètre extérieur $D = 3.2$ mm, pour permettre la connexion avec le tube d'injection monté sur la canne du cryostat.

5.1.3 La configuration expérimentale

J'ai utilisé un cryostat à ^4He du type "orange" en mode froid. Les détecteurs ont été placés à des angles de diffusion θ compris entre 123.69° et 146.25° . L'analyseur choisi est une feuille d'or et l'on exploite la résonance d'absorption à 4905 meV. La largeur à mi-hauteur de cette résonance est de 127 meV et donne la contribution la plus importante à la fonction de résolution.

Dans cette configuration les transferts d'énergie sont compris entre 6 eV et 8 eV et le vecteur d'onde de transfert est compris entre 105 \AA^{-1} et 120 \AA^{-1} comme on le voit sur la figure 5.2. Dans ces conditions, les écarts à l'approximation d'impulsion (cfr. paragraphe 3.2) sont négligeables.

5.1.4 Les états thermodynamiques étudiés

Les mesures ont été menées sur l'hélium confiné dans le Vycor à trois températures différentes $T_1 = 1.835(22)$ K, $T_2 = 1.967(7)$ K et $T_3 = 2.272(4)$ K pour un taux de remplissage de $10.01(7)$ mmol g^{-1} correspondant au dernier point avant la condensation en volume dans l'isotherme d'adsorption d'hélium présentée sur la figure 2.8 de la page 47. La pression, mesurée au cours de l'expérience, a été toujours inférieure à la pression de vapeur saturante de l'hélium à la température de mesure (¹). Chaque mesure a exigé environ 50 heures.

Une dernière mesure a été conduite dans les mêmes conditions expérimentales, sur la même cellule, après avoir enlevé le Vycor, remplie avec de l'hélium (en volume), à $T_{\text{vol}}=2.267(6)$ K. Cette mesure a duré environ 28 heures.

¹en particulier, les pressions mesurées sur la cellule lors de l'expérience de diffusion de neutrons ont été : $15.8 \text{ mbar} < P_{\text{exp}}(T_1) < 16.2 \text{ mbar}$, $21.2 \text{ mbar} < P_{\text{exp}}(T_2) < 22.8 \text{ mbar}$, $50.3 \text{ mbar} < P_{\text{exp}}(T_3) < 54.6 \text{ mbar}$.

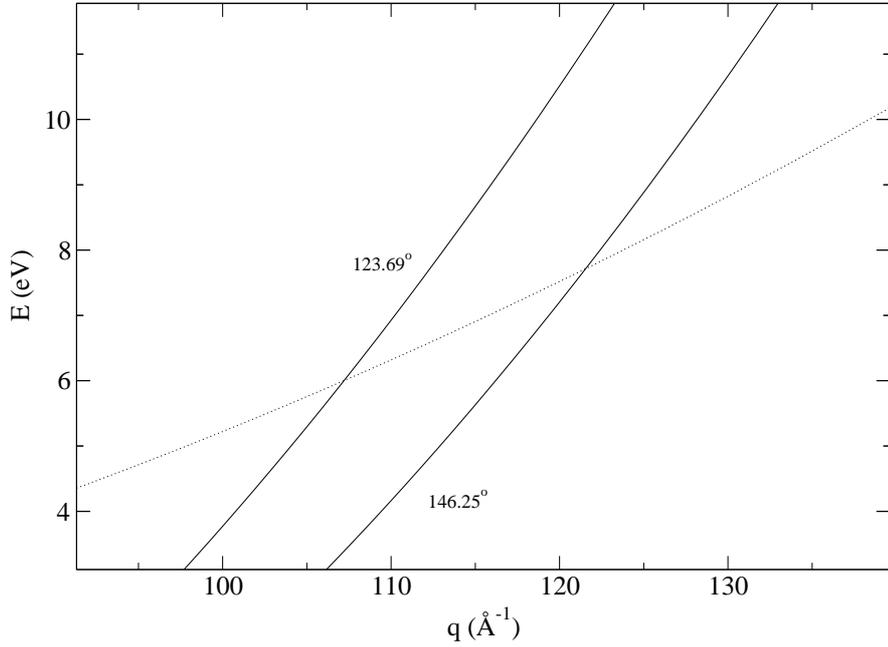


FIG. 5.2 – Région de l'espace (q, ω) balayée par les détecteurs du spectromètre eVS dans les conditions expérimentales utilisées. La ligne en pointillés indique la courbe de recul pour l'hélium.

5.2 La grandeur mesurée

Le nombre de neutrons $c_{\text{in}}(t)\Delta t$ détectés pendant un intervalle de temps Δt autour d'un temps de vol t quand la feuille d'or servant d'analyseur (ou filtre) est placée entre l'échantillon et le détecteur est :

$$c_{\text{in}}(t)\Delta t = \int_0^\infty \left\{ \left[I(E_0) \frac{dE_0}{dt} \Delta t \right] T_{\text{filt}}(E_1) \eta_{\text{det}}(E_1) \Delta \Omega \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E_1} \right\} dE_1 \quad (5.1)$$

où

- la quantité entre crochets représente le nombre de neutrons incidents ayant une énergie située dans un intervalle ΔE_0 autour de la valeur E_0 nécessaire pour que le temps de vol total du neutron soit t quand l'énergie finale du neutron est E_1 . E_0 dépend ici de E_1 .

- $T_{\text{filt}}(E_1)$ est la fonction de transmission du filtre.
- $\eta_{\text{det}}(E_1)$ est l'efficacité du détecteur.

D'une manière analogue, le nombre de neutrons $c_{\text{out}}(t)\Delta t$ détectés dans un intervalle Δt autour d'un temps de vol t quand la feuille d'or (ou filtre) est hors du faisceau diffusé est :

$$c_{\text{out}}(t)\Delta t = \int_0^{\infty} \left\{ \left[I(E_0) \frac{dE_0}{dt} \Delta t \right] \eta_{\text{det}}(E_1) \Delta \Omega \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E_1} \right\} dE_1 \quad (5.2)$$

Ce qui nous intéresse est la différence :

$$\begin{aligned} \Delta c(t)\Delta t &= c_{\text{out}}(t)\Delta t - c_{\text{in}}(t)\Delta t = \\ &= \int_0^{\infty} \left\{ \left[I(E_0) \frac{dE_0}{dt} \Delta t \right] [1 - T_{\text{filt}}(E_1)] \eta_{\text{det}}(E_1) \Delta \Omega \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E_1} \right\} dE_1 \end{aligned} \quad (5.3)$$

La fonction $1 - T_{\text{filt}}$ est dominée par les résonances d'absorption du filtre et pour simplifier on peut la considérer comme une fonction rectangulaire de largeur ΔE_1^* autour de la valeur de la résonance E_1^* soit :

$$1 - T_{\text{filt}} = K \left[\theta \left(E_1 - E_1^* - \frac{\Delta E_1^*}{2} \right) - \theta \left(E_1 - E_1^* + \frac{\Delta E_1^*}{2} \right) \right] \quad (5.4)$$

où $\theta(x)$ représente ici la fonction "marche". Si la largeur ΔE_1^* est suffisamment petite, toutes les quantités dépendantes de E_1 peuvent être considérées comme constantes et l'équation (5.3) devient :

$$\Delta c(t)\Delta t = \left[I(E_0) \frac{dE_0}{dt} \Delta t \right] K \eta_{\text{det}}(E_1^*) \Delta \Omega \Delta E_1^* \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \hbar \omega_1} \quad (5.5)$$

On peut maintenant introduire les résultats de l'approximation d'impulsion donnés par les équations (3.17) et (3.32) dans l'équation (5.5), et l'on obtient :

$$\Delta c(t)\Delta t = \left[I(E_0) \frac{dE_0}{dt} \Delta t \right] K \eta_{\text{det}}(E_1^*) \Delta \Omega \Delta E_1^* \frac{k_1}{k_0} N \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} \frac{m}{\hbar^2 q} J(y(t)) \quad (5.6)$$

Pour simplifier la relation précédente, on considère le comportement des différents termes qui y figurent.

1. Le spectre en énergie des neutrons incidents sur eVS dans l'intervalle d'intérêt se comporte comme :

$$I(E_0) \propto E_0^{-0.9} \quad (5.7)$$

2. à partir des relations cinématiques (4.1) et (4.2) on obtient :

$$\frac{dE_0}{dt} \propto E_0^{1.5} \quad (5.8)$$

3. de manière évidente,

$$k_0 \propto E_0^{0.5} \quad (5.9)$$

Si l'on groupe les quantités qui ne dépendent pas du temps de vol, dans une même constante A , on peut écrire l'équation (5.6) comme :

$$\Delta c(t) \Delta t = A \frac{E_0^{0.1}}{q} J(y(t)) \quad (5.10)$$

La constante A peut être calculée en considérant que la fonction $J(y)$ représente une densité de probabilité normalisée (cf. formule 3.33) soit :

$$\int_{-\infty}^{\infty} J(y) dy = 1 \quad (5.11)$$

5.3 Détermination des paramètres instrumentaux

Avant chaque expérience sur l'instrument eVS, il faut mesurer la position des détecteurs (qui sont mobiles) et la fonction de résolution.

Le paramètre L_0 (cf. paragraphe 4.1) est mesuré directement.

Pour déterminer la position des détecteurs on mène une mesure de diffusion de neutrons sur un échantillon de plomb (Pb), en interposant une feuille d'uranium (U) dans le faisceau incident. On connaît la position en énergie de six résonances d'absorption pour l'uranium, soit E_i^U . La vitesse correspondante du neutron est :

$$v_0^i = \sqrt{\frac{2E_i^U}{m_n}} \quad (5.12)$$

Le rapport entre les vitesses du neutron avant et après diffusion par un atome de masse M , en régime de recul est :

$$\frac{v_1^i}{v_0^i} = \alpha(\theta) = \frac{\cos(\theta) + \left[\left(\frac{M}{m_n} \right)^2 - \sin^2(\theta) \right]}{\frac{M}{m_n} + 1} \quad (5.13)$$

La valeur $\alpha(\theta)$ est peu sensible à la valeur de l'angle de diffusion quand la masse M est grande par rapport à la masse m_n du neutron. Le temps de vol total est, par analogie avec la formule (4.1) :

$$t^i = \frac{L_0}{v_0^i} + \frac{L_1}{v_1^i} + \tau = \frac{L_0}{v_0^i} + \frac{L_1}{v_0^i \alpha(\theta)} + \tau \quad (5.14)$$

où τ est une constante de retard résultant de plusieurs effets et L_1 a été définie dans le paragraphe 4.1. Les positions des pics d'absorption de l'uranium en temps de vol permettent un ajustement des deux valeurs L_1 et τ indépendamment des valeurs des angles de diffusion.

Les valeurs des angles de diffusion θ sont déterminées par la mesure du temps de vol t où l'on observe les pics de diffraction d'un échantillon de Pb cristallin. Si la distance entre les plans de Bragg du plomb est d on peut écrire :

$$2d \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = n \frac{t - \tau}{L_0 + L_1} \frac{h}{m_n} \quad (5.15)$$

Ayant déterminé une première fois les angles de diffusion, on peut répéter la détermination des deux valeurs L_1 et τ et ensuite celles de θ jusqu'à l'obtention d'un ensemble de valeurs compatibles.

La fonction de résolution d'eVS est la convolution de plusieurs composantes dues à la distribution des valeurs des paramètres de la diffusion. En particulier, au lieu d'une valeur, on a une distribution autour d'une valeur pour le parcours primaire L_0 , le parcours secondaire L_1 , l'angle de diffusion θ , le temps de vol t , la constante de retard τ et l'énergie finale E_1 .

Les contributions issues des distributions des valeurs pour L_0 , L_1 , θ , t et τ peuvent être calculées par simulation numérique et ont une forme gaussienne. La contribution due à la largeur de la résonance d'absorption de la feuille d'or est déterminée en traitant les données de diffusion par le plomb utilisées pour la détermination des angles de diffusion. La forme du pic intrinsèque dû au plomb est gaussienne avec une largeur bien décrite par la théorie de Debye-Waller. La largeur totale observée est issue de la convolution de toutes les composantes de la fonction de résolution et de la gaussienne intrinsèque du Pb. On peut extraire ainsi la composante due à la largeur de la résonance de la feuille d'or qui a une forme lorentzienne.

La fonction de résolution dans l'espace y est une fonction de Voigt, résultant de la convolution entre une gaussienne et une lorentzienne.

5.4 Traitement des données

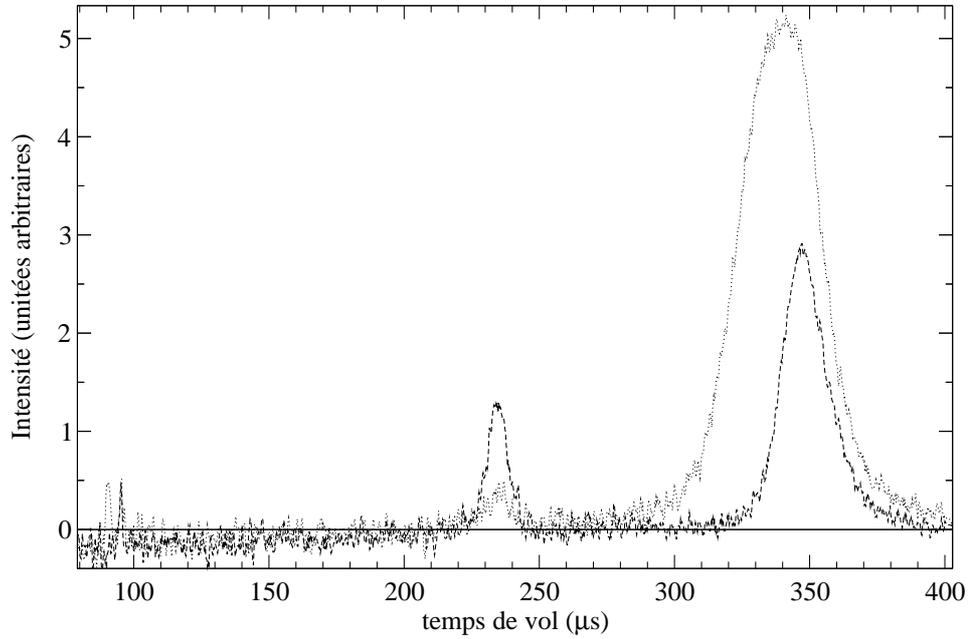


FIG. 5.3 – Spectres “différence” selon l’équation 5.3 pour un détecteur placé à $\theta = 146.25^\circ$. La ligne en pointillés correspond à l’hélium confiné dans le Vycor à $T_1=1.835(22)$ K tandis que la ligne en tirets correspond à l’hélium en volume à $T_{\text{vol}}=2.267(6)$ K. Le pic au temps de vol $t = 235 \mu\text{s}$ est dû à l’hélium et est celui qui nous intéresse. Le pic à $t = 350 \mu\text{s}$ dans le spectre de l’hélium en volume est dû à l’Al des fenêtres de la cellule. Le pic à $t = 340 \mu\text{s}$ dans le spectre de l’hélium confiné est dû aux composantes du Vycor (Si, O, B, Al) et à l’Al de la cellule. Le petit pic à $t = 90 \mu\text{s}$ est dû à la deuxième résonance du filtre d’Au (à 60.3 eV).

Les données brutes, soit $\Delta c(t)\Delta t$, issues de la soustraction de la formule (5.3) en temps de vol (figure 5.3) sont d’abord traitées pour éliminer le pic dû aux masses plus lourdes (Al, Si, O, B) : on mène un ajustement dans l’espace des temps de vol avec des fonctions gaussiennes convoluées avec la résolution expérimentale mesurée. On soustrait cet ajustement aux données et on transforme le spectre de chaque détecteur, dans l’espace y pour la masse de l’hélium, selon la formule (5.10). On mène ensuite un ajustement

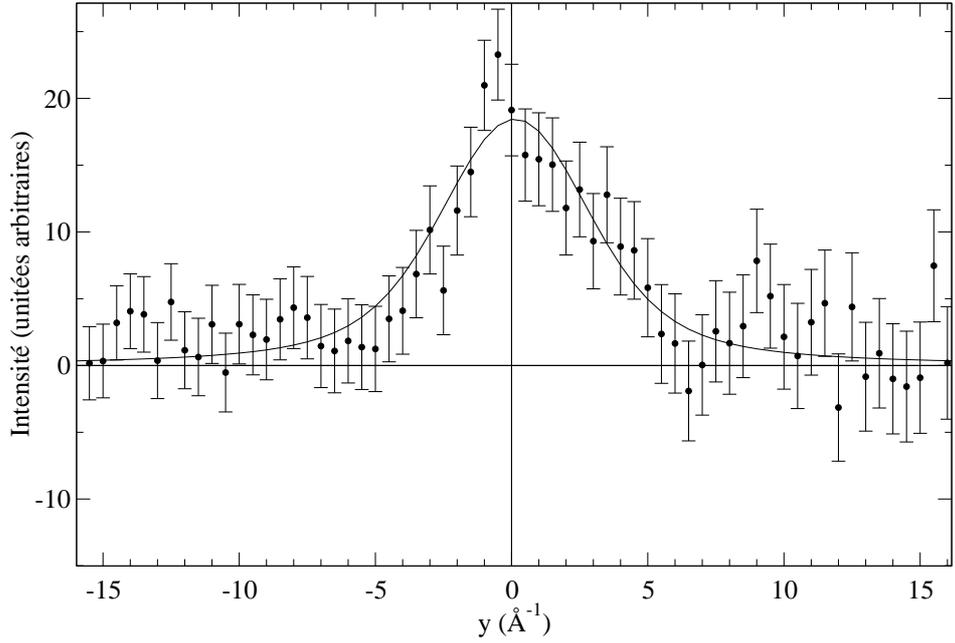


FIG. 5.4 – Fonction $J(y)$ pour un détecteur placé à $\theta = 140.13^\circ$ (points avec erreur) et ajustement avec une fonction de Voigt (ligne continue). Les données se réfèrent à la mesure sur l'hélium confiné dans le Vycor à $T_1=1.835(22)$ K.

avec une fonction gaussienne convoluée avec la fonction de résolution $R(y)$ mesurée (figure 5.4).

Les valeurs obtenues par les ajustements pour le paramètre σ_i et pour son erreur $\Delta\sigma_i$ des gaussiennes intrinsèques sont utilisées pour calculer une moyenne pondérée $\bar{\sigma}$:

$$\bar{\sigma} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{det}}} \frac{\sigma_i}{\Delta\sigma_i^2}}{\sum_{i=1}^{n_{\text{det}}} \frac{1}{\Delta\sigma_i^2}} \quad (5.16)$$

L'erreur, $\Delta\bar{\sigma}$, que l'on associe à cette détermination de $\bar{\sigma}$ est la racine carrée de l'estimation de la variance :

$$\Delta\bar{\sigma} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{det}}} (\sigma_i - \bar{\sigma})^2}{n_{\text{det}} - 1}} \quad (5.17)$$

Pour cette expérience, on a seulement utilisé les données issues de 16

détecteurs placés à des angles θ compris entre 123.69° et 146.25° . Les spectres issus des 16 autres détecteurs, placés entre 94.62° et 117.59° , ont les deux pics issus de la diffusion par l'hélium et par les autres espèces atomiques trop rapprochés. La soustraction de l'ajustement du pic issu des masses plus lourdes par rapport à l'hélium peut alors perturber la région où se trouve le pic de l'hélium.

5.5 Résultats expérimentaux

Les résultats de la série de mesures décrites dans les paragraphes précédents sont présentés dans le tableaux 5.1 et sur la figure 5.5. Les valeurs de l'énergie cinétique efficace ont été calculées par la relation (3.36).

Les résultats pour l'hélium confiné sont affectés par une erreur élevée à

Système	Température (K)	$\bar{\sigma}(\text{\AA}^{-1})$	E_K^{eff} (K)
hélium confiné	1.835(22)	1.33(15)	32.2(7.3)
hélium confiné	1.967(7)	1.60(10)	46.5(5.8)
hélium confiné	2.272(4)	1.67(14)	50.7(8.5)
hélium en volume	2.267(6)	0.81(3)	11.93(88)

TAB. 5.1 – Résultats expérimentaux de l'expérience sur eVS.

cause de la faiblesse du signal mesuré. Toutefois ces résultats suggèrent que l'énergie cinétique moyenne par atome croît entre $T_1 = 1.835(22)$ K et $T_2 = 1.967(7)$ K. En supposant que cette croissance est due à la destruction du condensat de Bose-Einstein, ces mesures représentent un indice que la transition superfluide pour l'hélium confiné dans le Vycor, observée à une température $T_c = 1.952$ K [87], est accompagnée par la transition de Bose-Einstein. Cela est en désaccord avec la suggestion de Glyde et al. [101], qui avaient mesuré les excitations élémentaires de l'hélium confiné dans le Vycor et qui avaient trouvé de l'intensité pour le roton dans ce système à une température $T > T_c$.

Les données présentées ici, suggèrent soit que l'hypothèse de proportionnalité entre l'intensité des modes rotoniques et la fraction condensée n_0 est fautive, soit que la présence d'hélium en volume autour de l'échantillon de Vycor

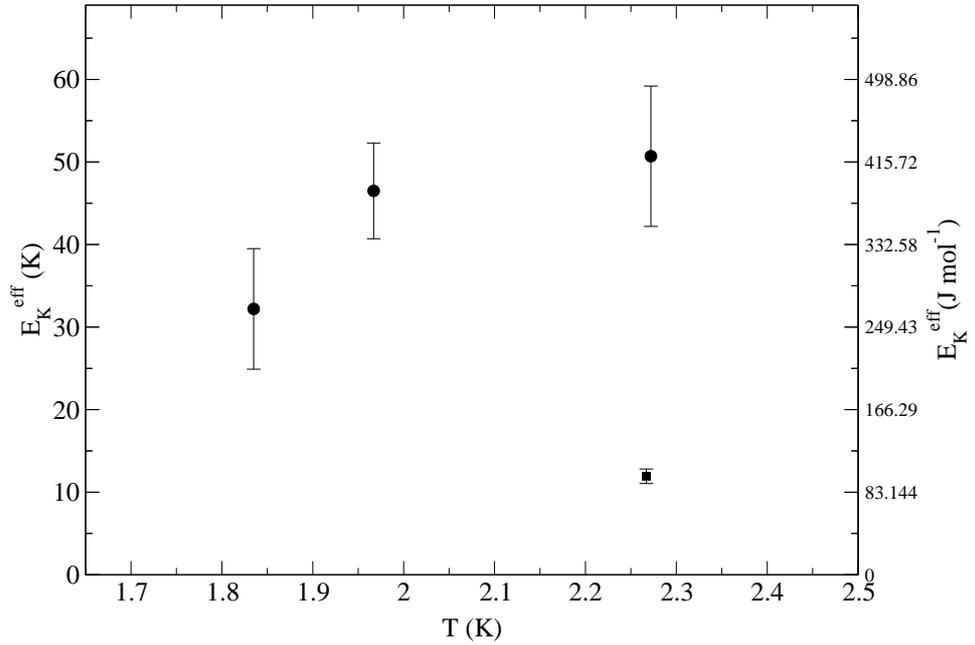


FIG. 5.5 – Résultats pour l'énergie cinétique efficace moyenne par atome, E_K^{eff} , issus de l'expérience sur le spectromètre eVS. Les cercles représentent les résultats pour l'hélium confiné dans le Vycor, le carré celui pour l'hélium en volume.

pendant l'expérience de Glyde et al. [101] a influencé leur résultats. Les données d'eVS montrent encore que l'énergie cinétique moyenne par atome est significativement plus importante dans le cas de l'hélium confiné que dans celui de l'hélium en volume à la même température. Cela est en accord avec les résultats de l'hélium confiné (en couches) dans les pores de ACF (*Activated Carbon Fibre*) [160].

En ce qui concerne la mesure absolue de l'énergie cinétique on peut noter que la valeur mesurée pour l'hélium en volume est en désaccord avec celles reportées par Mayers et al. [50] ($E_K^{\text{eff}} = 16.9(3)$ K). Cela indique une erreur systématique sur les déterminations expérimentales (dépendant de la géométrie de la cellule par exemple).

Chapitre 6

Expériences sur MIBEMOL

Deux expériences ont été menées sur l'hélium confiné dans les MCM-41 avec le spectromètre MIBEMOL.

Les expériences visaient à mesurer les excitations élémentaires de l'hélium confiné dans les MCM-41, pour mettre en évidence d'éventuelles différences par rapport aux excitations observées pour l'hélium en volume. En raison du flux de neutrons trop faible pour l'étude d'une quantité d'hélium aussi petite que celle que l'on peut adsorber dans un échantillon poreux, une étude quantitative n'est pas possible; on cherche donc à mettre en évidence des différences qualitatives. En particulier on veut mettre en relation la présence d'excitations et la condensation capillaire.

La première expérience a été menée en utilisant un cryostat à dilution. L'utilisation d'un capillaire d'injection a causé l'engorgement de ce dernier par de l'hélium liquide comme l'on a décrit dans le paragraphe 4.3. En fait, lors de l'obtention d'une température $T = 94.8(1)$ mK au niveau de la cellule, on a mesuré une pression de $0.24(1)$ mbar sur le capillaire d'injection ⁽¹⁾. Cette pression correspond à la pression de vapeur saturante de l'hélium à $T \approx 1.05$, tandis que la pression de vapeur saturante de l'hélium à $T = 0.1$ K est $P = 4.8 \cdot 10^{-33}$ mbar [159]. Au lieu d'avoir un équilibre entre hélium adsorbé et hélium gazeux, on est en présence d'un équilibre entre le liquide et la vapeur dans le capillaire d'injection, à l'endroit où il est à la température $T = 1.05$ K. On n'a ainsi pas pu contrôler l'état thermodynamique de l'échantillon. Le contrôle de la température a été très difficile pour la même raison : l'hélium condensé dans le capillaire d'injection a mis en

¹La correction due aux effets thermomoléculaires (note 3 de la page 37) est négligeable (0.01 mbar environ).

contact thermique deux étages du cryostat en provoquant des fluctuations en température considérables.

Une deuxième expérience a été menée en utilisant un cryostat *orange* en mode froid. Ce cryostat ne peut pas atteindre des températures très basses au niveau de la cellule, mais il ne nécessite pas un isolement thermique très poussé. On peut donc utiliser un capillaire moins long et de diamètre intérieur plus grand (3 mm environ), qui, conjointement aux températures plus élevées mises en jeu, réduit considérablement les possibilités de condensation de liquide dans le capillaire.

Cet arrangement expérimental est particulièrement adapté à une étude en remplissage sans variations de la température de l'échantillon. Pour une étude en température, en fait, on doit faire varier la température de la cellule à l'aide de résistances chauffantes, tandis que la température du reste du cryostat reste *grosso modo* la même. Dans ces conditions, il pourrait arriver qu'une partie du capillaire d'injection reste à basse température, tandis que la cellule est à température plus élevée. La pression d'équilibre entre le liquide et le gaz dans cette partie du capillaire peut devenir plus basse que celle entre adsorbant et gaz dans la cellule, en provoquant la condensation de liquide dans le capillaire.

6.1 Détails expérimentaux

6.1.1 L'échantillon

L'échantillon poreux utilisé est la poudre de MCM-41 produite à Mulhouse et dont on a mesuré l'isotherme d'adsorption présentée sur la figure 2.7. L'échantillon a été dégazé à $T = 100^\circ\text{C}$ jusqu'à l'obtention d'une pression de $3 \cdot 10^{-4}$ mbar. Le dégazage a été effectué dans la cellule porte-échantillon, déjà montée sur la canne du cryostat et utilisée pour l'expérience de diffusion de neutrons.

6.1.2 La cellule porte-échantillon

La cellule porte-échantillon est un cylindre creux en aluminium 5056A (ou AG5M) de diamètre extérieur $d_e = 17$ mm et de diamètre intérieur $d_i = 16$ mm collé avec du *stycast* sur une bride en laiton. Cette bride est

connectée à une bride homologue montée à l'extrémité du capillaire d'injection. L'étanchéité est assurée par un joint en indium.

6.1.3 La configuration expérimentale

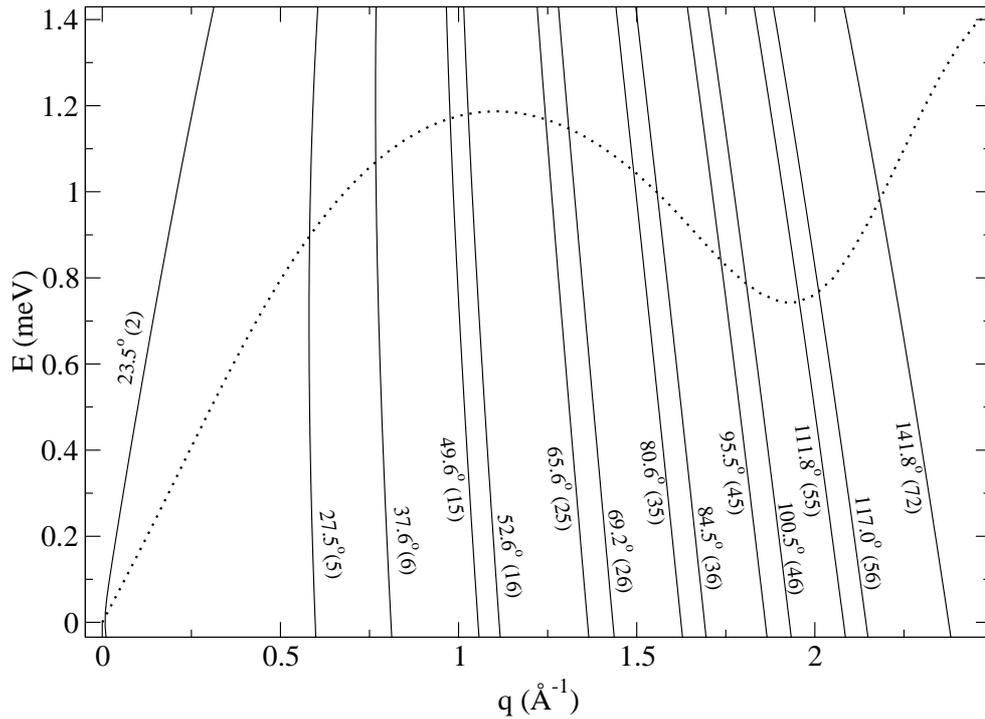


FIG. 6.1 – Région de l'espace (q, ω) balayée par les détecteurs du spectromètre MIBEMOL dans le cas d'une longueur d'onde incidente $\lambda = 5 \text{ \AA}$. La ligne en pointillés indique la courbe phonon - maxon - roton pour l'hélium en volume. Le nombre entre parenthèses indique le numéro d'ordre du spectre correspondant.

La longueur d'onde choisie pour les neutrons incidents est $\lambda = 5 \text{ \AA}$. Dans ces conditions les détecteurs utilisés balayent la région de l'espace (q, ω) indiquée dans la figure 6.1.

La durée d'un canal de temps est $\Delta t = 5.7 \mu\text{s}$. La vitesse du *chopper* 4 est de 10000 tours par minute, tandis que les autres disques tournent à une vitesse de 20000 tours par minute.

6.1.4 Les états thermodynamiques étudiés

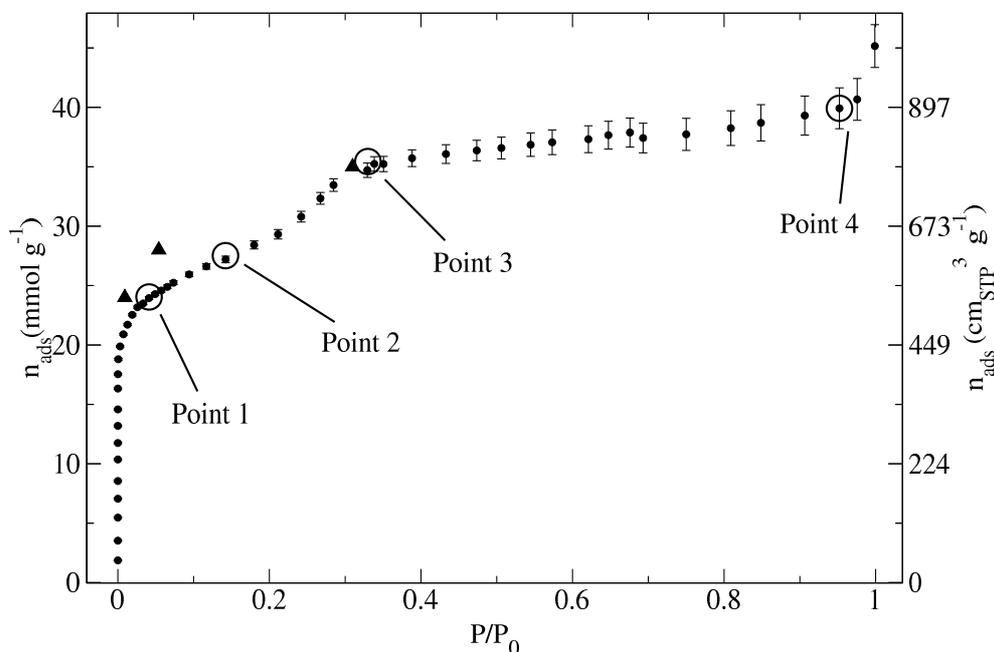


FIG. 6.2 – États de remplissage choisis pour l'expérience sur l'hélium confiné dans les MCM-41 de Mulhouse, menée avec le spectromètre MIBEMOL. Les disques pleins représentent l'isotherme d'adsorption d'hélium à $T = 2.48$ K, les cercles sont les remplissages choisis sur l'isotherme d'adsorption. Les triangles remplis représentent les valeurs de l'isotherme d'adsorption réalisée pendant l'expérience de diffusion de neutrons en mesurant la pression sur l'échantillon rempli à $T = 1.2$ K.

Les mesures ont été menées sur les MCM-41 vides et à différents remplissages : $r_1=24$ mmol g^{-1} , $r_2=28$ mmol g^{-1} , $r_3=35$ mmol g^{-1} et $r_4=40$ mmol g^{-1} . Les remplissages choisis sont donnés sur la figure 6.2 où l'on montre leur correspondance sur la courbe de l'isotherme d'adsorption d'hélium.

La mesure des MCM-41 vides et les mesures des remplissages r_1 et r_2 ont exigé 23 heures de faisceau, les mesures des remplissages r_3 et r_4 ont exigé 40 heures de faisceau. Une éventuelle normalisation de l'intensité nécessitant une détermination de l'efficacité des détecteurs, une mesure a été conduite sur un échantillon cylindrique de vanadium pendant deux heures environ.

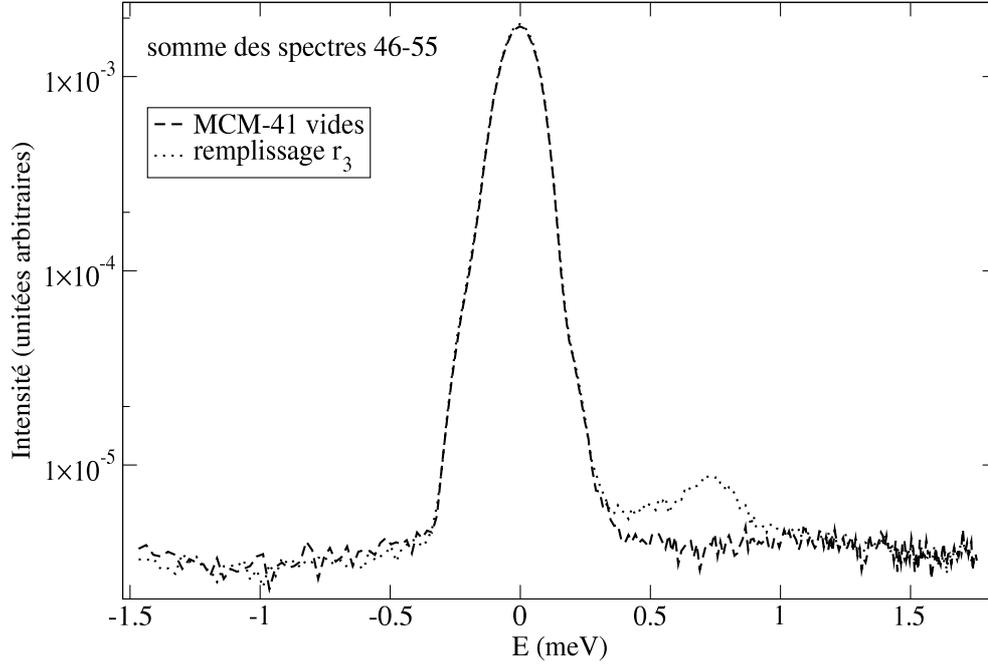


FIG. 6.3 – Résultats de l’expérience de diffusion de neutrons avec le spectromètre MIBEMOL pour les détecteurs placés entre 100.5° ($q(\omega = 0) = 1.93\text{\AA}^{-1}$) et 111.8° ($q(\omega = 0) = 2.08\text{\AA}^{-1}$) (région du roton). L’échelle logarithmique permet de voir en même temps le pic élastique et la faible intensité supplémentaire due aux excitations de l’hélium confiné. La ligne en tirets représente le spectre issu des MCM-41 vides, la ligne en pointillés, celui issu des MCM-41 remplis avec 35 mmol g^{-1} (remplissage r_3).

La température, constante tout au long de l’expérience, jusqu’à la réalisation du remplissage r_4 , a été $T = 1.20(2)$ K. Lors de l’injection de la dernière quantité de gaz, la température a augmenté jusqu’à $T = 1.32(2)$ K. Cela est probablement dû à la condensation de liquide dans le capillaire d’injection avec pour conséquence un contact thermique entre des étages différents du cryostat. Les données issues d’un état thermodynamique (remplissage et température) ont été obtenues sous la forme de plusieurs *run* expérimentaux de durée limitée (d’un minimum de 30 mn à un maximum de 2 h) pour pouvoir vérifier l’absence de fluctuations du signal avant leur addition. Il se trouve que, à l’exception du dernier remplissage r_4 , une fois atteint l’équilibre

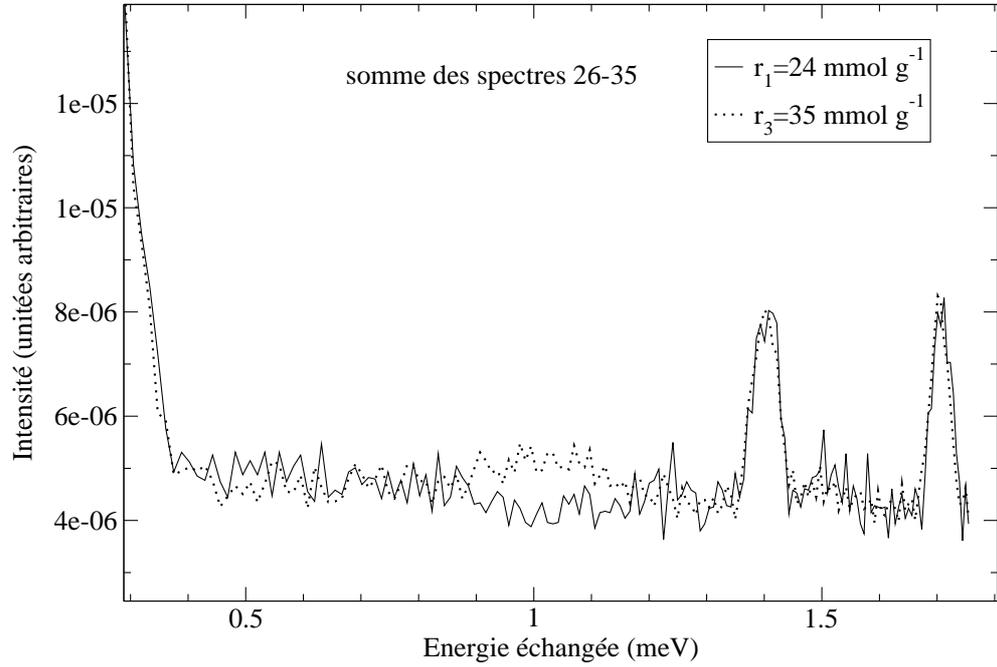


FIG. 6.4 – Résultats de l'expérience de diffusion de neutrons avec le spectromètre MIBEMOL pour les détecteurs placés entre 69.2° ($q(\omega = 0) = 1.43\text{\AA}^{-1}$) et 80.6° ($q(\omega = 0) = 1.62\text{\AA}^{-1}$).

thermique, les spectres sont compatibles et on peut les sommer. La pression sur l'échantillon a toujours été inférieure à la pression de vapeur saturante de l'hélium à la température de mesure, sauf dans le cas du dernier remplissage r_4 .

6.2 La grandeur mesurée

Le nombre de neutrons $c(t)\Delta t$ détectés pendant un intervalle Δt autour d'un temps de vol t est :

$$c(t)\Delta t = \Phi \eta_{\text{det}}(E_1) f_{\text{auto}} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial t} \Delta \Omega \Delta t \quad (6.1)$$

où :

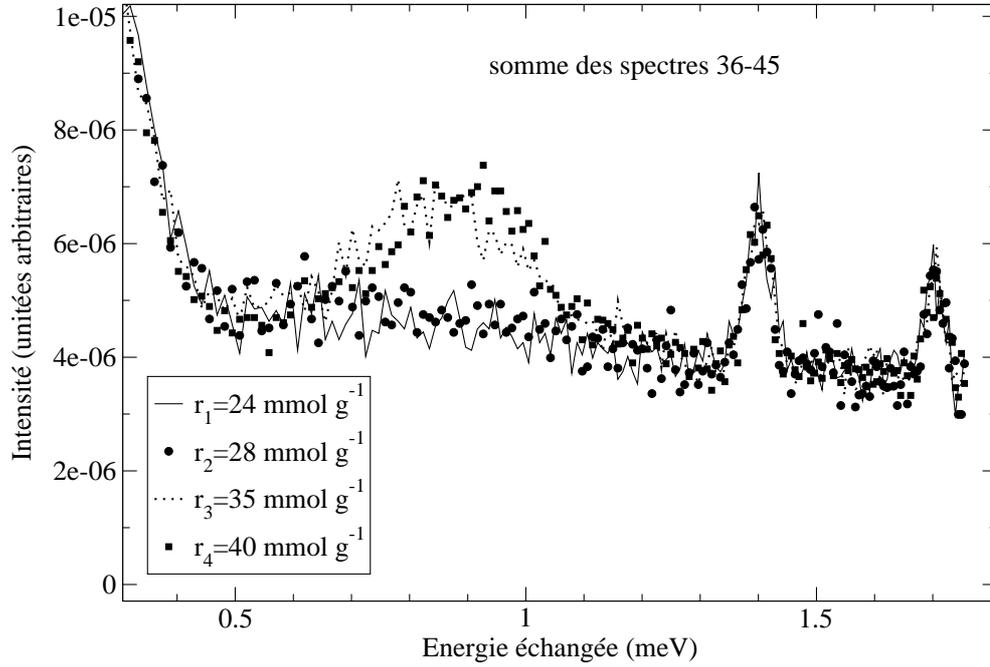


FIG. 6.5 – Résultats de l'expérience de diffusion de neutrons avec le spectromètre MIBEMOL pour les détecteurs placés entre 84.5° ($q(\omega = 0) = 1.69 \text{ \AA}^{-1}$) et 95.5° ($q(\omega = 0) = 1.86 \text{ \AA}^{-1}$).

- Φ est le flux de neutrons au niveau de l'échantillon,
- $\eta_{\text{det}}(E_1)$ est l'efficacité du détecteur pour les neutrons d'énergie E_1 ,
- f_{auto} est le facteur d'autoatténuation de l'échantillon,
- $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial t}$ est la section efficace de diffusion en échelle de temps de vol.

La section efficace de diffusion en échelle de temps de vol est reliée à la section efficace de diffusion par la relation :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial t} = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \frac{d\omega}{dt} \quad (6.2)$$

Le facteur $\frac{d\omega}{dt}$ peut être calculé à partir des relations (4.1) et (4.2) ce qui donne :

$$\frac{d\omega}{dt} = \frac{m_n L_1^2}{\hbar \left(t - \frac{L_0}{v_0}\right)^3} \quad (6.3)$$

Si on introduit les relations (6.2), (6.3) et (3.12) dans l'équation (6.1) on obtient :

$$c(t)\Delta t = \Phi \eta_{\text{det}}(E_1) f_{\text{auto}} \frac{m_n L_1^2}{\hbar \left(t - \frac{L_0}{v_0}\right)^3} \frac{k_1}{k_0} N \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} S(\vec{q}, \omega) \Delta\Omega \Delta t \quad (6.4)$$

On introduit le temps de vol t_1 du neutron entre l'échantillon et le détecteur :

$$t_1 \equiv \frac{L_1}{v_1} = t - \frac{L_0}{v_0} \quad (6.5)$$

où :

$$\frac{L_0}{v_0} \equiv t_0 \quad (6.6)$$

est le temps de vol du neutron entre la position occupée à l'origine des temps et la position de l'échantillon.

La quantité de mouvement du neutron diffusé est :

$$\hbar k_1 = m_n v_1 = m_n \frac{L_1}{t_1} \quad (6.7)$$

On peut grouper toutes les constantes de l'expérience dans une constante A , l'expression (6.4) devient alors :

$$c(t) = \Phi \eta_{\text{det}}(E_1) f_{\text{auto}} \frac{A}{t_1^4} S(\vec{q}, \omega) \Delta\Omega \quad (6.8)$$

6.3 Traitement des données

Les données issues de l'expérience avec le spectromètre MIBEMOL ne sont exploitables que de manière qualitative. En raison de la faiblesse du signal mesuré, on est obligé de sommer les spectres issus de plusieurs détecteurs couvrant une région de l'espace (q, ω) sur lequel le facteur de structure $S(q, \omega)$ ne peut pas être considéré constant. On ne considère que la quantité $c(t)$.

On a ainsi tenu compte seulement du facteur de normalisation Φ pour pouvoir sommer les différents *run* expérimentaux et comparer les spectres ainsi obtenus, issus des différents états thermodynamiques. On a aussi transformé simplement t en $\hbar\omega$ à l'aide des relations cinématiques.

6.4 Résultats expérimentaux

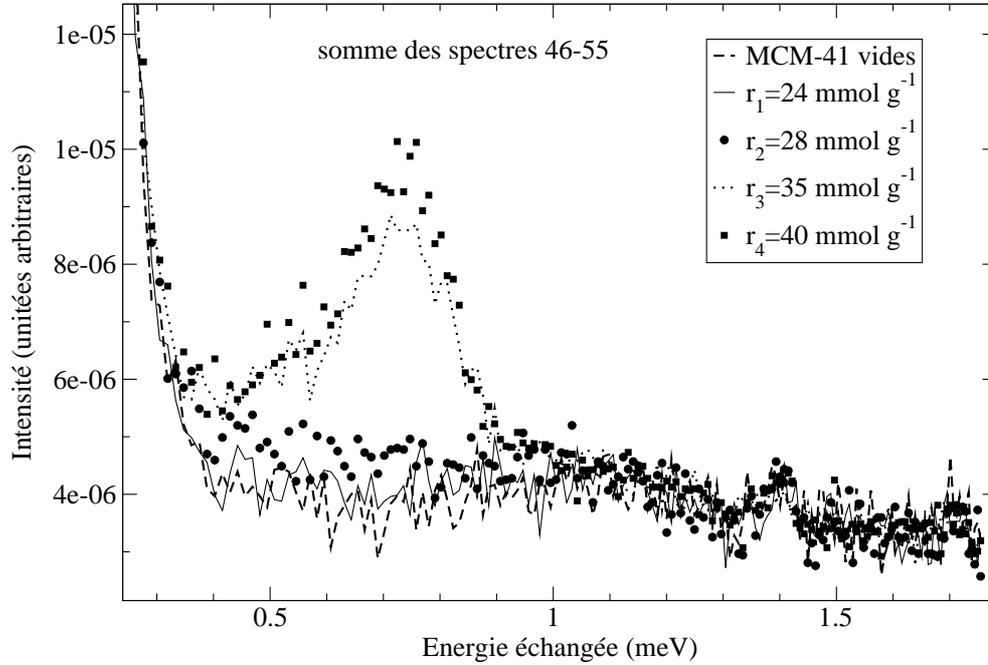


FIG. 6.6 – Résultats de l'expérience de diffusion de neutrons avec le spectromètre MIBEMOL pour les détecteurs placés entre 100.5° ($q(\omega = 0) = 1.93 \text{ \AA}^{-1}$) et 111.8° ($q(\omega = 0) = 2.08 \text{ \AA}^{-1}$) (région du roton).

Les figures 6.3, 6.4, 6.5, 6.6 et 6.7 montrent les résultats de l'expérience. Tous les pics qui se présentent pour tous les remplissages sont issus des réflexions des neutrons par les écrans du cryostat et par d'autres parties du spectromètre, après diffusion élastique par les MCM-41. On peut voir que le remplissage r_1 ne présente aucune différence (dans la limite des erreurs expérimentales) par rapport aux MCM-41 vides dans la partie inélastique du spectre. Cela peut signifier que l'hélium correspondant à ce remplissage adhère aux surfaces des pores sous la forme d'une phase solide en équilibre avec sa vapeur à une pression très faible.

Le remplissage r_2 montre un signal inélastique très faible et très large en énergie dans la région où l'on trouve le roton pour l'hélium en volume. Ce

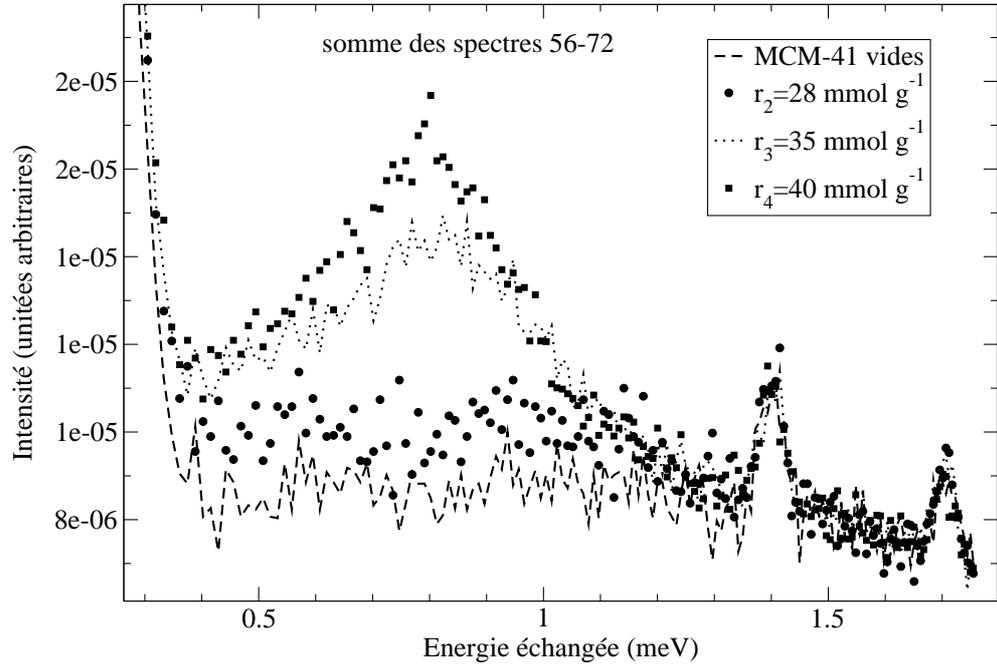


FIG. 6.7 – Résultats de l'expérience de diffusion de neutrons avec le spectromètre MIBEMOL pour les détecteurs placés entre 117.0° ($q(\omega = 0) = 2.14 \text{ \AA}^{-1}$) et 141.8° ($q(\omega = 0) = 2.37 \text{ \AA}^{-1}$).

signal disparaît pour $q < 1.7 \text{ \AA}^{-1}$.

Le remplissage r_3 montre des excitations bien définies près des positions occupées par les excitations de l'hélium en volume. On arrive à détecter ces excitations pour $q \geq 1.3 \text{ \AA}^{-1}$.

Le remplissage r_4 montre le même comportement que le remplissage r_3 , avec un peu d'intensité inélastique en plus. Ce remplissage ne correspond pas à un état thermodynamique bien défini. En particulier on peut affirmer que lors de cette mesure il y a eu formation d'hélium en volume, mais on ne peut pas savoir s'il était dans la cellule ou dans le capillaire d'injection. Dans les deux cas, l'état de remplissage réel de l'échantillon ne peut pas être connu avec précision.

Chapitre 7

Expérience sur IN6

L'expérience avec le spectromètre IN6 visait à mesurer le comportement des excitations élémentaires de l'hélium confiné pour mettre en évidence d'éventuelles différences par rapport au comportement de l'hélium en volume. Les conditions de flux particulièrement favorables que l'on a sur cet instrument ont permis une étude quantitative.

7.1 Détails expérimentaux

7.1.1 L'échantillon

L'échantillon utilisé pour le confinement a été le même que lors de l'expérience avec le spectromètre MIBEMOL. Il s'agit des MCM-41 produits à Mulhouse dont j'ai présenté l'isotherme d'adsorption d'hélium sur la figure 2.7.

Le dégazage de l'échantillon a été mené à $T \approx 100^\circ\text{C}$ jusqu'à l'obtention d'une pression résiduelle d'environ 10^{-4} mbar.

7.1.2 La cellule porte-échantillon

Pour éviter les problèmes consécutifs à l'utilisation du capillaire d'injection j'ai conçu une cellule spéciale, que j'ai remplie et scellée à température ambiante. De cette manière on n'a plus besoin du capillaire d'injection lors de l'expérience de diffusion de neutrons.

La cellule est composée d'une bride circulaire de diamètre 96 mm et d'un

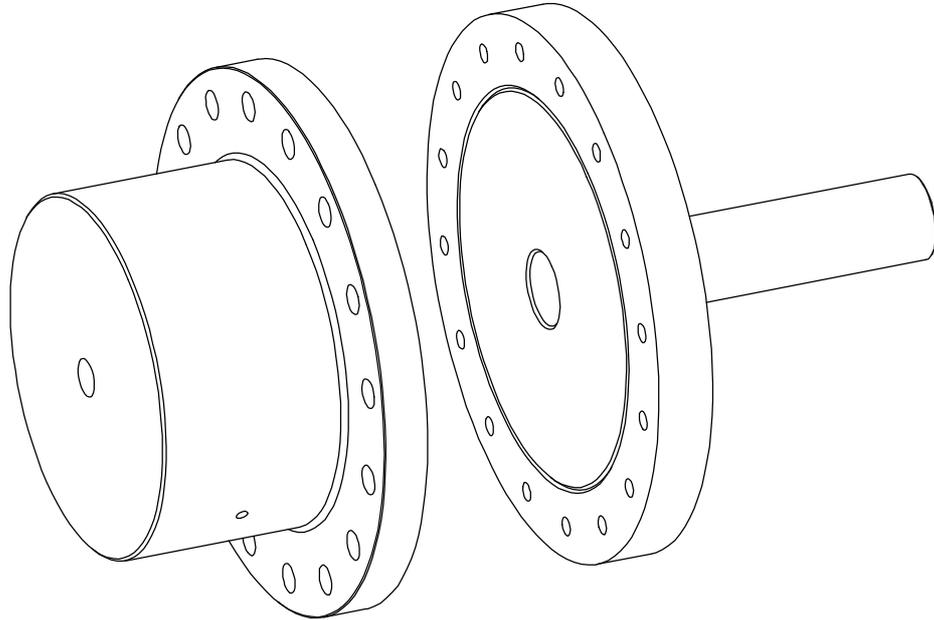


FIG. 7.1 – Vue d’ensemble de la cellule porte-échantillon utilisée pour l’expérience sur l’hélium confiné dans les MCM-41 avec le spectromètre IN6. La partie à droite est en aluminium et contient les MCM-41, tandis que la partie à gauche est en laiton et sert de réservoir pour l’hélium. Le dessin a été réalisé par André Gabriel (Laboratoire Léon Brillouin) avec le logiciel “*Solid Works*”.

cylindre creux de diamètre extérieur $d_e = 17$ mm et diamètre intérieur $d_i = 15$ mm en aluminium, obtenus à partir du même barreau (pour éviter toute brasure).

Un capuchon de laiton, présentant un important volume cylindrique creux de diamètre intérieur $d_i = 68$ mm, est appliqué à la bride. L’étanchéité de cette connexion se fait à l’aide d’un joint d’indium.

Un tube en cuivre recuit est connecté, à l’aide d’une brasure, en correspondance à une ouverture se trouvant dans le capuchon de laiton et est utilisé pour le remplissage de la cellule.

La poudre de MCM-41 est logée dans le cylindre d’aluminium et est maintenue en place par une cloison en aluminium, à l’intérieur du cylindre.

On a réalisé deux exemplaires de cette cellule pour pouvoir les remplir avec

deux taux d'hélium différents. Les deux cellules sont ensuite remplies avec les MCM-41 (sous boîte à gants) avec respectivement $m_1 = 1.891(2)$ g et $m_2 = 1.860(2)$ g et connectées au système de manipulation de gaz. Les MCM-41 sont ensuite dégazés comme on l'a décrit dans la section précédente.

On mesure le volume libre par expansion volumique du gaz hélium et on obtient $V'_1 = 114.87(39)$ cm³ et $V'_2 = 114.98(40)$ cm³.

D'après les expériences avec le spectromètre MIBEMOL on a choisi 28 mmol g⁻¹ et 35 mmol g⁻¹ comme étant les remplissages intéressants.

On remplit les deux cellules à la température ambiante avec les pressions $P_1 = 11.45(4)$ bar et $P_2 = 14.49(4)$ bar en obtenant les remplissages $r'_1 = 28.08(22)$ mmol g⁻¹ et $r'_2 = 36.15(26)$ mmol g⁻¹.

Avec une pince spéciale on écrase le tube en cuivre recuit en réalisant une vraie soudure à froid. On dépose une goutte d'étain sur cette soudure à froid pour la sécuriser. Les soudures ont été testées avec un détecteur d'hélium portable avant et après le dépôt d'étain : aucune fuite n'a été détectée.

7.1.3 La configuration expérimentale

La longueur d'onde choisie pour les neutrons incidents est $\lambda = 4.62$ Å. La région balayée par les détecteurs pour cette valeur de la longueur d'onde incidente est représentée sur la figure 7.2.

La durée d'un canal de temps de vol est $\Delta t = 10.875$ μ s, la vitesse du *chopper* est de 5406 tours par minute.

Une mesure sur un échantillon constitué par une feuille de vanadium enroulée nous permet la normalisation par l'efficacité des détecteurs.

7.1.4 Les états thermodynamiques étudiés

Les deux cellules sont remplies avec les remplissages $r'_1 = 28.08(22)$ mmol g⁻¹ (point 2 de la figure 6.2) et $r'_2 = 36.15(26)$ mmol g⁻¹ (point 3 de la figure 6.2).

La première cellule fournit un signal de référence correspondant aux premières couches adsorbées sur les MCM-41 tandis que la cellule 2 nous fournit le signal par l'hélium liquide obtenu par condensation capillaire.

L'état de remplissage de l'échantillon varie avec la température : par exemple, les MCM-41 dans la cellule 2 sont remplis avec $r'_2 = 36.15(26)$ mmol g⁻¹ quand la pression du gaz dans la cellule est négligeable. A $T = 2.48$ K, au remplis-

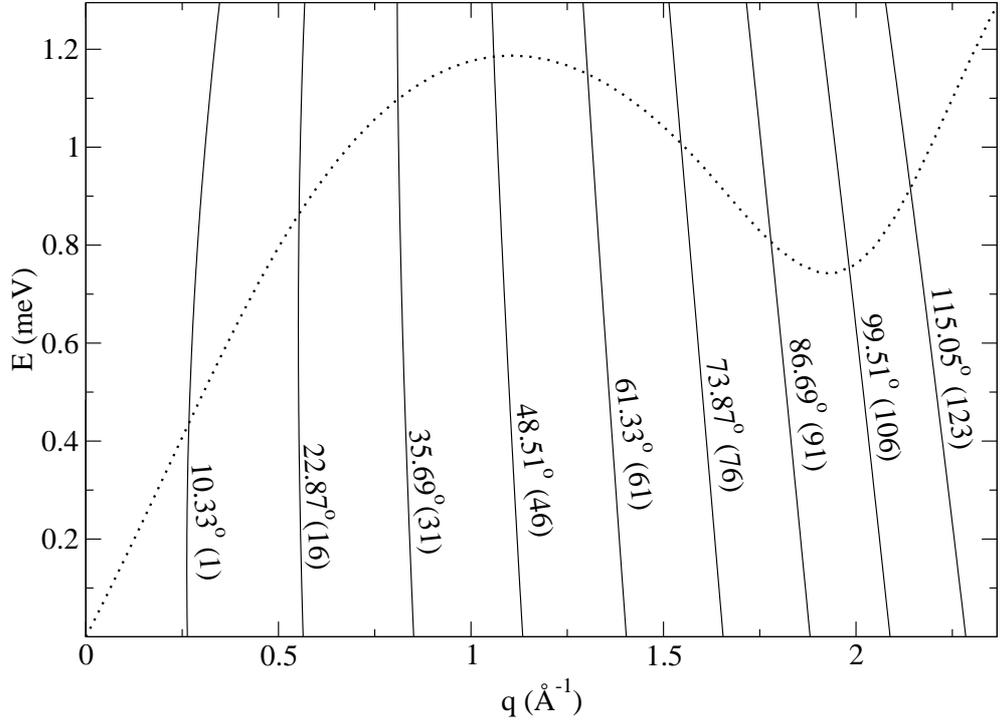


FIG. 7.2 – Région de l'espace (q, ω) balayée par les détecteurs du spectromètre IN6 dans le cas d'une longueur d'onde incidente $\lambda = 4.2 \text{ \AA}$. La ligne en pointillés indique la courbe phonon - maxon - roton pour l'hélium en volume. Le nombre entre parenthèses indique le numéro d'ordre du spectre correspondant.

sage r'_2 correspond une pression d'environ $P \approx 0.35 P_0$ (cf. figure 6.2) avec $P_0(T = 2.48 \text{ K}) \approx 97.2 \text{ mbar}$ [139], c'est à dire que pour réaliser ce remplissage on doit ajouter une quantité d'hélium $\Delta N \approx P V'_2 (RT)^{-1} \approx 54.2 \text{ mmol}$ qui reste dans la cellule sous forme gazeuse. Si l'on n'ajoute pas d'hélium, le remplissage réel est déterminé en reculant sur la courbe de l'isotherme jusqu'à l'obtention de l'équilibre. On peut estimer la quantité d'hélium gazeux dans la cellule à partir du diagramme de l'isotherme d'adsorption à $T = 2.48 \text{ K}$ (figure 7.3). Le calcul des quantités adsorbées peut se faire par la relation :

$$n_{\text{ads}}(p, T) = \frac{N_{\text{tot}} - N_{\text{gaz}}(p, T)}{m_2} \quad (7.1)$$

où :

$$\frac{N_{\text{tot}}}{m_2} = r'_2 \quad (7.2)$$

et :

$$N_{\text{gaz}}(p, T) = \frac{p P_0(T) V'_2}{RT} \quad (7.3)$$

L'état de remplissage réel est obtenu par l'intersection de la courbe dans l'équation (7.1) avec le tracé de l'isotherme d'adsorption à la même température. On ne dispose, évidemment, que de l'isotherme d'adsorption menée à $T = 2.48$ K, mais on sait que si la température baisse, comme lors de l'expérience avec le spectromètre MIBEMOL ($T = 1.2$ K), la pression **relative** a tendance à baisser à remplissage constant, comme on le voit sur la figure 6.2. Cet effet semble avoir un caractère général parce qu'on a pu le vérifier aussi lors de l'expérience d'adsorption sur le Geltech à deux températures différentes (cf. figure 2.9). L'isotherme à $T = 2.48$ K sur les MCM-41 nous donne alors une surestimation de la pression relative que l'on a dans la cellule pour toute température inférieure à $T = 2.48$ K, c'est-à-dire qu'en utilisant ce tracé nous sous-estimerons la quantité d'hélium réellement vaporisée. Les résultats de ce contrôle pour différentes températures, sont montrés dans la figure 7.3. Si l'on tolère une perte de 2 mmol g^{-1} d'hélium adsorbé, la température maximale de l'expérience est $T = 1.8$ K.

Pour réaliser une mesure sur les MCM-41 vides, on peut chauffer la cellule jusqu'à la vaporisation quasi-totale de l'hélium. La température à laquelle l'hélium se vaporise massivement, en réduisant la quantité adsorbée, a été estimée lors des expériences d'adsorption à $T \approx 15$ K. On estime alors qu'une mesure à $T = 25$ K nous donnera un signal proche de celui qu'on attend pour les MCM-41 vides à basse température.

L'ensemble de ces mesures est résumé dans le tableau 7.1.

7.2 La grandeur mesurée

La quantité mesurée avec le spectromètre IN6 est en tout identique à celle mesurée avec le spectromètre MIBEMOL, décrite dans le paragraphe 6.2.

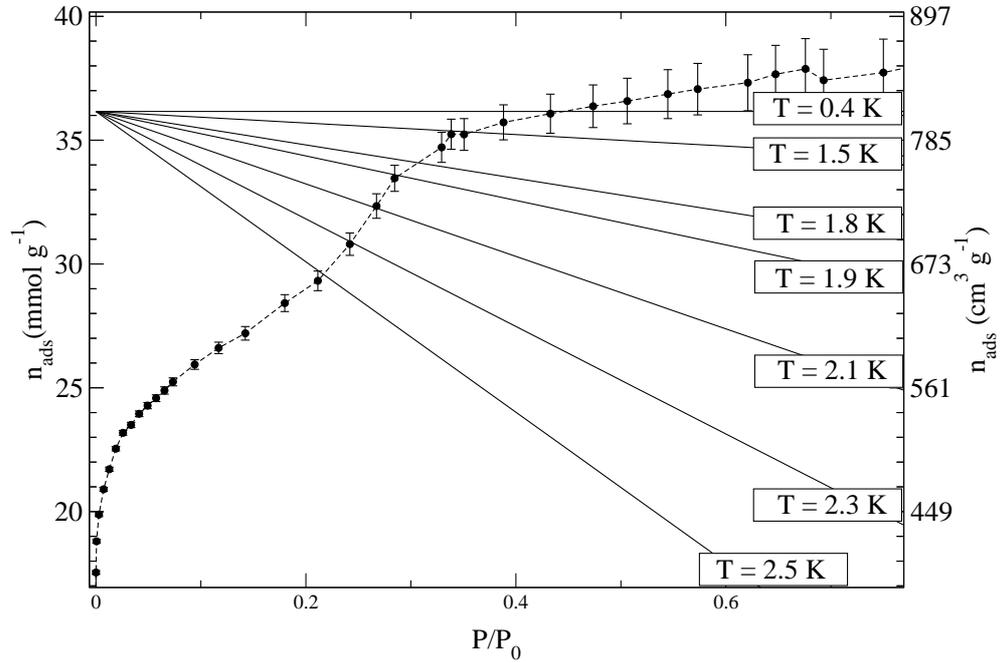


FIG. 7.3 – Contrôle de l'état de remplissage des MCM-41 contenus dans la cellule 2 en fonction de la température.

7.3 Traitement des données

Les données sont collectées par périodes d'une heure pour pouvoir contrôler d'éventuelles fluctuations dans le signal. Les spectres partiels sont confrontés pour en vérifier la compatibilité. Il se trouve que les résultats des différentes collectes pour chaque état thermodynamique sont compatibles. Après le contrôle de compatibilité, on somme les signaux issus des détecteurs placés au même angle de diffusion. On obtient 123 spectres pour chaque collecte de données d'une heure. On normalise chaque collecte d'une heure au moniteur et on les additionne. On obtient ainsi 123 spectres correspondant aux différents angles de diffusion pour chaque état thermodynamique. On appelle ces spectres "spectres bruts". On choisit ensuite un spectre brut de référence. Les deux signaux de référence possibles sont le signal obtenu à haute température $T = 25$ K (pour les deux cellules) ou le spectre obtenu

Cellule	Température (K)	Durée (h)	Remplissage (mmol g ⁻¹)
1	0.41(1)	13	≈ 28.08
1	25.00(5)	8	≈ 0
2	0.388(4)	16	≈ 36.15
2	1.016(16)	15	35 à 36.15
2	1.200(1)	11	35 à 36.15
2	1.400(1)	8.5	35 à 36.15
2	1.500(2)	7	35 à 36.15
2	1.600(1)	9	34 à 36.15
2	1.700(4)	10	34 à 36.15
2	1.800(1)	8.5	34 à 36.15
2	24.85(15)	12	≈ 0

TAB. 7.1 – Mesures menées avec le spectromètre IN6.

pour la cellule 1 à froid ($T = 0.4$ K).

En ce qui concerne les spectres à “haute température” ($T = 25$ K), les résultats pour les deux cellules sont compatibles entre eux, c’est à dire que les effets systématiques sur les spectres, dus à la cellule particulière utilisée, sont négligeables. On peut alors sommer les deux spectres obtenus pour les deux cellules à la température $T = 25$ K, dans un spectre qui nous servira de référence. Pour ce résultat on a dû reproduire la configuration expérimentale au mieux. Lors de la substitution de la première cellule par la deuxième on a pris soin de monter la cellule, les écrans du cryostat et le cryostat dans la même configuration à l’aide de repères.

Sur la figure 7.4 sont montrés des spectres bruts, à $q = 0.30$ Å. La diffusion est dominée par les effets de contraste ⁽¹⁾ pour $q \leq 0.5$ Å : les premières couches d’hélium ont pour effet de réduire le contraste. Le spectre présente

¹Dans le domaine des petits q , les différentes composantes de l’échantillon sont vues comme des milieux continus. L’intensité $I(q)$ de diffusion est due aux discontinuités de densité de longueur de diffusion qui change avec la densité et la nature du milieu et est régie par la loi de Porod :

$$I(q) = A (\rho_1 - \rho_2)^2 s q^{-4} \quad (7.4)$$

où s est la surface spécifique (par unité de volume) entre les deux milieux qui ont une densité de longueur de diffusion ρ_1 et ρ_2 [161].

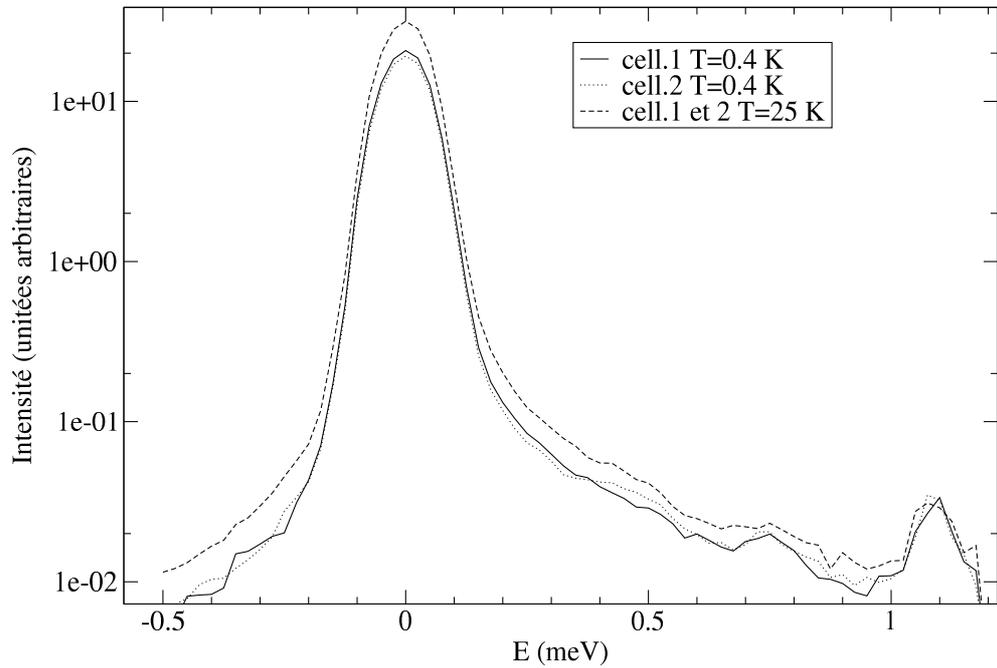


FIG. 7.4 – Résultats bruts (sans soustraction d'un spectre de référence) de l'expérience de diffusion de neutrons sur le spectromètre IN6 pour $q = 0.30 \text{ \AA}$. Les pics á $\hbar\omega \approx 0.75 \text{ meV}$ et 1.1 meV sont des pics parasites qui proviennent des réflexions par les écrans du cryostat.

des pics parasites qui sont dûs aux réflexions par les écrans du cryostat. Comme conséquence, le spectre des MCM-41 vides ne peut pas être renormalisé en tenant compte de la différence dans le facteur de contraste et ainsi il ne peut pas être une bonne référence aux petites valeurs de q .

On considère que la diffusion par l'hélium gazeux pour les mesures à $T = 25 \text{ K}$ est négligeable parce que le volume **libre** irradié par le faisceau de neutrons est très faible et est constitué par le volume entre les grains de poudre de MCM-41 plus le volume des pores.

On soustrait le spectre de référence des autres spectres. On normalise les spectres avec le signal issu de la diffusion par un échantillon de vanadium,

Dans notre cas, la surface spécifique est assez élevée et le facteur $(\rho_1 - \rho_2)^2$ est grand si les MCM-41 sont vides et devient plus faible quand on dépose une couche d'hélium sur la surface. Il change très peu pour les remplissages successifs.

qui est un diffuseur incohérent, corrigé du facteur de Debye-Waller [153] et du facteur d'autoatténuation. De cette manière on tient compte des différences d'efficacité des détecteurs. On transforme ensuite les spectres selon l'équation (6.8) en négligeant le facteur d'autoatténuation de l'échantillon f_{auto} et on tient compte de l'efficacité en énergie des détecteurs, selon l'expression

$$\eta_{\text{det}}(E_1) = e^{-\sqrt{\frac{c_1}{E_1}}} \left\{ 1 - e^{-\sqrt{\frac{c_2}{E_1}}} \right\} \quad (7.5)$$

où $c_1=3.2467 \cdot 10^{-3}$ et $c_2=8.1682$ sont deux constantes calculées par A. Stunault en tenant compte de la forme des détecteurs.

Chaque spectre est maintenant proportionnel au facteur de structure dynamique obtenu à angle θ constant. Pour les transformer en $S(q, \omega)$, on construit une grille de valeurs (q, ω) et on somme les intensités qui correspondent aux valeurs (q, ω) dans chaque quadrilatère de la grille. Les intensités mesurées qui correspondent partiellement à des valeurs internes au quadrilatère sont pondérées opportunément. La grille choisie a un espacement fixe en q et en ω : $\Delta q = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ et $\hbar\Delta\omega = 0.025 \text{ meV}$.

Les résultats nous donnent finalement le facteur $S(q, \omega)$ sur toute la région du plan (q, ω) auquel on a accès avec les détecteurs.

7.4 Données expérimentales

On peut prendre comme spectre de référence soit le signal des deux cellules à $T = 25 \text{ K}$, soit le signal de la cellule 1 à $T = 0.41 \text{ K}$.

Nous verrons que la première procédure montre un comportement intéressant pour l'hélium adsorbé au remplissage r'_1 , tandis que la deuxième est meilleure pour mener des ajustements. Limitons-nous pour l'instant à l'analyse qualitative des données, référencées aux MCM-41 vides, pour les deux cellules à $T \approx 0.4 \text{ K}$.

Pour $q < 0.40 \text{ \AA}^{-1}$, la région où l'on attend le phonon pour l'hélium en volume est fortement perturbée par la mauvaise soustraction du pic élastique qui, dans le cas des MCM-41 vides, est plus intense, en raison de l'importance du facteur de contraste (cf. figures 7.4 et 7.5).

Pour $q = 0.40 \text{ \AA}^{-1}$ il est difficile d'identifier un pic dans le spectre (cf.

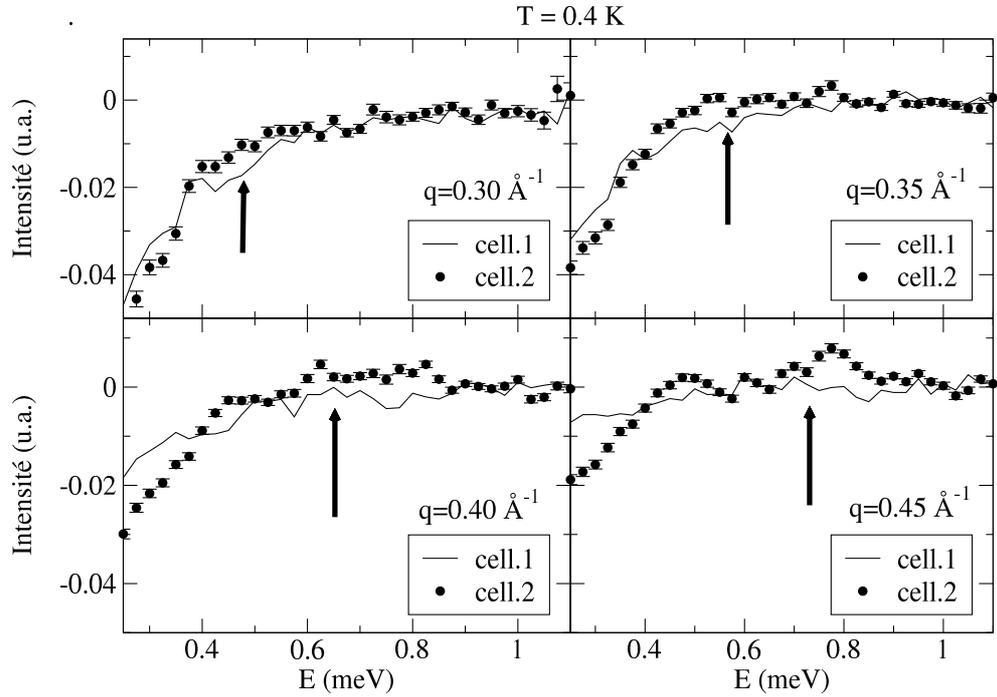


FIG. 7.5 – Résultats de l'expérience de diffusion de neutrons sur le spectromètre IN6 référencés aux MCM-41 vides pour $0.30 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0.45 \text{ \AA}^{-1}$. Disques pleins : échantillon (cellule 2) à $T = 0.388 \text{ K}$; ligne continue : remplissage faible (cellule 1) à $T = 0.41 \text{ K}$. La flèche indique la position du phonon pour l'hélium en volume.

figure 7.5).

Pour $0.45 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0.60 \text{ \AA}^{-1}$, le signal de la cellule 1 est simplement du bruit, tandis que le signal de la cellule 2 présente un signal phononique assez bien défini, qui disperse, mais qui est toujours à une énergie plus élevée que celle du phonon dans l'hélium en volume (cf. figures 7.5, 7.6, 7.7).

Pour $0.65 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 1.90 \text{ \AA}^{-1}$ on observe que le signal de la cellule 1 est composé d'une intensité avec un maximum à $\hbar\omega \approx 0.7 \text{ meV}$ qui **n'est pas présent** pour la cellule 2, et qui croît avec q et décroît lentement en énergie (figures 7.6, 7.7 et 7.8). La partie à haute énergie ($\hbar\omega > 1.5 \text{ meV}$) coïncide

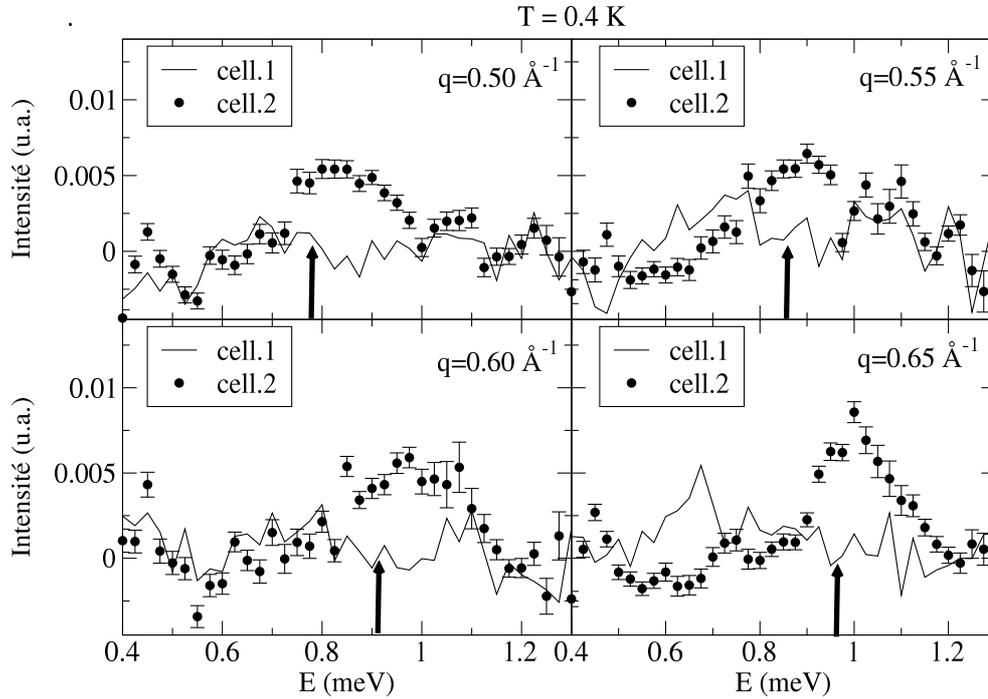


FIG. 7.6 – Même que sur la figure 7.5 pour $0.50 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0.65 \text{ \AA}^{-1}$.

avec la queue du spectre de la cellule 2 et devient de plus en plus importante aux plus grandes valeurs de q . La partie qui n'est pas présente dans le spectre pour la cellule 2 doit provenir d'une excitation de surface due à l'interface adsorbat-vapeur qui disparaît quand les pores sont complètement remplis. Ces excitations sont analogues aux "ripples" [100, 162] détectés pour les couches d'hélium adsorbées sur le graphite, sauf que ces modes de surface dans le cas des MCM-41 présentent une dispersion plate, toujours piquée à $\hbar\omega = 0.7 \text{ meV}$. Les ripples observés pour les couches d'hélium adsorbées sur le graphite ont, par contre, une dispersion quasi linéaire pour $q \rightarrow 0 \text{ \AA}^{-1}$ et présentent un maximum en énergie à $1.0 \text{ \AA}^{-1} < q < 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ selon le nombre de couches adsorbées. Le signal de la cellule 2 est caractérisé par la présence d'une excitation bien définie.

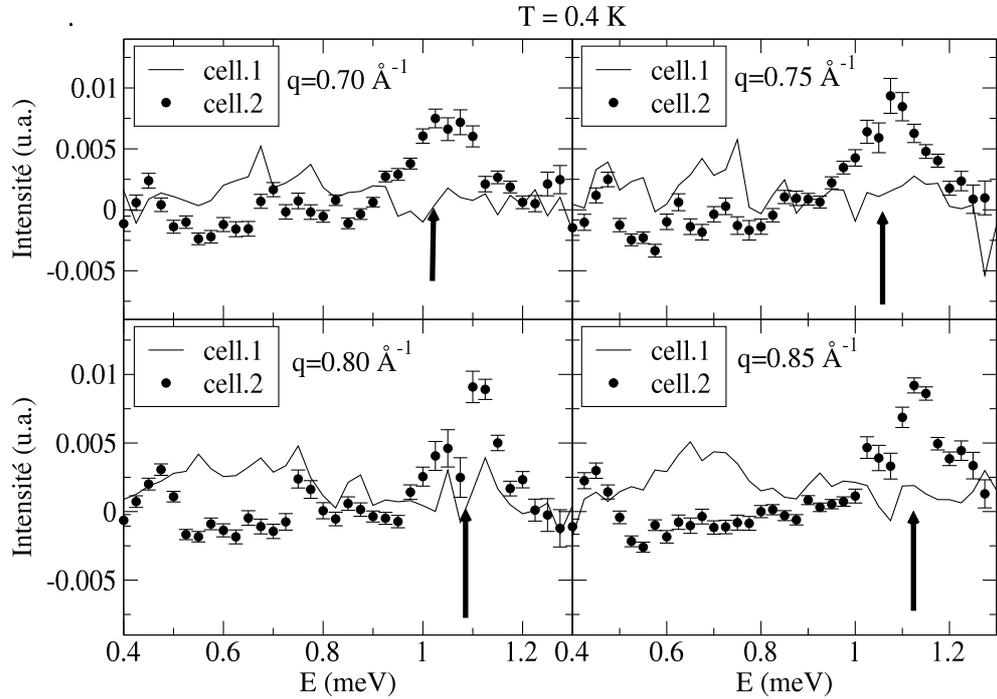


FIG. 7.7 – Même que sur la figure 7.5 pour $0.70 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0.85 \text{ \AA}^{-1}$.

La position du pic du facteur de structure pour l'hélium confiné rejoint celle de l'hélium en volume pour $q \approx 0.8 \text{ \AA}^{-1}$, et suit, après, la même dispersion. C'est à dire que le pic se déplace vers les petites valeurs de $\hbar\omega$ pour $q > 1.00 \text{ \AA}^{-1}$ (maxon). Il faut noter que dans l'interprétation des modes de l'hélium superfluide par Glyde et Griffin [22, 163, 38, 39], la partie du spectre des excitations à $q \leq 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ présente un caractère de fluctuations de densité collectives, tandis qu'à $q \geq 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ il a un caractère d'excitations de quasiparticule. Cela nous semble pouvoir expliquer nos résultats : tandis que les modes de quasiparticule ne sont pas perturbés, les modes collectifs ressentent les contraintes géométriques dues au confinement.

Pour $q \approx 1.95 \text{ \AA}^{-1}$, le pic "tridimensionnel" (cellule 2), recouvre complètement l'excitation "bidimensionnelle" (cellule 1) toujours présente à

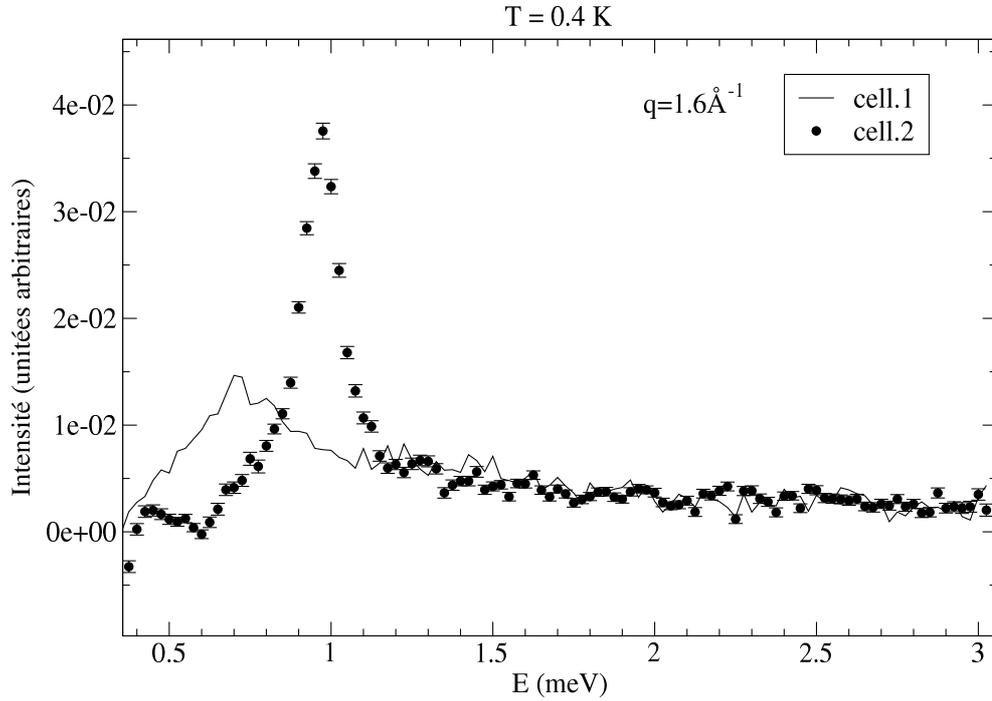


FIG. 7.8 – Même que sur la figure 7.5 pour $q = 1.60 \text{ \AA}^{-1}$.

$\hbar\omega = 0.7 \text{ meV}$. La partie aux hautes énergies pour les deux cellules continue d'être (presque) superposable (cf. figure 7.9).

Le signal de la cellule 1 n'évolue plus à partir de $q = 1.90 \text{ \AA}^{-1}$ tandis que le signal de la cellule 2, tout comme le signal de l'hélium en volume, présente un pic qui se déplace vers les grandes énergies, pour les valeurs de q supérieures à la valeur du roton $q = 1.95 \text{ \AA}^{-1}$ (figure 7.10). Le pic, pourtant, n'est pas symétrique et présente une bosse aux basses énergies. Cette bosse, a déjà été observée dans le cas de l'hélium confiné dans le Vycor [98, 101], dans les aérogels [102] et dans le Geltech [103]. Elle a été identifiée avec une (ou plusieurs) excitations dans les couches liquides plus denses, à l'interface avec l'hélium solide adsorbé sur les parois des pores.

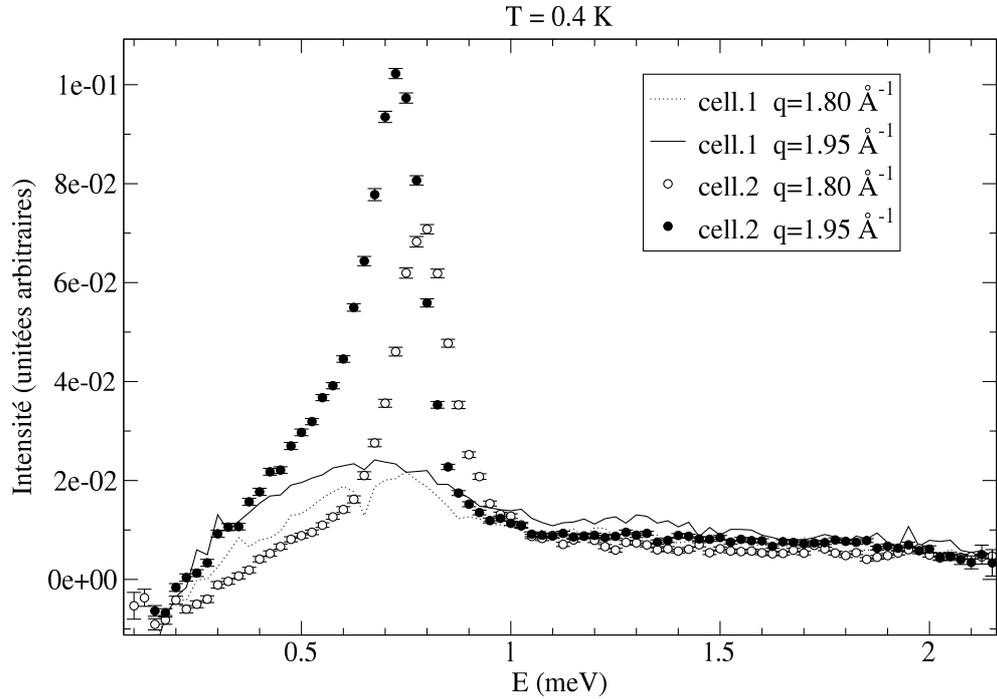


FIG. 7.9 – Même que sur la figure 7.5 pour $q = 1.95 \text{ \AA}^{-1}$ (vecteur d’onde du roton), les disques blancs et la ligne en pointillés se réfèrent à $q = 1.80 \text{ \AA}^{-1}$.

Cette analyse qualitative montre aussi que, contrairement à ce qui a été trouvé avec les expériences sur les Aérogels [92, 95, 93], on n’arrive pas à observer de diffusion multiple issue de la diffusion élastique par les MCM-41 et de l’excitation d’un roton par le même neutron. La diffusion multiple de ce type se manifesterait comme une intensité supplémentaire à l’énergie du roton, $\hbar\omega = 0.75 \text{ meV}$, et indépendante de q .

La partie des spectres à haute énergie est extraordinairement compatible pour les deux cellules à toute valeur de q . Cette contribution provient des couches d’hélium adsorbées par la surface et n’est pas modifiée par le remplissage. Elle ne peut pas être interprétée comme due à l’excitation en même temps de plusieurs quasiparticules par le même neutron, appelée composante “multiphononique” (cf. paragraphe 3.1.1) parce que elle est présente dans le

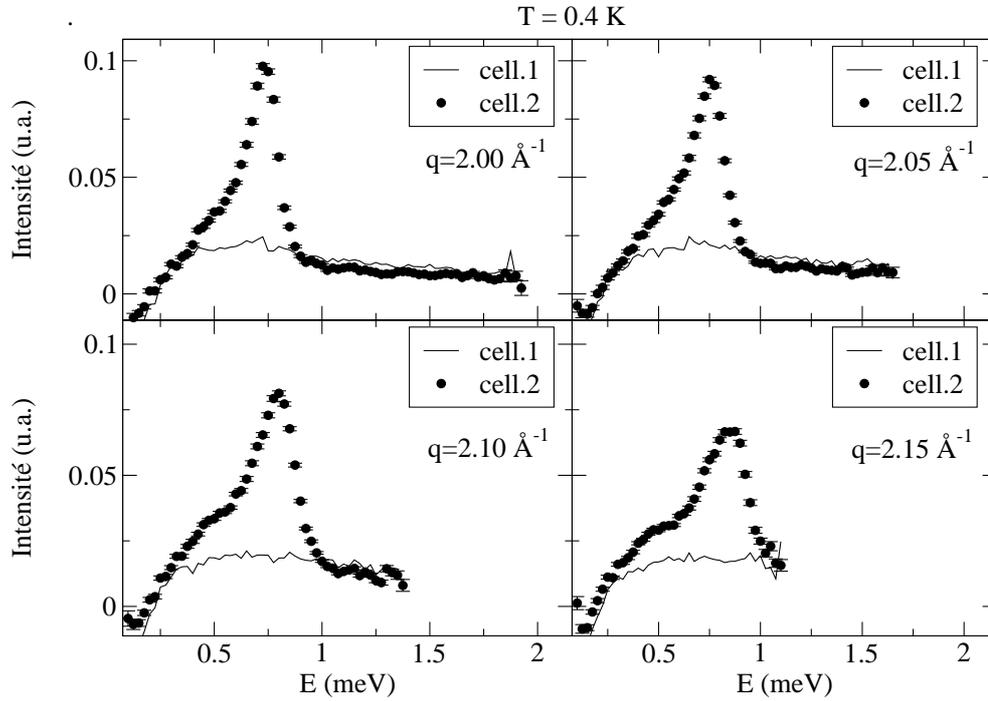


FIG. 7.10 – Même que sur la figure 7.5 pour $2.00 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 2.15 \text{ \AA}^{-1}$. La partie du spectre où l'intensité $I = 0$, représente la région non accessible avec le spectromètre.

cas de la cellule 1, c'est à dire en absence de signal de quasiparticule simple.

7.5 Les ajustements

Pour préparer les données pour les ajustements, il faut s'affranchir de la composante à haute énergie. D'autre part, nous n'avons pas d'information sur son comportement dans la région du pic. Si l'on examine le comportement des spectres aux plus hautes températures, on voit que la partie à haute énergie reste constante dans toute la gamme de température étudiée (cf. figure 7.11). Les spectres à $T = 1.8 \text{ K}$ montrent aussi qu'il reste une petite intensité supplémentaire au niveau du roton. Donc on ne peut pas utiliser ces derniers spectres comme référence parce que l'on introduirait une erreur

supplémentaire dans la région du pic.

On choisit alors le spectre de la cellule 1 à froid comme référence. De cette

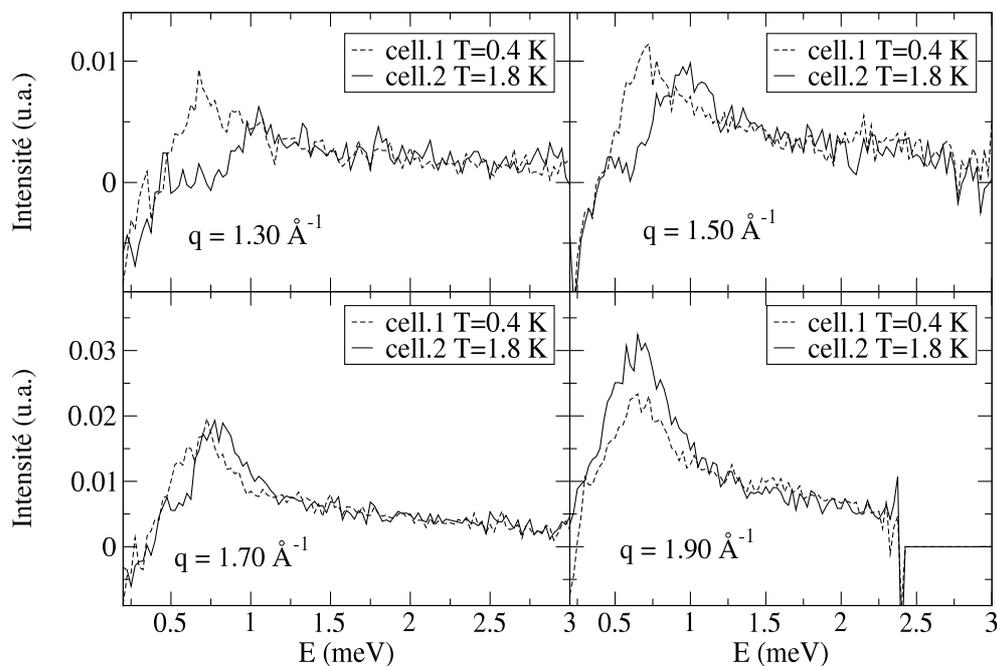


FIG. 7.11 – Résultats de l'expérience de diffusion de neutrons sur le spectromètre IN6 référencés aux MCM-41 vides pour $1.30 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 1.90 \text{ \AA}^{-1}$. La ligne en pointillés représente le signal de la cellule 1 à $T = 0.388 \text{ K}$, la ligne continue celui de la cellule 2 à $T = 1.80 \text{ K}$. Le signal de la cellule 2 se superpose à celui de la cellule 1 pour $\hbar\omega \geq 1.5 \text{ meV}$. On note la présence d'une excitation élargie au niveau du roton pour la cellule 2.

manière on s'affranchit de la queue aux hautes énergies, et les ajustements arrivent mieux à converger même dans la région du pic comme on le voit sur la figure 7.12.

En ce qui concerne les spectres à petit q , le résultat est plus fiable parce que le contraste est comparable pour les deux cellules à froid. On a déjà remarqué que le spectre de la cellule 1 à froid ne présente pas de structure jusqu'à $q \approx 0.60 \text{ \AA}^{-1}$.

De toute façon, les ajustements menés sur les spectres référencés à la cellule

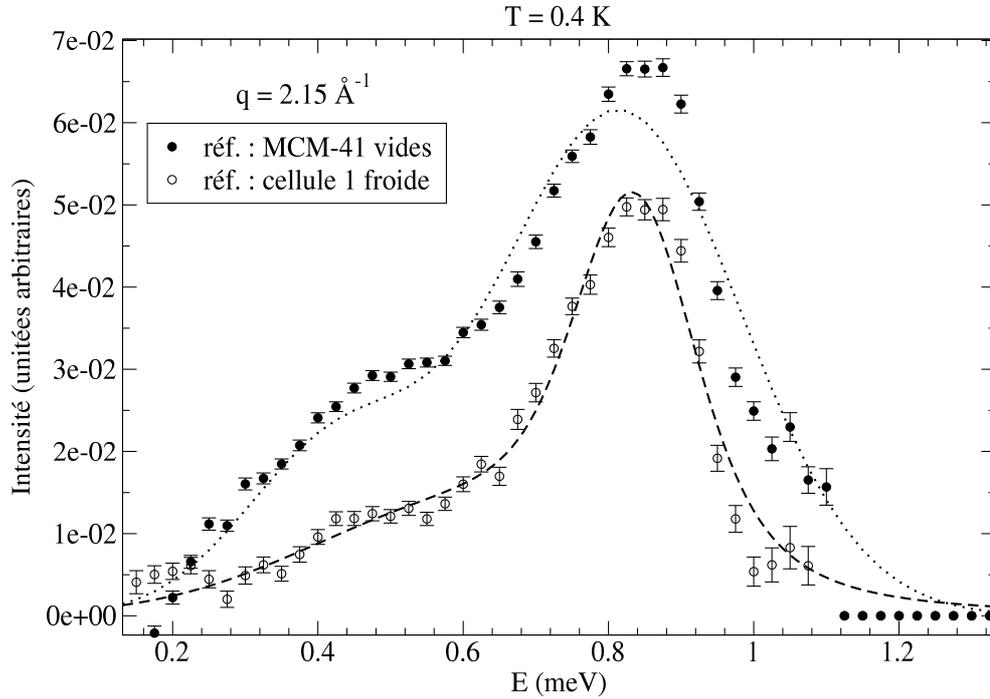


FIG. 7.12 – Résultats des ajustements pour les données à $T = 0.4$ K et $q = 2.15 \text{ \AA}^{-1}$ référencés aux MCM-41 vides et aux MCM-41 peu remplis.

vide donnent les mêmes résultats que les ajustement menés sur les spectres référencés à la cellule 1 froide en ce qui concerne la position du pic du facteur de structure.

Les ajustements ont été menés avec le programme MINUIT issu du CERN, en utilisant la forme (3.14) représentant la réponse d'un oscillateur harmonique amorti, convoluée avec la résolution inélastique instrumentale. La fonction de résolution, évaluée par la mesure du facteur de structure dynamique de l'hélium en volume à $T = 0.5$ K avec une longueur d'onde incidente $\lambda = 4.62 \text{ \AA}$ [164], est bien représentée par une gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est donnée sur la figure 7.13. La dépendance en q de la fonction de résolution, que l'on voit sur la figure 7.13, est principalement due à l'orientation de l'ellipsoïde de résolution par rapport à la courbe de disper-

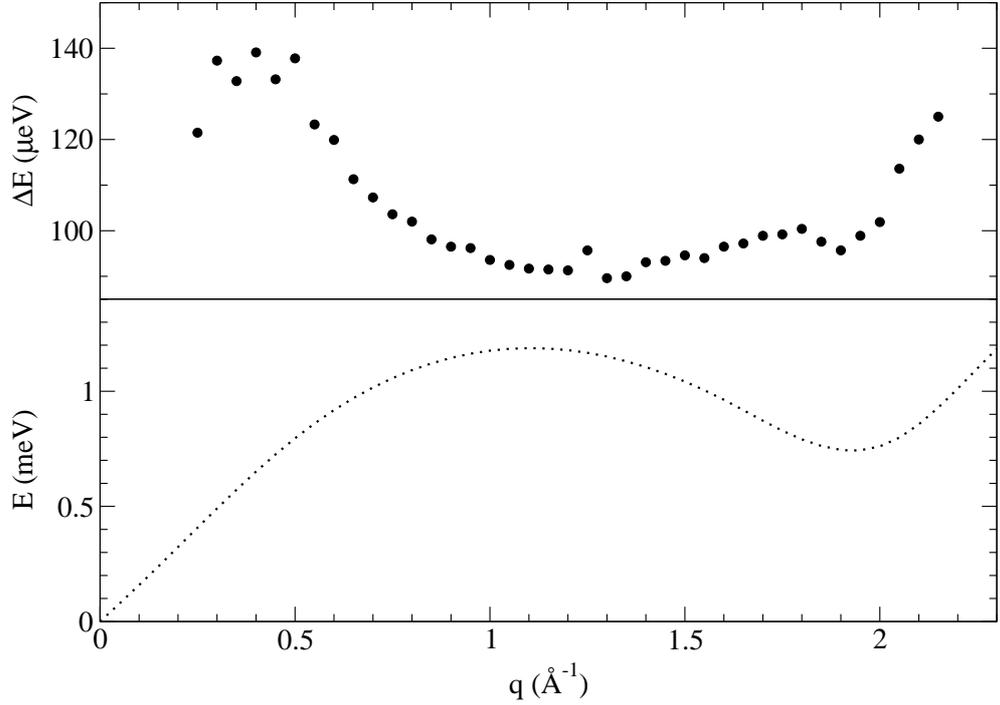


FIG. 7.13 – Résolution instrumentale du spectromètre IN6 et courbe de dispersion phonon - maxon - roton pour l'hélium en volume. Les variations de la largeur de la résolution sont principalement dues à l'orientation de l'ellipsoïde de résolution par rapport à la courbe de dispersion.

sion des excitations élémentaires de l'hélium en volume. Ainsi la largeur de la fonction de résolution donnée sur la figure 7.13 est une approximation dans le cas d'excitations qui ne suivraient pas la même courbe de dispersion.

Pour $q \geq 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ on ajoute une gaussienne

$$G(q) = \frac{A_q}{\sqrt{2\pi} \sigma_q^2} e^{-\frac{(\omega - \omega_q^{2D})^2}{2\sigma^2}} \quad (7.6)$$

à la fonction (3.14), pour tenir compte de la contribution que l'on voit à côté du pic principal. Les ajustements menés ne détectent d'intensité pour cette gaussienne que pour $q \geq 1.90 \text{ \AA}^{-1}$. Cette composante correspond aux excitations observées pour la première fois par Dimeo et al. [98] pour

l'hélium confiné dans le Vycor. On pense qu'elles sont issues du liquide en contact avec les couches solides adsorbées sur la surface des MCM-41, en analogie avec le comportement de l'hélium adsorbé sur le graphite [100]. On appelle cette composante "roton bidimensionnel" ou "roton 2-D".

Les paramètres des ajustements sont alors Γ_q , ω_q , Z_q de la formule (3.14) ainsi que, pour les valeurs de q allant de 1.9 \AA^{-1} à 2.15 \AA^{-1} (dernière valeur accessible), les paramètres définissant la gaussienne supplémentaire : A_q , σ_q , ω_q^{2D} .

7.6 Résultats

7.6.1 Dispersion des excitations

Région des phonons

Les résultats pour le paramètre ω_q sont montrés dans les figures 7.14, 7.15, 7.16 et 7.17. Pour la première fois on observe la perturbation de la dispersion des modes phononiques due au confinement.

On constate que la position du pic phononique pour $0.40 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0.80 \text{ \AA}^{-1}$ est fortement perturbée par rapport à l'hélium en volume et on ne trouve pas d'excitation pour des énergies $0.55 \text{ meV} \leq \hbar\omega \leq 0.75 \text{ meV}$. Ce résultat ne change pas avec la température et reflète l'impossibilité de créer des modes tridimensionnels de longueur d'onde supérieure à la taille caractéristique des pores.

Par la suite, on considère un modèle très grossier. Il ne tient pas compte de la nature quantique du liquide dans les pores et traite les phénomènes à $q \rightarrow 0 \text{ \AA}^{-1}$ de manière complètement classique.

Considérons les modes longitudinaux qui se propagent le long des tubes : le déplacement $u_z = u_z(t; x, y, z)$ satisfait la relation :

$$\frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = c^2 \left[\frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \right] \quad (7.7)$$

où c est la vitesse du son du système non perturbé, c'est à dire l'hélium en volume. La constante c tient compte de l'interaction entre les atomes d'hélium dans la phase liquide et coïncide avec la vitesse du son pour les modes longitudinaux dans le système sans contraintes. *A priori* il ne sera

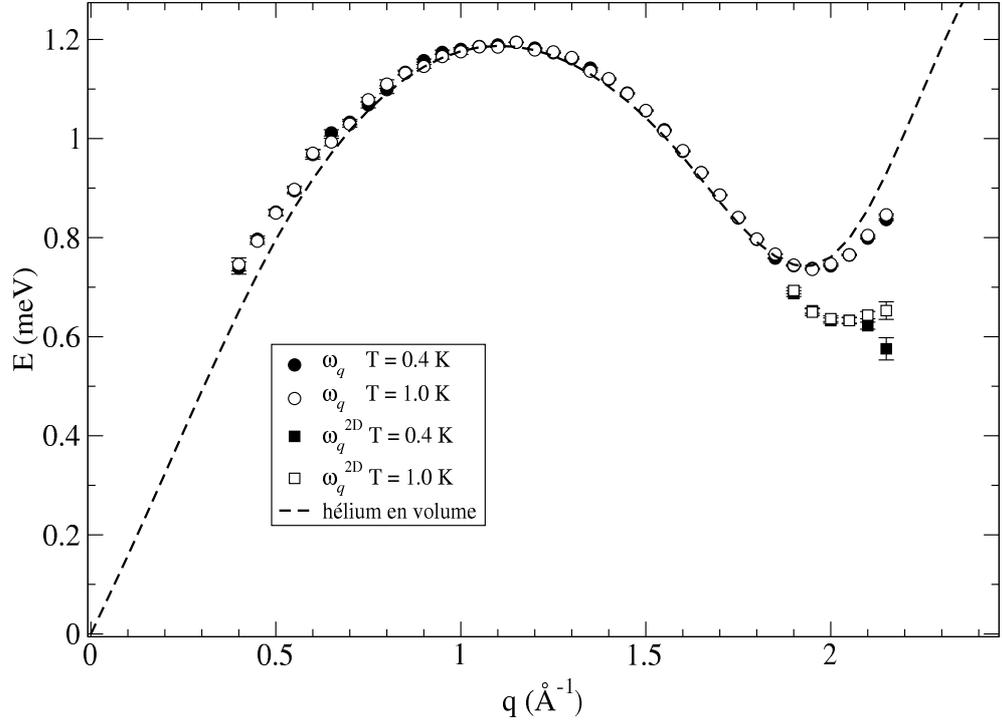


FIG. 7.14 – Résultats pour les paramètres ω_q et ω_q^{2D} (cf. équations (3.14) et (7.6)) indiquant la position de l'excitation du type tridimensionnel et bidimensionnel aux températures $T = 0.388$ K et $T = 1.016$ K.

pas égal à la vitesse du son dans le système confiné. Si l'on traite l'équation (7.7) en coordonnées cylindriques r, ϕ, z (avec l'origine de l'axe z choisie au milieu du tube), le déplacement $u_z = u_z(t; r, \phi, z)$ doit satisfaire :

$$\frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = c^2 \left[\frac{1}{r} \frac{\partial u_z}{\partial r} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u_z}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \right] \quad (7.8)$$

avec les conditions aux limites :

1. radiale :

$$u_z(R, \phi, z) = 0 \quad (7.9)$$

où R est la coordonnée radiale de la première couche solide adsorbée sur la surface interne des MCM-41,

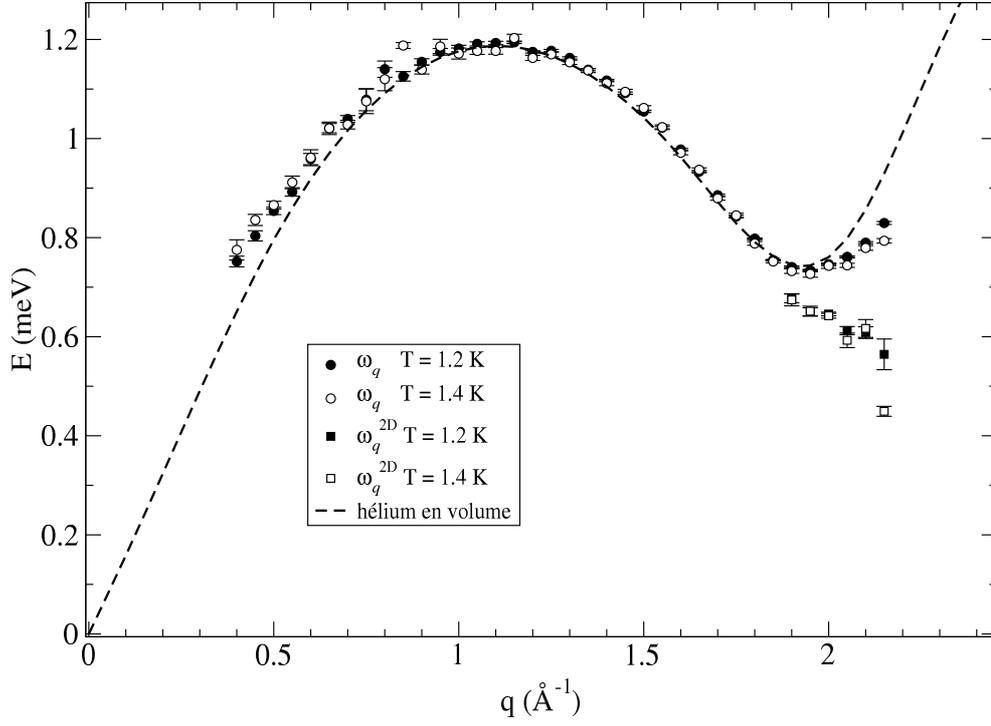


FIG. 7.15 – Même que sur la figure 7.14 aux températures $T = 1.2$ K et $T = 1.4$ K.

2. longitudinale :

$$u_z(r, \phi, \frac{L}{2}) = u_z(r, \phi, -\frac{L}{2}) \quad (7.10)$$

où L est la longueur du tube (qui est macroscopique, de l'ordre du μm). Cette condition n'est pas rigoureuse, mais, si L est suffisamment grand, on peut introduire une condition quelconque, qui nous servira à déterminer les modes propres du système.

Nous recherchons les solutions sous la forme :

$$u_z(t; r, \phi, z) = \mathcal{T}(t) \mathcal{F}(\phi) \mathcal{Z}(z) \mathcal{R}(r) \quad (7.11)$$

Il se trouve [165] qu'il existe de telles solutions pour :

$$\mathcal{T}(t) = e^{i\omega t} \quad (7.12)$$

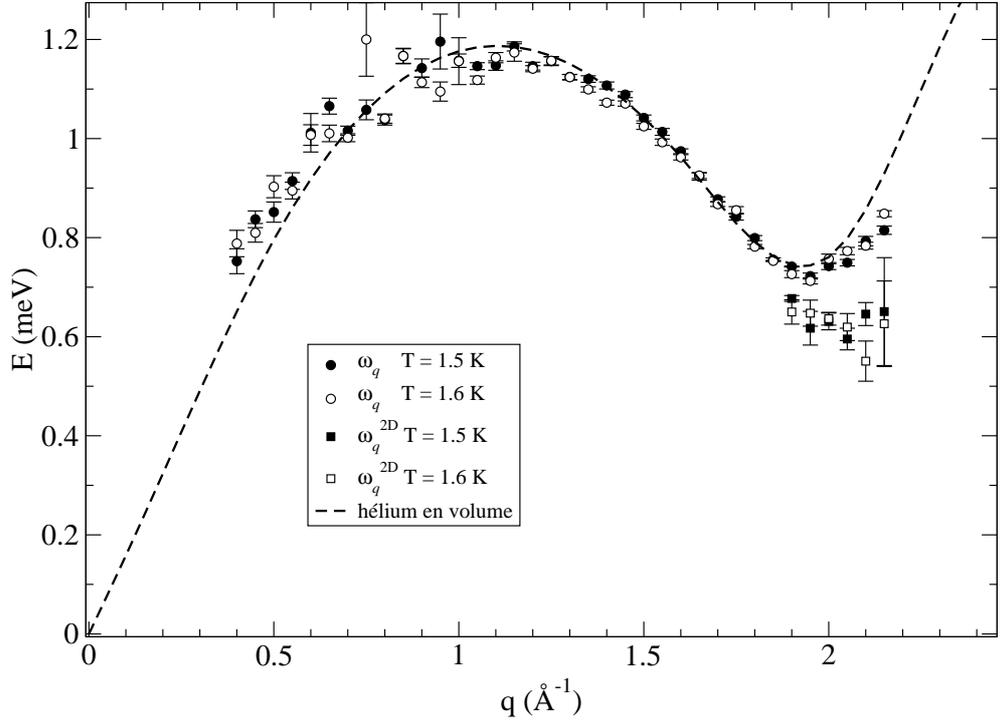


FIG. 7.16 – Même que sur la figure 7.14 aux températures $T = 1.5$ K et $T = 1.6$ K.

$$\mathcal{F}(\phi) = e^{im\phi} \quad m \in \mathbb{N} \quad (7.13)$$

$$\mathcal{Z}(z) = e^{iq_n z} \quad q_n L = 2\pi n \quad (7.14)$$

$$\mathcal{R}(r) = J_m \left(r \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} - q_n^2} \right) \quad (7.15)$$

où $J_m(\xi)$ est la m -ième fonction de Bessel :

$$J_m(\xi) = \left(\frac{\xi}{2} \right)^m \sum_{j=0}^{\infty} \frac{-1^j}{j! \Gamma(m+j+1)} \left(\frac{\xi}{2} \right)^{2j} \quad (7.16)$$

où

$$\Gamma(\lambda+1) = \lambda! \Gamma(\lambda - [\lambda]) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^\lambda dx \quad \lambda \in \mathbb{N} \quad (7.17)$$

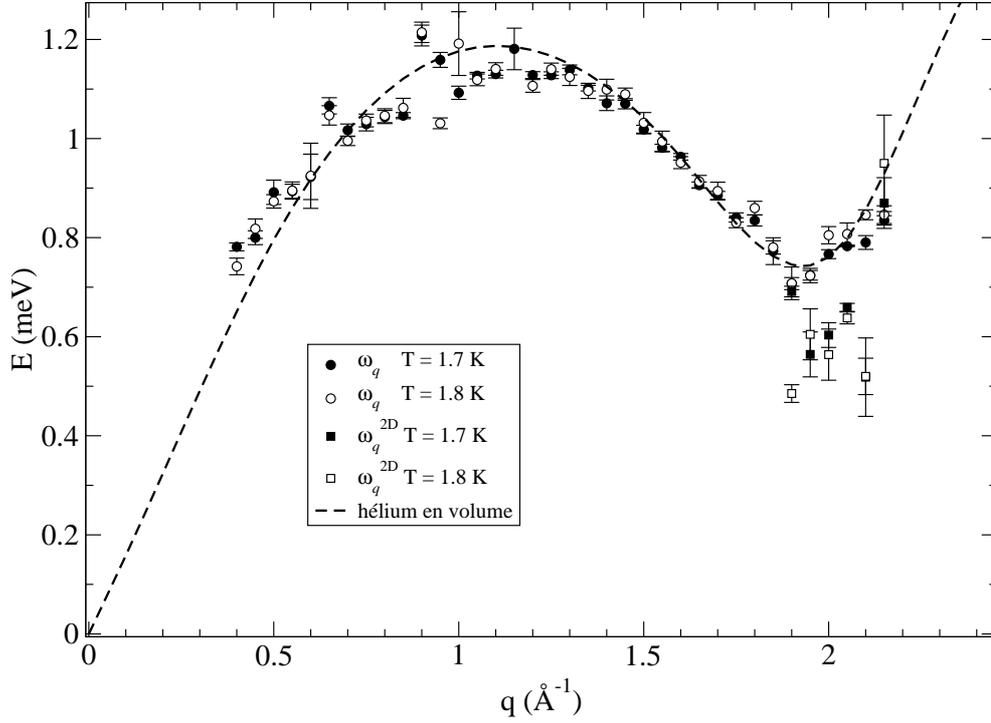


FIG. 7.17 – Même que sur la figure 7.14 aux températures $T = 1.7$ K et $T = 1.8$ K.

où $[\lambda]$ indique la partie entière de λ .

La première racine pour une fonction de Bessel est $\xi = 2.404$ et on l'obtient pour $m = 0$: $J_0(2.404) = 0$.

Cela conduit à :

$$R \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} - q_n^2} \geq 2.404 \quad (7.18)$$

c'est à dire que

$$\omega \geq \frac{2.404 c}{R} \quad (7.19)$$

On prévoit donc un *gap* en énergie dans le spectre des excitations de type phononique.

Pour en estimer la valeur, on rappelle l'estimation du rayon du cylindre contenant l'hélium en phase liquide de la formule (2.12) :

$$r_{\text{liq}} = 10.74 \text{ \AA} \quad (7.20)$$

La “couche” liquide a un caractère confiné du fait qu’elle présente des excitations avec dispersion plate [166, 167, 168, 100] et on peut ainsi supposer qu’elle est fortement liée à la (les) couche(s) d’hélium solide(s) qui adhèrent aux parois des MCM-41. On pose alors $R = r_{\text{liq}}$. La condition sur le *gap* en énergie dans l’équation (7.19) devient alors (si l’on tient compte du fait que $c \approx 240 \text{ m s}^{-1}$ [3]) :

$$\hbar\omega \geq 0.3536 \text{ meV} \quad (7.21)$$

Les données présentées sur les figures 7.14, 7.15, 7.16 et 7.17 montrent que les modes propres du système pour $q \leq 0.65$ suivent une dispersion qui peut être bien décrite par un comportement linéaire pour toutes les valeurs de T . Sur la figure 7.18 on rassemble les données dans cette région de q pour toute valeur de T et on fait un ajustement linéaire :

$$\hbar\omega = A_0 + A_1 q \quad (7.22)$$

Le résultat est surprenant :

$$A_0 = 0.336(8) \text{ meV} \quad (7.23)$$

$$A_1 = 1.05(3) \text{ meV \AA} \quad (7.24)$$

Les données suggèrent alors que les modes phononiques sont perturbés par le confinement de façon à ce qu’ils suivent une dispersion linéaire, présentant un *gap* en énergie qui est bien décrit par des considérations géométriques compatibles avec une géométrie raisonnable du système. La forme de la dispersion suggérée par les données peut être vérifiée par des mesures de la chaleur spécifique à basse température.

Région du maxon

La courbe de dispersion au niveau du maxon n’est pas perturbée pour $T \leq 1.4 \text{ K}$, ensuite elle tend vers un comportement plat. Il faut remarquer que les pics pour $T \geq 1.4 \text{ K}$ deviennent très faibles et l’ajustement présente des erreurs considérables.

Région du roton

Au niveau du roton, on observe que la dispersion du mode tridimensionnel est perturbée légèrement : l’excitation est à une énergie plus basse que celle

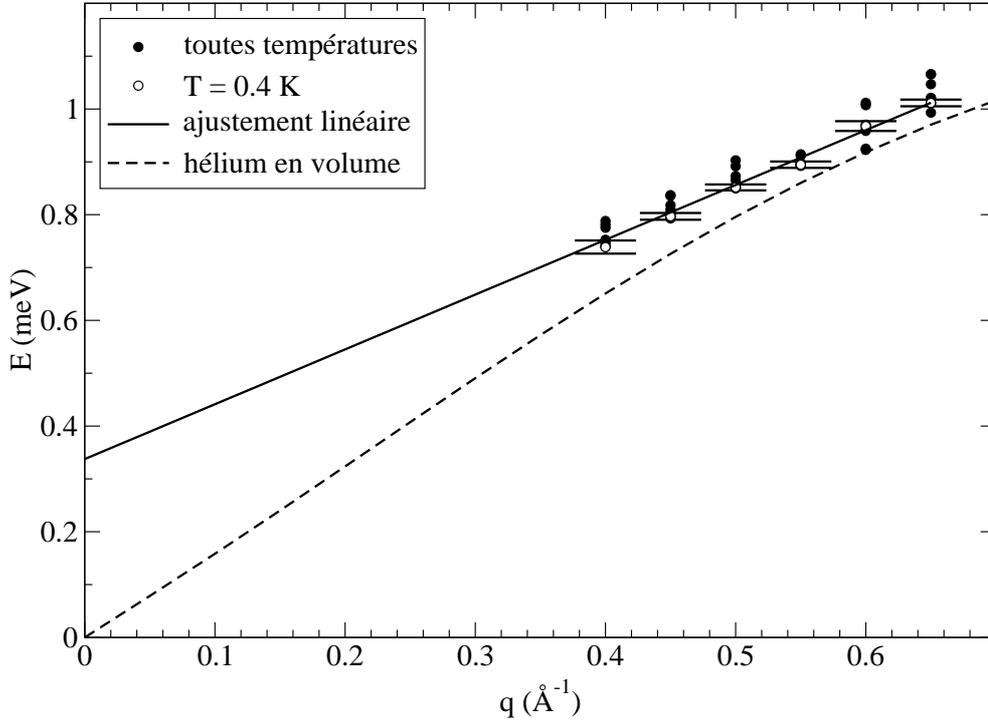


FIG. 7.18 – Résultats pour la position du pic $\hbar\omega_q$ (cf. équation (3.14)) pour toutes les températures de l’expérience avec un ajustement linéaire extrapolé à $q = 0 \text{ \AA}^{-1}$. La ligne en tirets montre la dispersion des phonons pour l’hélium en volume.

de l’hélium en volume, pour $q > q_{\text{rot}} = 1.95 \text{ \AA}^{-1}$. Un ajustement parabolique :

$$\hbar\omega(q) = \Delta \frac{(\hbar q - \hbar q_{\text{rot}})^2}{2\mu} \quad (7.25)$$

sur les données à $T = 0.4 \text{ K}$ nous donne les valeurs : $\Delta = 0.738(3) \text{ meV}$, $q_{\text{rot}} = 1.948(7) \text{ \AA}^{-1}$ et $\mu = 0.1930(7) m_{\text{He}}$, où $m_{\text{He}} = 6.6466 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$ est la masse de l’hélium. Ces valeurs sont en bon accord avec les paramètres obtenus pour l’hélium en volume : $\Delta = 0.742 \text{ meV}$, $q_{\text{rot}} = 1.92(1) \text{ \AA}^{-1}$ et $\mu = 0.17(1) m_{\text{He}}$.

Pour $q \geq 1.90 \text{ \AA}^{-1}$ il apparaît des modes “bidimensionnels”. Ces modes ont déjà été observés pour l’hélium confiné dans plusieurs matériaux [98,

102, 101] et ont été prévus par des études théoriques [169] dans le cas d'un liquide bidimensionnel. Ils sont caractérisés par une énergie de *gap* réduite et permettent de rendre compte de la réduction de la fraction superfluide dans les systèmes bidimensionnels par la réduction du *gap* rotonique. Leur dispersion au lieu d'être parabolique comme pour d'autres substrats, semble être plutôt plate.

7.6.2 Considérations sur la diffusion multiple

Dans les études des excitations élémentaires de l'hélium confiné dans les aérogels [93, 92, 94, 164, 95], on trouve une intensité supplémentaire pour toutes les valeurs de q à une énergie $\hbar\omega \approx 0.75$ meV, c'est à dire à l'énergie du roton. Coddens et al. [92] mènent un contrôle de cette intensité supplémentaire (en changeant la longueur d'onde des neutrons incidents de façon à ne plus pouvoir exciter le roton) et associent cette intensité à un évènement de diffusion multiple. Il s'agit d'un neutron qui excite un roton et qui est ensuite diffusé élastiquement par le substrat. Ensuite Gibbs et al. [94, 93], à l'aide d'un calcul "Monte Carlo", vérifient que cette intensité peut être associée à un évènement de diffusion multiple.

Au cours de notre expérience sur IN6 on ne trouve pas une telle composante. Il se peut que l'intensité associée à cette contribution soit trop faible pour être détectée. La quantité d'hélium présente dans notre échantillon est très faible et donne une intensité du pic rotonique assez faible. De plus, la diffusion (élastique) du substrat n'est pas très forte non plus. Cela est dû à la présence de très peu de groupes OH attachés à la surface des MCM-41. Normalement la plus grande partie de la diffusion élastique provient de ces groupes OH, à cause de la grande section efficace de diffusion de l'hydrogène. Dans notre cas, la quantité de groupes OH sur la surface des MCM-41 a été estimée en comparant le niveau de la diffusion (intégrée) d'un échantillon de MCM-41 vide, soit C_{MCM} avec celui d'un échantillon de vanadium C_{van} . Ces mesures ont été menées sur le spectromètre 7C2 du Laboratoire Léon Brillouin. La densité des MCM-41 a été mesurée par des techniques standard et estimée à $\rho_{\text{MCM}} \approx 2.69$ g cm⁻³. Le volume spécifique est alors $v_{\text{MCM}} = 0.372$ cm³ g⁻¹. Il se trouve que le rapport entre les deux niveaux de diffusion est :

$$\frac{C_{\text{MCM}}}{C_{\text{Van}}} = 0.144 \quad (7.26)$$

alors que la valeur théorique pour des composés de SiO_2 de même densité que les MCM-41 est égale à :

$$\frac{C_{\text{MCM}}^{\text{Th}}}{C_{\text{Van}}} = 0.078 \quad (7.27)$$

La diffusion élastique expérimentale des MCM-41 est ainsi donnée par la moitié de la présence des groupes OH sur ses surfaces. On n'a pas le moyen de comparer cette intensité élastique avec celle obtenue avec d'autres matériaux, mais on peut supposer qu'elle est plus faible que dans les autres cas.

Les groupes OH de surface ont une section efficace de diffusion de 86.25 barn, et ont ainsi une densité moyenne dans notre échantillon estimée à $\rho_{\text{OH}} \approx 2.86 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-3}$. Si l'on considère que la surface spécifique des MCM-41 obtenue par la technique des isothermes d'adsorption d'azote est $s = 910 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, on peut estimer la densité de surface des groupes OH, soit ς_{OH} , comme :

$$\varsigma_{\text{OH}} = \rho_{\text{OH}} \frac{v_{\text{MCM}}}{s} = 1.17 \text{ nm}^{-2} \quad (7.28)$$

7.6.3 Etude du comportement en température

Sur la figure 7.19 sont présentés les résultats des ajustements des spectres obtenus à quatre températures, pour le vecteur d'onde échangé $q = 1.95 \text{ \AA}^{-1}$ (roton). La qualité des ajustement est bonne.

Sur la figure 7.20 on montre les résultats expérimentaux pour le paramètre Γ_q (cf. équation 3.14) pour $q = 1.95 \text{ \AA}^{-1}$ et les résultats de Bedell et al. pour l'hélium en volume [170] :

$$\frac{2\Gamma_{1.95}}{k_b} = 83.2 \left(1 + 0.0603 \sqrt{T} \right) \sqrt{T} e^{\frac{\hbar\omega_{1.95}(T)}{T k_b}} \quad (7.29)$$

On voit que le roton confiné présente un élargissement intrinsèque faible mais sur toute la gamme de températures. Cet effet avait été proposé par Dimeo et al. [98] dans le cas de l'hélium confiné dans le Vycor. En effet leur résultats étaient affectés par une erreur assez grande, en raison des effets d'absorption du bore présent dans l'échantillon de Vycor. Dimeo et al. suggèrent l'existence de processus de diffusion des rotors indépendants de la température. Cet effet a été récemment exclu par Plantevin et al. [171] à l'aide d'une expérience sur l'hélium confiné dans le Vycor en utilisant un échantillon modifié. Cet échantillon a été obtenu par substitution isotopique du bore naturel par du

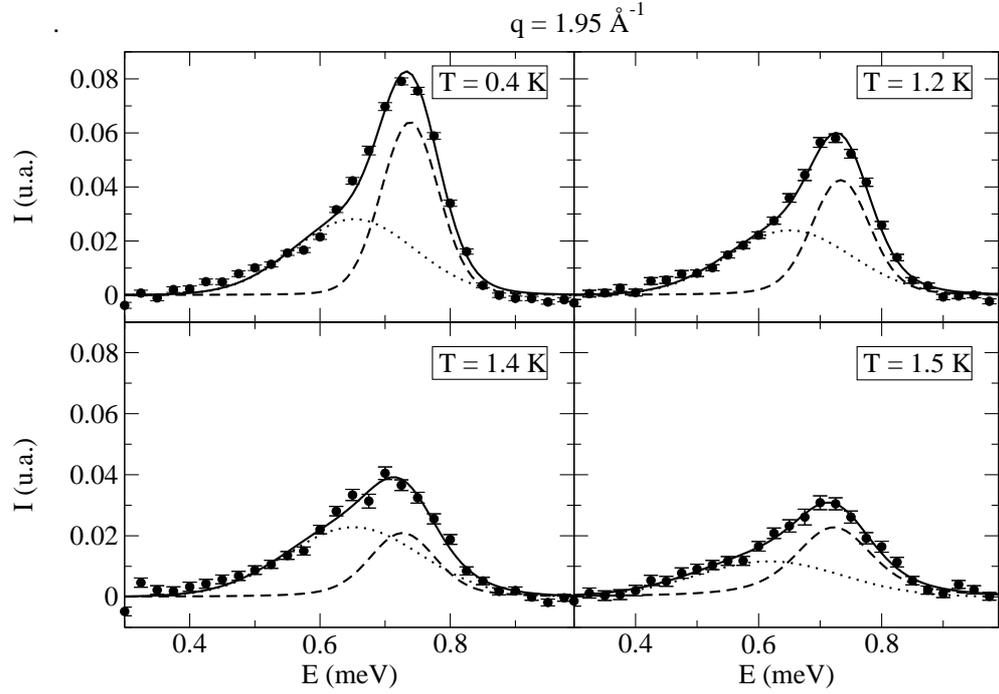


FIG. 7.19 – Ajustements pour $q = 1.95 \text{ \AA}^{-1}$ pour quatre valeurs de la température. La ligne en pointillés représente l'excitation bidimensionnelle; la ligne en tirets l'excitation tridimensionnelle. La ligne continue est la somme des deux composantes.

bore enrichi à 99.95% de ^{11}B qui a une section efficace d'absorption beaucoup plus faible.

Sur la figure 7.21, on présente les résultats pour le paramètre ω_q (cf. équation 3.14) pour $q = 1.95 \text{ \AA}^{-1}$ et les résultats de Bedell et al. [170] :

$$\frac{\hbar\omega_{1.95}(T)}{k_b} = \frac{\hbar\omega_{1.95}(0)}{k_b} - 24.72 \left(1 + 0.0603 \sqrt{T}\right) \sqrt{T} e^{\frac{\hbar\omega_{1.95}(T)}{T k_b}} \quad (7.30)$$

La position du roton est à des énergies plus basses que celles pour l'hélium en volume.

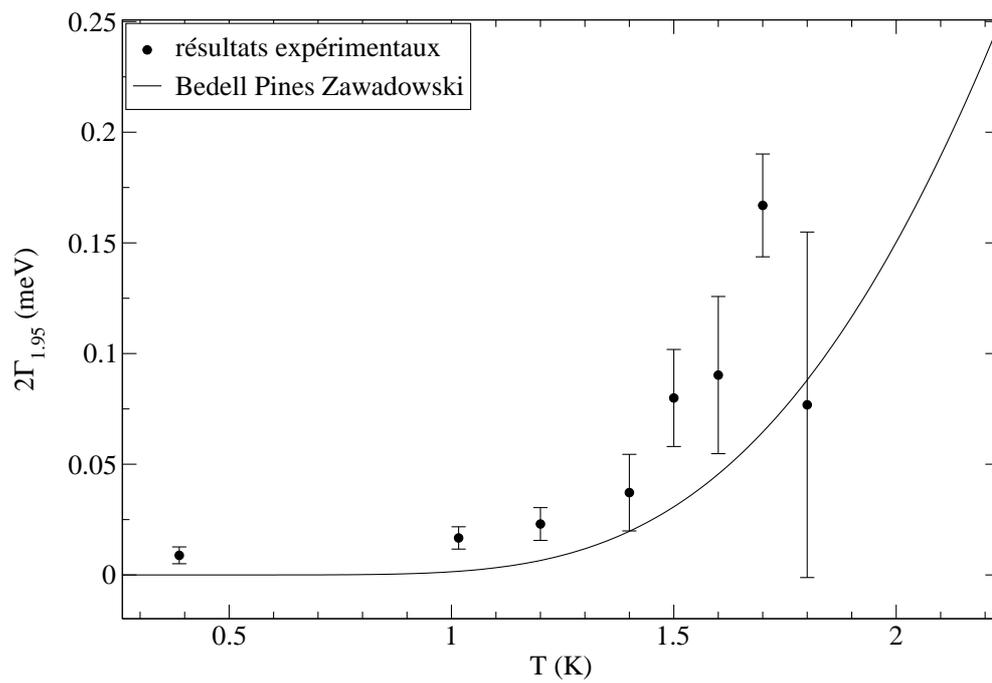


FIG. 7.20 – Résultats pour le paramètre Γ_q défini par l'équation 3.14 pour $q = 1.95 \text{ \AA}^{-1}$. La ligne continue indique les résultats de Bedell et al. [170].

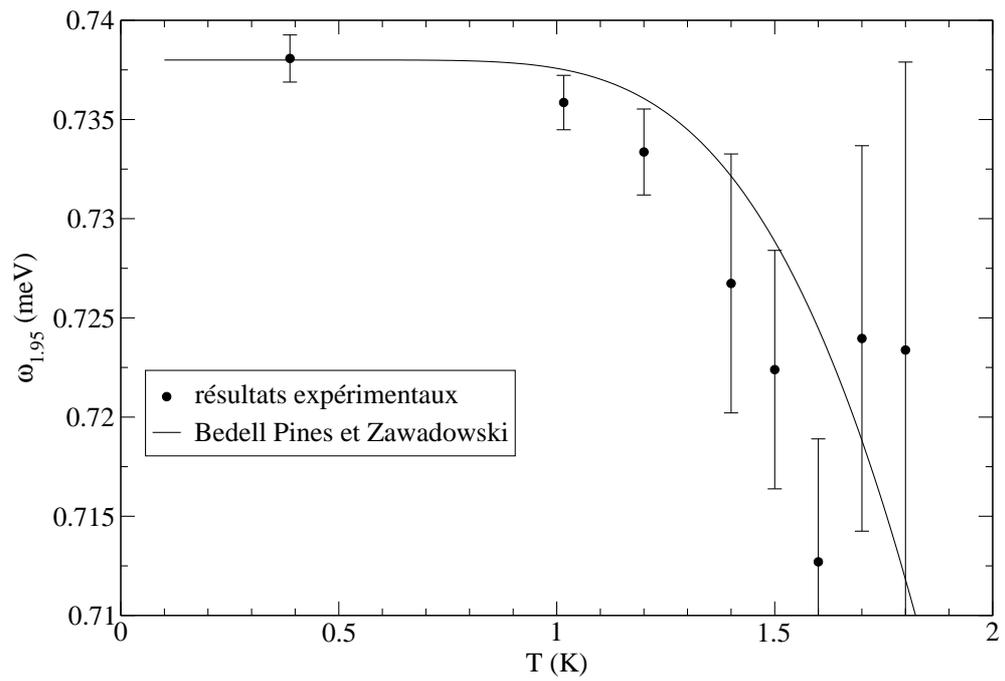


FIG. 7.21 – Résultats pour le paramètre ω_q défini par l'équation 3.14 pour $q = 1.95 \text{ \AA}^{-1}$. La ligne continue indique les calculs par Bedell et al. [170].

Chapitre 8

Conclusions

8.1 Méthodologie

Le travail présenté dans cette thèse représente un effort considérable dans la caractérisation d'échantillons d'hélium confiné. Il s'agit de contrôler avec le maximum de précision possible l'état thermodynamique des échantillons, c'est-à-dire la température, la pression et l'état de remplissage. Pour cela, on a mené des expériences d'adsorption d'hélium afin d'obtenir les courbes d'équilibre (à température fixe) "remplissage-pression" (cf. chapitre 2).

La nécessité de contrôler l'état thermodynamique de l'échantillon, dans le cas des expériences à très basses températures sur l'hélium confiné, a comme conséquence une difficulté expérimentale supplémentaire que l'on a pu surmonter par la conception d'un type de cellule spécial (cf. paragraphe 7.1).

Les isothermes d'adsorption se sont révélées être un bon moyen pour caractériser le remplissage des matériaux poreux et on a pu mettre en évidence la correspondance entre le phénomène de la condensation capillaire et la présence d'excitations de type tridimensionnel dans l'hélium confiné.

A notre avis, la mise en évidence de perturbations dans les modes phononiques de l'hélium confiné, a pu être faite grâce au contrôle de l'état de remplissage des échantillons. L'étude des isothermes d'adsorption nous a, en fait, permis d'éviter toute présence d'hélium en volume et d'étudier exclusivement l'état liquide confiné.

8.2 Résultats

- On a mené trois expériences de diffusion de neutrons sur l'hélium confiné :
- une avec le spectromètre eVS sur l'hélium confiné dans le Vycor pour en mesurer l'énergie cinétique efficace moyenne par atome,
 - une avec le spectromètre MIBEMOL sur l'hélium confiné dans les MCM-41 produits à Mulhouse pour vérifier que la phase obtenue par condensation capillaire était responsable de la réponse phonon-maxon-rotton observée dans toutes les expériences de diffusion inélastique de neutrons sur des échantillons poreux complètement remplis,
 - une avec le spectromètre IN6 sur l'hélium confiné dans les MCM-41 produits à Mulhouse pour mesurer les propriétés des excitations présentes dans l'hélium confiné dans cet échantillon.

Avec le spectromètre eVS, on a mesuré l'énergie cinétique efficace (cf. chapitre 5) de l'hélium confiné dans le Vycor. Les résultats montrent que l'énergie cinétique est sensiblement augmentée sous l'influence du confinement. Ils suggèrent aussi que la transition superfluide est accompagnée par la condensation de Bose-Einstein à la température $T = 1.952$ K et que l'on n'est pas en présence d'une séparation des deux transitions comme on le suggère dans la référence [101].

Avec le spectromètre MIBEMOL on a mené une étude qualitative du facteur de structure dynamique de l'hélium confiné dans les MCM-41 (taille nominale du diamètre des pores $d = 32\text{\AA}$).

Les résultats montrent qu'à un taux de remplissage $r_1 = 24$ mmol g⁻¹ correspondant à la "monocouche" (cf. paragraphe 2.4.2), on n'obtient pas de signal inélastique.

Si l'on augmente le taux de remplissage à $r_2 = 28$ mmol g⁻¹, sans atteindre la condensation capillaire, on obtient une faible contribution à la diffusion inélastique qui est très large en énergie.

A un taux de remplissage $r_3 = 35$ mmol g⁻¹ correspondant à la réalisation de la condensation capillaire, on assiste au développement d'un signal inélastique bien défini, compatible avec le signal de l'hélium superfluide. On a mis ainsi en évidence la correspondance entre le phénomène de condensation capillaire et la réponse inélastique de l'hélium du type tridimensionnel. Enfin, en "remplissant complètement" les pores (avec un taux de remplissage hypothétique $r_4 = 40$ mmol g⁻¹), on assiste à des anomalies dans le

fonctionnement du cryostat et dans le comportement de la pression ce qui suggère que le capillaire d’injection est rempli d’hélium liquide. Cela nous empêche de déterminer l’état de remplissage réel du matériau poreux (cf. paragraphes 6.4 et 4.3).

Avec le spectromètre IN6, on a mesuré le facteur de structure dynamique de l’hélium confiné dans les MCM-41 (taille nominale du diamètre des pores $d = 32\text{\AA}$) pour les deux remplissages $r'_1 = 28 \text{ mmol g}^{-1}$ et $r'_2 = 36 \text{ mmol g}^{-1}$. Les résultats montrent :

- l’existence d’excitations de l’hélium liquide (en condensation capillaire) semblables aux excitations phonon - maxon - roton de l’hélium en volume, qui, en accord avec les études précédentes [98, 103, 102, 171], présentent une forme de raie déformée dans l’intervalle $1.90 \text{\AA}^{-1} \leq q \leq 2.15 \text{\AA}^{-1}$, compatible avec l’existence d’une excitation de type roton bidimensionnel,
- la perturbation des modes collectifs à petites valeurs de q , conduisant à modifier la courbe de dispersion $\omega(q)$, qui devient compatible avec une dispersion linéaire pour $q \rightarrow 0 \text{\AA}^{-1}$, avec un *gap* en énergie,
- un élargissement intrinsèque de la raie du roton,
- l’existence d’une excitation de la surface libre (rippion) de l’hélium (liquide) adsorbé en couches sur les MCM-41 qui présente une dispersion plate,
- l’absence de toute intensité supplémentaire à l’énergie du roton. Cette intensité supplémentaire a été interprétée jusqu’à présent comme due à la diffusion multiple (événement élastique plus excitation d’un roton). Cela peut être dû au fait que le nombre de groupes OH sur les surfaces des MCM-41 est réduit et que la quantité d’hélium présente dans l’échantillon est faible,
- l’absence d’une contribution “multiphononique” propre, c’est-à-dire que l’intensité observée aux plus grandes énergies transférées ne peut pas être identifiée avec l’excitation de plusieurs quasiparticules par le même neutron, parce qu’elle est présente également dans les spectres issus de la diffusion de la cellule qui est moins remplie et qui ne donne pas lieu à une contribution inélastique de type tridimensionnel.

8.3 Développements

Afin de vérifier les résultats présentés dans cette thèse et concernant le confinement des modes collectifs à faible valeur de q , on devra mener des mesures des excitations élémentaires sur le même matériau en étudiant la région du plan (q, ω) à plus faibles valeurs de q . En particulier, on pourrait mener une étude sur le spectromètre IN6 avec une longueur d'onde incidente de 5.9 Å, ce qui nous donnerait aussi une meilleure résolution (estimée autour de 50 μeV à cette longueur d'onde). Cette expérience est relativement facile car les échantillons sont déjà prêts.

Pour vérifier d'éventuels effets de taille des pores sur la dispersion des excitations, on peut essayer d'utiliser, pour le confinement, des MCM-41 avec une taille de pores plus petite. Ces échantillons peuvent être préparés assez facilement et doivent être caractérisés à l'aide des isothermes d'adsorption d'hélium avant les expériences de diffusion de neutrons. Avec de telles expériences, on pourrait tester aussi l'interprétation que proposent Glyde et Griffin au sujet des excitations élémentaires [22, 163, 38, 39]. En fait, si les modes à $q \geq 0.70 \text{Å}^{-1}$ ont un caractère d'excitations de particule simple, on devrait continuer à les observer au même endroit où elles apparaissent indépendamment de la taille des pores; s'ils ont un caractère d'excitations collectives, la valeur de q pour laquelle on commence à voir des perturbations devrait, au contraire, croître de façon inversement proportionnelle à la taille des pores.

Des développements peuvent être envisagés au sujet de la préparation des échantillons : on pourrait essayer de déposer une couche de métaux alcalins sur la surface des MCM-41 avant de les remplir avec de l'hélium. Cela devrait en principe éviter la condensation de l'hélium en couches solides sur la surface du substrat [172]. Cet effet nous permettrait de nous affranchir des effets dus à l'interface ^4He solide - ^4He liquide. Des études expérimentales ont confirmé les prévisions concernant l'hélium adsorbé sur une surface recouverte de césium (Cs) [173, 174, 175], ou de sodium (Na) [176]. Parmi les métaux alcalins, le lithium et le sodium devraient présenter un phénomène de mouillage continu [177] et nous semblent mieux adaptés. Le lithium présente une section efficace d'absorption des neutrons assez élevée, de sorte qu'on s'orienterait vers le sodium. Les mesures d'isothermes d'adsorption d'hélium sur d'éventuels nouveaux matériaux devraient être prévues.

Une possibilité ultérieure de développement concerne l'étude des isothermes d'adsorption d'hélium. Dans le chapitre 2 on a montré des différences entre

les résultats issus des isothermes d'adsorption d'hélium et des isothermes d'adsorption d'azote. Une étude systématique des isothermes d'adsorption d'hélium sur des matériaux de référence pourrait permettre une standardisation de ce type de mesures pour pouvoir caractériser les matériaux poreux sans être obligé de mener des isothermes d'adsorption d'azote. De plus, l'hélium est l'adsorbable le mieux adapté pour l'étude des micropores (cf. paragraphe 1.4.2), on pourra alors obtenir une méthode de caractérisation des pores dans le domaine microporeux.

Annexe A

Détermination de l'expression de la section efficace de diffusion

On montre dans cette annexe comment l'on déduit la formule (3.4) à partir de la formule (3.3) du paragraphe 3.1. La quantité $d\mathcal{N}$ est la somme sur tous les états initiaux et finaux possibles pour le système cible de la probabilité p_i d'occupation de l'état initial du système cible, multipliée par la probabilité par unité de temps de transition $W_{i,f}$ de l'état initial à l'état final de l'ensemble du système cible plus neutron :

$$d\mathcal{N} = \sum_{|i\rangle, |f\rangle} p_i W_{i,f} \quad (\text{A.1})$$

On peut calculer $W_{i,f}$ à l'aide de la règle d'or de Fermi :

$$W_{i,f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \vec{k}_0, i | V | \vec{k}_1, f \rangle \right|^2 \rho(\vec{k}_1) \delta(E - E_{f,i}) \quad (\text{A.2})$$

où :

- $\rho(\vec{k}_1)$ est le nombre des états du neutron de vecteur d'onde compris entre \vec{k}_1 et $\vec{k}_1 + d\vec{k}_1$
- $E_{f,i} = E_f - E_i$ est la différence d'énergie entre l'état final et l'état initial du système cible

La densité des états dans l'espace des vecteurs d'onde pour le neutron confiné dans un volume $V = L^3$ est :

$$\rho(\vec{k}_1) = \frac{L^3}{(2\pi)^3} d^3k_1 = \frac{L^3 k_1^2}{(2\pi)^3} dk_1 d\Omega = \frac{L^3 k_1^2}{(2\pi)^3} d\Omega \frac{m_n d\omega_1}{\hbar k_1} \quad (\text{A.3})$$

où

– m_n est la masse du neutron

Le pseudopotentiel de Fermi est choisi comme potentiel d'interaction :

$$\langle \vec{r}' | V | \vec{r} \rangle = V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum_{j=1}^N b_j \delta(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (\text{A.4})$$

où

– \vec{R}_j est la position du j-ième noyau du système cible

– b_j est une constante, dont les dimensions physiques sont celles d'une longueur, dépendant de la nature et de l'état de *spin* du j-ième noyau.

On appelle b_j "longueur de diffusion".

Les états initial, soit $|\vec{k}_0, i\rangle$, et final, soit $|\vec{k}_1, f\rangle$, peuvent être exprimés par les produits $|\vec{k}_0\rangle |i\rangle$ et $|\vec{k}_1\rangle |f\rangle$ parce que le neutron et le système ne sont pas interactifs dans les états asymptotiques initial et final.

L'état neutronique $|\vec{k}\rangle$ est décrit par une fonction d'onde plane :

$$\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \sqrt{\frac{1}{L^3}} e^{-i\vec{k}\vec{r}} \quad (\text{A.5})$$

On peut calculer l'élément de matrice $\langle \vec{k}_0, i | V | \vec{k}_1, f \rangle$ dans la formule A.2, en utilisant l'équation (A.4), comme :

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}_0, i | V | \vec{k}_1, f \rangle &= \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \langle i | \langle \vec{k}_0 | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | V | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | \vec{k}_1 \rangle | f \rangle d\vec{r} d\vec{r}' \\ &= \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum_{j=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} \langle i | \langle \vec{k}_0 | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | b_j \delta(\vec{r} - \vec{R}_j) | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \vec{k}_1 \rangle | f \rangle d\vec{r} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

On peut alors écrire :

$$\begin{aligned} d\mathcal{N} &= \sum_{|i\rangle, |f\rangle} p_i \delta(E - E_{f,i}) \frac{k_1 \hbar^2}{L^3 m_n} \cdot \\ &\cdot \sum_{j,k=1}^N \langle i | b_j e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_j} | f \rangle \langle f | b_k e^{i(\vec{k}_1 - \vec{k}_0) \cdot \vec{R}_k} | i \rangle d\Omega d\omega_1 \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

et, puisque le flux de neutrons est :

$$\Phi = \frac{\hbar k_0}{L^3 m_n} \quad (\text{A.8})$$

alors

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{N}}{\Phi d\Omega d\omega_1} &= \frac{d\sigma}{d\Omega d\omega_1} = \\ &= \sum_{|i\rangle, |f\rangle} p_i \delta(E - E_{f,i}) \frac{k_1 \hbar}{k_0} \sum_{j,k=1}^N \langle i | b_j e^{i\vec{q}\vec{R}_j} | f \rangle \langle f | b_k e^{-i\vec{q}\vec{R}_k} | i \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

On peut exprimer la fonction δ sous forme intégrale :

$$\delta(E - E_{f,i}) = \frac{1}{2\pi \hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} e^{i(\omega_i - \omega_f)t} dt \quad (\text{A.10})$$

où :

$$- \omega_i = \frac{E_i}{\hbar}$$

$$- \omega_f = \frac{E_f}{\hbar}$$

Nous avons

$$\begin{aligned} e^{i(\omega_i - \omega_f)t} \langle i | b_j e^{i\vec{q}\vec{R}_j} | f \rangle &= \\ &= \langle i | e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} b_j e^{i\vec{q}\vec{R}_j} e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} | f \rangle = \langle i | b_j e^{i\vec{q}\vec{R}_j(t)} | f \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

L'équation (A.9) devient alors :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega d\omega_1} &= \sum_{|i\rangle, |f\rangle} p_i \frac{k_1}{2\pi k_0} \cdot \\ &\cdot \sum_{j,k=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \langle i | b_j e^{i\vec{q}\vec{R}_j(t)} | f \rangle \langle f | b_k e^{i\vec{q}\vec{R}_k(0)} | i \rangle dt \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

la somme sur les états finaux de $|f\rangle \langle f|$ est l'opérateur identité. La somme sur les états initiaux pondérée par p_i est la moyenne thermodynamique et peut être indiquée par le symbole $\langle \dots \rangle$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega_1} = \frac{k_1}{2\pi k_0} \sum_{j,k=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \langle b_j b_k e^{i\vec{q}\vec{R}_j(t)} e^{-i\vec{q}\vec{R}_k(0)} \rangle dt \quad (\text{A.13})$$

Annexe B

Développement en cumulants

On définit la fonction caractéristique d'une variable aléatoire χ par la relation :

$$\Phi(\xi) = \langle e^{i\xi\chi} \rangle \quad (\text{B.1})$$

Si la fonction densité de probabilité $n(\chi)$ existe, et si tous les n-ièmes moments

$$\langle \chi^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \chi^n n(\chi) d\chi \quad (\text{B.2})$$

existent, alors on peut montrer que la fonction caractéristique est analytique au voisinage de $\xi = 0$ et peut être donné par la relation :

$$\Phi(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i\xi}{n!} \langle \chi^n \rangle \quad (\text{B.3})$$

c'est à dire que :

$$\langle \chi^n \rangle = \frac{1}{i^n} \left[\left(\frac{d}{d\xi} \right)^n \Phi(\xi) \right]_{\xi=0} \quad (\text{B.4})$$

On définit par fonction cumulée la fonction :

$$\Psi(\xi) = \ln \Phi(\xi) \quad (\text{B.5})$$

Si le développement de la formule (B.3) est possible, alors la fonction cumulée peut être exprimée par la relation :

$$\Psi(\xi) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(i\xi)^n}{n!} \langle \chi^n \rangle_c \quad (\text{B.6})$$

où le coefficient $\langle \chi^n \rangle_c$ est appelé n-ième cumulant et peut être calculé en introduisant l'équation (B.3) dans l'équation (B.5) et en comparant les mêmes puissances de ξ .

Les premiers cumulants sont :

$$\langle \chi \rangle_c = \langle \chi \rangle$$

$$\langle \chi^2 \rangle_c = \langle \chi^2 \rangle - \langle \chi \rangle^2$$

$$\langle \chi^3 \rangle_c = \langle \chi^3 \rangle - 3 \langle \chi^2 \rangle \langle \chi \rangle + 2 \langle \chi \rangle^3$$

Rappelons l'équation 3.26 :

$$F_{\text{self}}(\vec{q}, t) = \left\langle e^{i\vec{q} \frac{\widehat{\vec{F}_k(0)}}{m} t} \right\rangle \left\langle e^{i\vec{q} \frac{\widehat{\vec{F}_k(0)}}{2m} t^2} \right\rangle e^{-i\frac{\hbar t}{2m} q^2} \quad (\text{B.7})$$

On peut développer en cumulants le terme :

$$\left\langle e^{i\vec{q} \frac{\widehat{\vec{F}_k(0)}}{2m} t^2} \right\rangle \quad (\text{B.8})$$

en posant :

$$\begin{aligned} \chi &= \vec{q} \frac{\widehat{\vec{F}_k(0)}}{2m} \\ \xi &= t^2 \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

On obtient :

$$\left\langle e^{i\vec{q} \frac{\widehat{\vec{F}_k(0)}}{2m} t^2} \right\rangle = e^{i t^2 \left\langle \vec{q} \frac{\widehat{\vec{F}_k(0)}}{2m} \right\rangle} + o(t^4) \quad (\text{B.10})$$

mais

$$\left\langle \vec{q} \frac{\widehat{\vec{F}_k(0)}}{2m} \right\rangle = 0 \quad (\text{B.11})$$

donc

$$\left\langle e^{i\vec{q} \frac{\widehat{\vec{F}_k(0)}}{2m} t^2} \right\rangle = e^{o(t^4)} \approx 1 \quad (\text{B.12})$$

Bibliographie

- [1] P.E. Sokol, M.R. Gibbs, W.G. Stirling, R.T. Azuah, and M.A. Adams. "Microscopic origins of superfluidity in confined geometries". *Nature*, **379** :616–618, February 1996.
- [2] R.M. Dimeo, P.E. Sokol, D.W. Brown, C.R. Anderson, W.G. Stirling, M.A. Adams, S.H. Lee, C. Rutiser, and S. Komarneni. "Effects of disorder on the collective excitations in helium". *Physical Review Letters*, **79**(26) :5274–5277, December 1997.
- [3] K.R. Atkins. *Liquid helium*. Cambridge monograph on physics. Cambridge University Press, Cambridge, 1959.
- [4] J. Wilks. *Liquid and solid helium*. The international series of monographs on physics. Clarendon Press, London, 1967.
- [5] F. London. "The λ -phenomenon of liquid helium and the Bose-Einstein degeneracy". *Nature (London)*, **141** :643–644, 1938.
- [6] K. Huang. *Statistical mechanics*. John Wiley & sons, Singapore, 2 edition, 1987.
- [7] L. Tisza. "The theory of liquid helium". *Physical Review*, **72**(9) :838–854, November 1947.
- [8] E.L. Andronikashvili. "A direct observation of two kinds of motion in helium II". *Journal of Physics, USSR*, **10** :201, 1946.
- [9] L.D. Landau. "The theory of superfluidity of helium II". *Journal of Physics USSR*, **5** :71, 1941.
- [10] D. Ter Haar, editor. *Collected papers of L.D. Landau*. Pergamon Press, 1965.
- [11] L.D. Landau. "On the theory of superfluidity of helium II". *Journal of Physics Moscow*, **11** :91, 1947.

- [12] R.P. Feynman. "Atomic theory of the two-fluid model of liquid helium". *Physical Review*, **94**(2) :262–277, April 1954.
- [13] R.P. Feynman and M. Cohen. "Energy spectrum of the excitations in liquid helium". *Physical Review*, **102**(5) :1189–1204, June 1956.
- [14] E. Manousakis and V.R. Pandharipande. "Theoretical studies of elementary excitations in liquid ^4He ". *Physical Review B*, **30**(9) :5062–5075, November 1984.
- [15] E. Manousakis and V.R. Pandharipande. "Theoretical studies of the dynamic structure function of liquid ^4He ". *Physical Review B*, **33**(1) :150–161, January 1986.
- [16] H. Palevsky, K. Otnes, and K.E. Larsson. "Excitations of rotons in helium II by cold neutrons". *Physical Review*, **112**(1) :11–18, October 1958.
- [17] J.L. Yarnell, G.P. Arnold P.J. Bendt, and E.C. Kerr. "Excitations in liquid helium : neutron scattering measurements". *Physical Review*, **113**(6) :1379–1386, March 1959.
- [18] D.G. Henshaw and A.D.B. Woods. "Modes of atomic motions in liquid helium by inelastic scattering of neutrons". *Physical Review*, **121**(5) :1266–1274, March 1961.
- [19] A.D.B. Woods and E.C. Svensson. "Temperature dependence of $S(Q,\omega)$ in superfluid ^4He ". *Physical Review Letters*, **41**(14) :974–977, October 1978.
- [20] E.F. Talbot, H.R. Glyde, W.G. Stirling, and E.C. Svensson. "Temperature dependence of $S(Q,\omega)$ in liquid ^4He under pressure". *Physical Review B*, **38**(16) :11229–11244, December 1988.
- [21] W.G. Stirling and H.R. Glyde. "Temperature dependence of the phonon and roton excitations in liquid ^4He ". *Physical Review B*, **41**(7) :4224–4239, March 1990.
- [22] H.R. Glyde and A. Griffin. "Zero sound and atomiclike excitations : the nature of phonons and rotons in liquid ^4He ". *Physical Review Letters*, **65**(12) :1454–1457, September 1990.
- [23] K.H. Andersen, W.G. Stirling, R. Scherm, A. Stunault, B. Fåk, H. Godfrin, and A.J. Dianoux. "Collective excitations in liquid ^4He : experiment and presentation of data". *Journal of Physics : condensed matter*, **6** :821–833, 1994.

- [24] K.H. Andersen and W.G. Stirling. "Collective excitations in liquid ^4He : II. Analysis and comparison with theory". *Journal of Physics : condensed matter*, **6** :5805–5822, 1994.
- [25] R.M. Crevecoeur, R Verberg, I.M. de Schepper, L.A. de Graaf, and W. Montfrooij. "Overdamped phonons in fluid helium at 4 K". *Physical Review Letters*, **74**(25) :5052–5055, June 1995.
- [26] K.H. Andersen, J. Bossy, J.C. Cook, O.G. Randl, and J.-L. Ragazzoni. "High-resolution measurements of rotons in ^4He ". *Physical Review Letters*, **77**(19) :4043–4045, November 1996.
- [27] E.C. Svensson, W. Montfrooij, and I.M. de Schepper. "Disappearance of roton propagation in superfluid ^4He at T_λ ". *Physical Review Letters*, **21**(21) :4398–4401, November 1996.
- [28] G. Zsigmond, F. Mezei, and C.J. Carlile. "High-resolution study of the maxon-roton signal parameters in superfluid ^4He ". *Physica B*, **234-236** :327–328, 1997.
- [29] U. Balucani and M. Zoppi. *Dynamics of the liquid state*. Oxford series on neutron scattering in condensed matter. Clarendon press, New York, 1994.
- [30] F.J. Bermejo, R. Fernández-Perea, M. Alvarez, B. Roessli, H.E. Fischer, and J. Bossy. "Collective, short wavelength excitations in liquid gallium". *Physical Review B*, **56**(3) :3358–3369, September 1997.
- [31] T. Scopigno, U. Balucani, A. Cunsolo, C. Masciovecchio, G. Ruocco, and F. Sette. "Inelastic x-ray scattering determination of the dynamic structure factor of liquid lithium". *Philosophical Magazine B*, **79**(11/12) :2027–2035, 1999.
- [32] J.P. Hansen and I.R. McDonald. *Theory of simple liquids*. Academic Press, London, 1986.
- [33] E.G.D. Cohen, P. Westerhuijs, and I.M. de Schepper. "Half width of neutron spectra". *Physical Review Letters*, **59**(25) :2872–2874, December 1987.
- [34] W. Montfrooij, L.A. de Graaf, and I.M. de Schepper. "Viscoelastic behavior of helium at 39 K and 114 bar". *Physical Review A*, **44**(10) :6559–6563, November 1991.
- [35] R.M. Crevecoeur. *Analogies in the microscopic behavior of superfluid and classical helium studied by neutron scattering*. PhD thesis, Delft Technische Universiteit, Jun 1996.

- [36] F. Mezei. "High-resolution study of excitations in superfluid ^4He by the neutron spin-echo technique". *Physical Review Letters*, **44**(24) :1601–1604, June 1980.
- [37] J. Mayers. "Influence of Bose condensation on the excitation spectrum of liquid ^4He ". *Physical Review Letters*, **80**(4) :750–753, January 1998.
- [38] H.R. Glyde. *Excitations in liquid and solid helium*. Number 9 in Oxford series on neutron scattering in condensed matter. Clarendon press, New York, 1994.
- [39] A. Griffin. *Excitations in a Bose-condensed liquid*. Cambridge studies in low temperature physics. Cambridge university press, Cambridge, 1993.
- [40] R.N. Silver and P.E. Sokol, editors. *Momentum distributions*, New York, 1989. Plenum press.
- [41] O. Penrose and L. Onsager. "Bose-Einstein condensation and liquid helium". *Physical Review*, **104**(3) :576–584, November 1956.
- [42] P.C. Hohenberg and P.M. Platzman. "High-energy neutron scattering from liquid He^4 ". *Physical Review*, **152**(1) :198–200, December 1966.
- [43] P. Martel, E.C. Svensson, A.D.B. Woods, and V.F. Sears. "Neutron scattering from superfluid helium at large momentum transfers". *Journal of Low Temperature Physics*, **23**(3/4) :285–301, 1976.
- [44] V.F. Sears. "Kinetic energy and condensate fraction of superfluid ^4He ". *Physical Review B*, **28**(9) :5109–5116, November 1983.
- [45] V.F. Sears. "Atomic momentum distribution in condensed matter". *Canadian Journal of physics*, **63** :68–75, 1985.
- [46] T.R. Sosnick, W.M. Snow, and P.E. Sokol. "Deep-inelastic neutron scattering from liquid ^4He ". *Physical Review B*, **41**(16) :11185–11201, June 1990.
- [47] T.R. Sosnick, W.M. Snow, R.N. Silver, and P.E. Sokol. "Deviations from the impulse approximation in liquid ^4He : an experimental test at $Q=23 \text{ \AA}^{-1}$ ". *Physical Review B*, **43**(1) :216–228, January 1991.
- [48] H.R. Glyde, R.T. Azuah, K.H. Andersen, and W.G. Stirling. "Single particle dynamics in quantum fluids observed by neutron scattering". In M. Casas, M. de Llano, and A. Polls, editors, *Condensed matter theories*, volume **10**, pages 27–43. Nova science publishers, 1995.

- [49] R.T. Azuah, W.G. Stirling, H.R. Glyde, P.E. Sokol, and S.M. Bennington. "Momentum distributions in quantum and nearly classical liquids". *Physical Review B*, **51**(1) :605–608, January 1995.
- [50] J. Mayers, C. Andreani, and D. Colognesi. "Measurements of the kinetic energy in ^4He through the superfluid transition by very high-energy neutron scattering". *Journal of Physics : Condensed Matter*, **9** :10639–10649, 1997.
- [51] R.T. Azuah, W.G. Stirling, H.R. Glyde, M. Boninsegni, and P.E. Sokol S.M. Bennington. "Condensate and final-state effects in superfluid ^4He ". *Physical Review B*, **56**(22) :14620–14630, December 1997.
- [52] J. Mayers, F. Albergamo, and D. Timms. "Measurements of the atomic kinetic energy of ^4He close to the superfluid transition". *Physica B*, **276-278** :811–813, 2000.
- [53] A.F.G. Wyatt. "Evidence for a Bose-Einstein condensate in liquid ^4He from quantum evaporation". *Nature*, **391** :56–59, January 1998.
- [54] J.W. Clark and M.L Ristig. "Overview of momentum distribution calculations". In R.N. Silver and P.E. Sokol, editors, *Momentum distributions*, pages 39–58, New York, 1989. Plenum press.
- [55] D.M. Ceperley. "Path integrals in the theory of condensed helium". *Review of Modern Physics*, **67**(2) :279–355, April 1995.
- [56] J.C. Slater and J.G. Kirkwood. "The van der Waals forces in gases". *Physical Review*, **37** :682–697, March 1931.
- [57] K.-C. Ng, W.J. Meath, and A.R. Allnatt. "A reliable semi-empirical approach for evaluating the isotropic intermolecular forces between closed-shell systems. An application to the He-He, Ne-Ne, Ar-Ar, Kr-Kr and $\text{H}_2\text{-H}_2$ interactions". *Molecular Physics*, **37** :237–253, 1979.
- [58] R.A. Aziz, V.P.S. Nain, J.S. Carley, W.L. Taylor, and G.T. McConville. "An accurate intermolecular potential for helium". *Journal of Chemical Physics*, **70** :4330–4342, May 1979.
- [59] R.A. Aziz, F.R.W. McCourt, and C.C.K. Wong. "A new determination of the ground state interatomic potential for He_2 ". *Molecular Physics*, **61** :1487–1511, 1987.
- [60] R.A. Aziz, M.J. Slaman, A. Koide, A.R. Allnatt, and W.J. Meath. "Exchange-Coulomb potential energy curves for He-He, and related physical properties". *Molecular Physics*, **77** :321–337, 1992.

- [61] A.R. Janzen and R.A. Aziz. "An accurate potential energy curve for helium based on *ab initio* calculations". *Journal of Chemical Physics*, **70** :914–919, July 1979.
- [62] M.H. Kalos, M.A. Lee, P.A. Withlock, and G.V. Chester. "Modern potentials and the properties of condensed ^4He ". *Physical Review B*, **24** :115–130, 1981.
- [63] D.M. Ceperley and E.L. Pollock. "The momentum distribution of normal and superfluid liquid ^4He ". *Canadian Journal of Physics*, **65** :1416–1420, 1987.
- [64] P. Witlock and R.M. Panoff. "Accurate momentum distributions from computations on ^3He and ^4He ". *Canadian Journal of Physics*, **65** :1409–1415, 1987.
- [65] G.L. Masserini, L. Reatto, and S.A. Vitiello. "Rotons and properties of superfluid ^4He ". *Physical Review Letters*, **69**(14) :2098–2101, October 1992.
- [66] K. Huang. "Bose-Einstein condensation and superfluidity". In A. Griffin, D.W. Snoke, and S. Stringari, editors, *Bose-Einstein condensation*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [67] P.C. Hohenberg. "Existence of long-range order in one and two dimensions". *Physical Review*, **158**(2) :383–386, June 1967.
- [68] S.I. Shevchenko. "Theory of two-dimensional superfluidity in a nonuniform external field". *Soviet Physics JETP*, **73**(6) :1009–1019, December 1991.
- [69] V. Bagnato and D. Kleppner. "Bose-Einstein condensation in low-dimensional traps". *Physical Review A*, **44**(11) :7439–7441, December 1991.
- [70] N.D. Mermin and Wagner. "Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models". *Physical Review Letters*, **17**(22) :1133–1136, November 1966.
- [71] V.L. Berezinskiĭ. "Destruction of long-range order in one-dimensional and two-dimensional systems having a continuous symmetry group I. Classical systems". *Soviet Physics JETP*, **32**(3) :493–500, March 1971.
- [72] V.L. Berezinskiĭ. "Destruction of long-range order in one-dimensional and two-dimensional systems having a continuous symmetry group. II. Quantum systems". *Soviet Physics JETP*, **34**(3) :610–616, March 1972.

- [73] J.M. Kosterlitz and D.J. Thouless. "Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems". *Journal of Physics C*, **6** :1181–1203, 1973.
- [74] I. Rudnick. "Critical surface density of the superfluid component in ^4He films". *Physical Review Letters*, **40**(22) :1454–1455, May 1978.
- [75] D.J. Bishop and J.D. Reppy. "Study of the superfluid transition in two-dimensional ^4He films". *Physical Review Letters*, **40**(26) :1727–1730, June 1978.
- [76] E. Webster, G. Webster, and M. Chester. "Precipitous onset for superfluidity in ^3He - ^4He mixtures". *Physical Review Letters*, **42**(4) :243–246, January 1979.
- [77] J.A. Roth, G.J. Jelatis, and J.D. Maynard. "Third-sound velocity and onset on Grafoil". *Physical Review Letters*, **44**(5) :333–337, February 1980.
- [78] P.B. Weichman and M.E. Fisher. "Helium in Vycor, constrained randomness, and the Harris criterion". *Physical Review B*, **34**(11) :7652–7665, December 1986.
- [79] A.B. Harris. "Effect of random defects on the critical behaviour of Ising models". *Journal of Physics C*, **7** :1671–1692, 1974.
- [80] K.G. Singh and D. S. Rokhsar. "Disordered bosons : condensate and excitations". *Physical Review B*, **49**(13) :9013–9023, April 1994.
- [81] T.H. Elmer. "Porous and reconstructed glasses", volume 4 : Ceramic and glasses of *Engineered Materials*, pages 427–432. ASM international, Materials Park Ohio 44073, 1992.
- [82] 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 ^4He ". *Physical Review Letters*, **61**(17) :1950–1953, October 1988.
- [83] G.K.S. Wong, P.A. Crowell, H.A. Cho, and J.D. Reppy. "Superfluid critical behavior in ^4He -filled porous media". *Physical Review Letters*, **65**(19) :2410–2413, November 1990.
- [84] N. Mulders, R. Mehrotra, L.S. Goldner, and G. Ahlers. "Superfluid density from heat-pulse propagation near the λ line in ^4He -aerogel systems". *Physical Review Letters*, **67**(6) :695–698, August 1991.
- [85] M. Larson, N. Mulders, and G. Ahlers. "Thermal expansion coefficient near the superfluid transition of ^4He in an aerogel". *Physical Review Letters*, **68**(26) :3896–3899, June 1992.

- [86] M. Larson, N. Mulders, R. Mehrotra, L.S. Goldner, and G. Ahlers. "Critical properties of ^4He in aerogel near the λ -line". *Journal of Low Temperature Physics*, **89**(1/2) :79–89, 1992.
- [87] J.D. Reppy. "Superfluid helium in porous media". *Journal of Low Temperature Physics*, **87**(3/4) :205–243, 1992.
- [88] 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". *Physical Review B*, **48**(6) :3858–3880, August 1993.
- [89] L.P. Kadanoff, W. Götze, D. Hamblen, R. Hecht, E.A.S. Lewis, V.V. Palciauskas, M. Rayl, and J. Swift. "Static phenomena near critical points : theory and experiment". *Reviews of Modern Physics*, **39**(2) :395–431, April 1967.
- [90] W.M. Snow and P.E. Sokol. "Deep inelastic neutron scattering from liquid ^4He in aerogel glass". *Journal of Low Temperature Physics*, **80**(3/4) :197–220, 1990.
- [91] J. De Kinder, G. Coddens, and R. Millet. "Study of elementary excitations of superfluid ^4He in silica aerogels". *Zeit.Phys.B*, **95** :511–514, 1994.
- [92] G. Coddens, J. De Kinder, and R. Millet. "Time-of-flight inelastic neutron scattering study of liquid ^4He in silica aerogels". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **188** :41–45, 1995.
- [93] M.R. Gibbs, P.E. Sokol, R.T. Azuah, W.G. Stirling, and M.A. Adams. "Neutron inelastic scattering from ^4He in restricted geometries". *Physica B*, **213-214** :462–464, 1995.
- [94] M.R. Gibbs, P.E. Sokol, W.G. Stirling, R.T. Azuah, and M.A. Adams. "The collective excitations of superfluid ^4He in aerogel glass". *Journal of Low Temperature Physics*, **107**(1/2) :33–49, 1997.
- [95] O. Plantevin, B. Fåk, H.R. Glyde, J. Bossy, and J.R. Beamish. "Elementary excitations of liquid ^4He in aerogel". *Physical Review B*, **57**(17) :10775–10784, May 1998.
- [96] C.R. Anderson, K.H. Andersen, J. Bossy, W.G. Stirling, R.M. Dimeo, P.E. Sokol, J.C. Cook, and D.W. Brown. "High-resolution neutron-scattering study of the roton in confined superfluid ^4He ". *Physical Review B*, **59**(21) :13588–13590, June 1999.

- [97] R.T. Azuah, H.R. Glyde, J.R. Beamish, and M.A. Adams. "Excitations beyond the roton of liquid ^4He in aerogel". *Journal of Low Temperature Physics*, **117**(1/2) :113–125, 1999.
- [98] R.M. Dimeo, P.E. Sokol, C.R. Anderson, W.G. Stirling, K.H. Andersen, and M.A. Adams. "Localized collective excitations in superfluid helium in Vycor". *Physical Review Letters*, **81**(26) :5860–5863, December 1998.
- [99] W. Thomlinson, J.A. Tarvin, and L. Passell. "Excitations in a few-atomic-layer adsorbed helium films : the two dimensional roton". *Physical Review Letters*, **44**(4) :266–269, January 1980.
- [100] H.J. Lauter, H. Godfrin, and P. Leiderer. " ^4He films on graphite studied by neutron scattering". *Journal of Low Temperature Physics*, **87**(3/4) :425–443, 1992.
- [101] H.R. Glyde, O. Plantevin, B. Fåk, G. Coddens, P.S. Danielson, and H. Schober. "Dynamics of liquid ^4He in Vycor". *Physical Review Letters*, **84**(12) :2646–2649, March 2000.
- [102] B. Fåk, O. Plantevin, H.R. Glyde, and N. Mulders. "Phonon, rotons, and layer modes of liquid ^4He in aerogel". *Physical Review Letters*, **85**(18) :3886–3889, October 2000.
- [103] O. Plantevin, B. Fåk, and H. Glyde. "Dynamics of liquid ^4He in Gektek". *Journal of Physics IV France*, **10** :177, 2000.
- [104] R. Maynard and G. Deutscher. "Apparent anomalous critical behaviour of superfluid helium 4 in porous medium". *Europhysics Letters*, **10**(3) :257–260, October 1989.
- [105] S.K. Ma. *Modern theory of critical phenomena*. W.A. Benjamin Inc., 1976.
- [106] D.J. Amit. *Field theory, the renormalization group, and critical phenomena*. World Scientific, Singapore, 2 edition, 1984.
- [107] B.D. Josephson. "Relation between the superfluid density and order parameter for superfluid He near T_c ". *Physics Letters*, **21**(6) :608–609, July 1966.
- [108] A. Tyler, H.A. Cho, and J.D. Reppy. "Superflow and dissipation in porous glasses". *Journal of Low Temperature Physics*, **89**(1/2) :57–66, 1992.
- [109] R.B. Robinson, R. Jochemsen, and J.D. Reppy. "Reduction of rounding in the ^4He -Vycor". *Physica B*, **194-196** :569–570, 1994.

- [110] A. Thomy, X. Duval, and J. Regnier. "Two-dimensional phase transitions as displayed by adsorption isotherms on graphite and other lamellar solids". *Surface Science Reports*, **1** :1–38, 1981.
- [111] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska. "Reporting Physisorption data for gas/solid systems". *Pure and Applied Chemistry*, **57**(4) :603–619, 1985.
- [112] N. Setoyama, S. Inoue, Y.Hanzawa, P.J. Branton, K. Kaneko, R.W. Pekala, M.S. Dresselhaus, and K.S.W. Sing. "Helium adsorption on mesoporous solids at 4.2 K - density of adsorbed helium in porous systems". In B. McEnaney, T.J. Mays, J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing, and K.K. Unger, editors, *Characterization of porous solids IV*, pages 118–124, Cambridge, 1997. IUPAC, The royal society of chemistry - information services -.
- [113] W.D. Machin and R.J. Murdey. "Interparticle capillary condensation and the pore size distribution of several adsorbent". In B. McEnaney, T.J. Mays, J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing, and K.K. Unger, editors, *Characterization of porous solids IV*, pages 220–228, Cambridge, 1997. IUPAC, The royal society of chemistry - information services -.
- [114] J. Rouquerol, D. Avnir, C. Fairbridge D.H. Everett, M. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, and K.K. Unger. "Guidelines for the characterization of porous solids". In J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing, and K.K. Unger, editors, *Characterization of porous solids III*, volume **87** of *Studies in surface science and catalysis*, pages 1–9, Amsterdam, 1994. IUPAC, Elsevier.
- [115] H. Kuwabara, T. Suzuki, and K. Kaneko. "Ultramicropores in microporous carbon fibres evidenced by helium adsorption at 4.2 K". *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*, **87**(12) :1915–1916, 1991.
- [116] N. Setoyama, M. Ruike, T. Kasu, T. Suzuki, and K. Kaneko. "Surface characterization of microporous solids with He adsorption and small angle x-ray scattering". *Langmuir*, **9** :2612–2617, 1993.
- [117] K. Kaneko, N. Setoyama, and T. Suzuki. "Ultramicropore characterization by helium adsorption". In J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing, and K.K. Unger, editors, *Characterization of porous solids III*, volume **87** of *Studies in surface science and catalysis*, pages 593–602, Amsterdam, 1994. IUPAC, Elsevier.

- [118] S.J. Gregg and K.S.W. Sing. *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press, London, 2 edition, 1982.
- [119] S. Iijima. "Helical microtubules of graphitic carbon". *Nature*, **354** :56, November 1991.
- [120] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P.C. Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press - New York, 1996.
- [121] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Eklund, and R. Saito. "Carbon nanotubes". *Physics World*, pages 33–38, January 1998.
- [122] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J.E. Fischer. "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique". *Nature*, **388** :756–758, August 1997.
- [123] B. Bouteaux, A. Claye, B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi, and J.E. Fischer. "Abundance of encapsulated C₆₀ in single wall carbon nanotubes". *Chemical Physics Letters*, **310** :21–24, August 1999.
- [124] S. Rols, R. Almairac, L. Henrard, E. Anglaret, and J.-L. Sauvajol. "Diffraction by finite-size crystalline bundles of single wall nanotubes". *The European Physical Journal B*, **10** :263–270, 1999.
- [125] W.E. Carlos and M.W. Cole. "Interaction between a He atom and a graphite surface". *Surface Science*, **91** :339–357, 1980.
- [126] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, and J.S. Beck. "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism". *Nature*, **359** :710–712, October 1992.
- [127] X.S. Zhao, G.Q. Lu, and G.J. Millar. "Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41". *Industrial Engineering and Chemical Resources*, **35** :2075, 1996.
- [128] M.T.J. Keene, R.D.M. Gougeon, R. Denoyel, R.K. Harris, J. Roquerol, and P.L. Llewellyn. "Calcination of the MCM-41 mesophase : mechanism of surfactant thermal degradation and evolution of the porosity". *Journal of Materials Chemistry*, **9**(11) :2843, September 1999.
- [129] A. Corma, Q. Kan, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente, and F. Rey. "Synthesis of MCM-41 with different pore diameters without addition of auxiliary organics". *Chemistry of Materials*, **9** :2123–2126, July 1997.
- [130] A. Sayari, Y. Yang, M. Kruk, and M. Jaroniec. "Expanding the pore size of MCM-41 silicas : use of amines as expanders in direct synthe-

- sis and postsynthesis procedures". *Journal of Physical Chemistry B*, **103** :3651–3658, 1999.
- [131] C.P. Jaroniec, M. Kruk, M. Jaroniec, and A. Sayari. "Tailoring surface and structural properties of MCM-41 silicas by bonding organosilanes". *Journal of Physical Chemistry B*, **102** :5503–5510, 1998.
- [132] M. Kruk, M. Jaroniec, and A. Sayari. "A unified interpretation of high-temperature pore size expansion processes in MCM-41 mesoporous silicas". *Journal of Physical Chemistry B*, **103** :4590–4598, 1999.
- [133] P. Van Der Voort, M. Mathieu, F. Mees, and E.F. Vansant. "Synthesis of high-quality MCM-48 and MCM-41 by means of the GEMINI surfactant method". *Journal of Physical Chemistry B*, **102** :8847–8851, 1998.
- [134] M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, and C.H. Ko. "Determination of pore size and pore wall structure of MCM-41 by using nitrogen adsorption, transmission electron microscopy, and X-ray diffraction". *Journal of Physical Chemistry B*, **104** :292–301, 2000.
- [135] M. Kruk, M. Jaroniec, and A. Sayari. "Adsorption study of surface and structural properties of MCM-41 materials of different pore sizes". *Journal of Physical Chemistry B*, **101** :583–589, 1997.
- [136] D. Desplandier-Giscard, O. Collart, A. Galarneau, P. Van Der Voort, F. Di Renzo, and F. Fajula. "Mechanical strength of micelle-templated silicas". In A. Sayari et al., editor, *Nanoporous materials II*, pages 665–672. Elsevier Science, 2000.
- [137] V.Y. Gusev, X. Feng, Z. Bu, G.L. Haller, and J.A. O'Brien. "Mechanical stability of pure silica mesoporous MCM-41 by nitrogen adsorption and small angle x-ray diffraction measurements". *Journal of Physical Chemistry*, **100**(6) :1985–1988, February 1996.
- [138] X.S. Zhao, F. Audsley, and G.Q. Lu. "Irreversible change of pore structure of MCM-41 upon hydration at room temperature". *Journal of Physical Chemistry B*, **102** :4143–4146, 1998.
- [139] R.D. McCarthy. Thermophysical Properties of Helium-4 from 2 to 1500 K with pressures to 1000 Atmospheres. U.S. Department of Commerce / National Bureau of Standards, Boulder Colorado U.S., November 1972.
- [140] L. Haar, J.S. Gallagher, and G.S. Kell. "Steam tables". National standard reference data system, Washington, 1984.

- [141] Bureau international des poids et mesures BIPM. "Guide to the expression of uncertainty in measurements". International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1 edition, 1993.
- [142] A. Thomy and X. Duval. "Stepwise isotherms and phase transitions in physisorbed films". *Surface Science*, **299/300** :415–425, 1994.
- [143] K. Madih-Ayadi, N. Dupont-Pavlovsky, T. Ceva, and P. Convert. "Krypton adsorption on graphite pre-plated with dichloromethane". *Surface Science*, **405** :192–200, 1998.
- [144] R.A. Watkins, W.L. Taylor, and W.J. Haubach. "Thermomolecular pressure difference measurements for precision helium-3 and helium-4 vapor pressure thermometry". *Journal of Chemical Physics*, **46** :1007–1018, February 1967.
- [145] T. Takaishi and Y. Sensui. "Thermal transpiration effect of hydrogen, rare gases and methane". *Transaction Faraday Society*, **59** :2503, 1963.
- [146] K. Madih. *Phases bidimensionnelles de CH_2Cl_2 physisorbé seul sur graphite et MgO , et associé au krypton ou au méthane sur graphite*. PhD thesis, Faculté des Sciences d'El Jadida, Oct 1998.
- [147] M. Grün, I. Lauer, and K.K. Unger. "The synthesis of micrometer- and submicrometer- size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41". *Advanced Materials*, **9**(3) :254–257, 1997.
- [148] P.L. Llewellyn, C. Sauerland, C. Martin, Y. Grillet, J.-P. Coulomb, F. Roquérol, and J. Roquérol. "A thermodynamic investigation of physisorbed phases within the model mesoporous material : MCM-41". In B. McEnaney, T.J. Mays, J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing, and K.K. Unger, editors, *Characterization of porous solids IV*, pages 111–117, Cambridge, 1997. IUPAC, The royal society of chemistry - information services -.
- [149] D.F. Brewer. "Some thermal, magnetic and flow properties of adsorbed He and He^3 - He^4 mixtures". *Journal of Low Temperature Physics*, **3**(3) :205–224, 1970.
- [150] D.F. Brewer and D.C. Champeney. "Sorption of helium and nitrogen on Vycor porous glass". *Proceedings of the Physical Society*, **79** :855–868, 1962.
- [151] S. Miyamoto and Y. Takano. "Superfluidity in ^4He adsorbed in porous silica". *Czechoslovak Journal of Physics*, **46** :137, August 1996.

- [152] S.W. Lovesey. *Theory of neutron scattering from condensed matter*. Oxford science publications, Oxford, 1984.
- [153] G.L. Squires. *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*. Dover publications, 1978.
- [154] A. Miller, D. Pines, and P. Nozières. "Elementary excitations in liquid helium". *Physical Review*, **127**(5) :1452–1464, September 1962.
- [155] R.M. Wilcox. "Exponential operators and parameter differentiation in quantum physics". *Journal of mathematical physics*, **8**(4) :962, April 1967.
- [156] K.H. Andersen, W.G. Stirling, and H.R. Glyde. "Momentum distribution and final-state effects in liquid ^4He ". *Physical Review B*, **48**(14) :8978–8987, October 1993.
- [157] R.T. Azuah, W.G. Stirling, H.R. Glyde, and M. Boninsegni. "Momentum distribution and final state effects in liquid neon". *Journal of Low Temperature Physics*, **109**(1/2) :287–308, October 1997.
- [158] C.G. Windsor. *Pulsed neutron scattering*. Taylor & Francis, London, 1981.
- [159] R.D. McCarthy. The thermodynamic properties of helium II from 0K to the lambda transition. U.S. Department of Commerce / National Bureau of Standards, Boulder Colorado USA, 1980. NBS Technical note 1029.
- [160] D. Nemirovsky, R. Moreh, K.H. Andersen, and J. Mayers. "Anomalous kinetic energies of adsorbed ^4He on active carbon fibre (ACF)". *Journal of Physics : Condensed Matter*, **11** :6653–6660, 1999.
- [161] L. Auvray and P. Auroy. Scattering by interfaces : variations on porod's law. In P. Lindner and T. Zemb, editors, *Neutron, X-ray and light scattering*, pages 199–221. Elsevier Science, 1991.
- [162] H.J. Lauter, H. Godfrin, V.L.P. Frank, and P. Leiderer. "Ripplons in ^4He films observed by neutron scattering". *Physical Review Letters*, **68**(16) :2484–2487, April 1992.
- [163] H.R. Glyde. "Density and quasiparticle excitations in liquid ^4He ". *Physical Review B*, **45**(13) :7321–7335, April 1992.
- [164] O. Plantevin. *Étude des excitations de $l^4\text{He}$ liquide dans des milieux poreux par diffusion inélastique de neutrons*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble 1, October 1999.

- [165] V.I. Smirnov. *Corso di matematica superiore*, volume 2. Editori Riuniti, Roma, 1 edition, 1977.
- [166] H.J. Lauter, V.L.P. Frank, H. Godfrin, and P. Leiderer. "Excitations in ^4He films". In K. Ohbayashi and M. Watabe, editors, *Elementary excitations in quantum fluids*, volume 79 of *Springer series in solid-state sciences*. Springer Verlag, Berlin, 1989.
- [167] H.J. Lauter, H. Godfrin, and H. Wiechert. "Excitations in ^4He films". In J. Kollar et al., editor, *Phonon Physics*. World Scientific, Singapore, 1985.
- [168] H.J. Lauter, H. Godfrin, C. Tiby, H. Wiechert, and P.E. Obermayer. "On the nature of excitations in helium films". *Surface Science*, **125** :265–278, 1983.
- [169] T.C. Padmore. "Two-dimensional rotons". *Physical Review Letters*, **32**(15) :826–829, April 1974.
- [170] K. Bedell, D. Pines, and A. Zawadowski. "Pseudopotential theory of interacting roton pairs in superfluid ^4He ". *Physical Review B*, **29**(1) :102–122, January 1984.
- [171] O. Plantevin, B. Fåk, H.R. Glyde, N. Mulders, J. Bossy, G. Coddens, and H. Schober. "Excitations of superfluid ^4He in porous media : aerogel and Vycor". *Physical Review B*, **63** :2245081–11, May 2001.
- [172] E. Cheng, G. Ihm, and M.W. Cole. "State of ^4He film at monolayer completion". *Journal of Low Temperature Physics*, **14**(5/6) :519–528, 1989.
- [173] P.J. Nacher and J. Dupont-Roc. "Experimental evidence for nonwetting with superfluid helium". *Physical Review Letters*, **67**(21) :2966–2969, November 1991.
- [174] K.S. Ketola, S. Wang, and R.B. Hallock. "Anomalous wetting of helium on cesium". *Physical Review Letters*, **68**(2) :201–204, January 1992.
- [175] P. Taborek and J.E. Rutledge. "Novel wetting behavior of ^4He on cesium". *Physical Review Letters*, **68**(14) :2184–2187, April 1992.
- [176] E. Lerner, R. Morley, and O.E. Vilches. " ^4He adsorption isotherms on Na-plated pyrex glass". *Journal of Low Temperature Physics*, **89**(3/4) :593, 1992.
- [177] E. Cheng, M.W. Cole, W.F. Saam, and J. Treiner. "Helium prewetting and nonwetting on weak-binding substrates". *Physical Review Letters*, **67**(8) :1007–1010, August 1991.