



**HAL**  
open science

# Condensation capillaire et transitions hors d'équilibre dans les milieux poreux désordonnés : l'exemple des aérogels de silice.

François Detcheverry

► **To cite this version:**

François Detcheverry. Condensation capillaire et transitions hors d'équilibre dans les milieux poreux désordonnés : l'exemple des aérogels de silice.. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. Français. NNT : . tel-00011232

**HAL Id: tel-00011232**

**<https://theses.hal.science/tel-00011232>**

Submitted on 18 Dec 2005

**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.

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI

Spécialité :

**Physique Théorique**

présentée par

**François Detcheverry**

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'université Paris VI

**Condensation capillaire et transitions hors d'équilibre dans les milieux poreux désordonnés : l'exemple des aérogels de silice**

Soutenue le 26 octobre 2005

**Composition du Jury :**

*Présidente :* Mme Anne-Marie CAZABAT

*Rapporteur :* M. Pierre-Étienne WOLF

*Rapporteur :* M. Giulio BIROLI

*Examineur :* M. Pierre LEVITZ

*Examineur :* M. Eduard VIVES

*Invité :* M. Gilles TARJUS

*Directeur :* M. Martin-Luc ROSINBERG

---

Mis en page avec la classe thloria.

## Remerciements

Pierre-Étienne Wolf et Giulio Biroli ont assuré l'évaluation de ce manuscrit, et je leur en sais gré. Pierre Levitz et Eduard Vives ont accepté de faire partie du jury, Anne-Marie Cazabat de le présider, qu'ils en soient ici remerciés.

Cette thèse a vu le jour dans le cadre propice du Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée, je tiens à remercier son directeur Bertrand Guillot, et toutes les personnes qui de près ou de loin m'ont apporté aide et idées. Sans la gentillesse de Nacera Lebled, sans les indispensables secours de Michel Quaggetto et Pascal Viot, sans l'humour avisé de Matthieu Tissier et Nicolas Sator, tout, sans aucun doute, eut été différent. Merci à Mathieu Coppey et Jean-Christophe Domenge pour nos discussions animées ; puissent-elles se poursuivre outre-Atlantique !

Martin-Luc Rosinberg, Édouard Kierlik et Gilles Tarjus, vous avez chacun à votre manière dirigé, encadré et guidé ce travail. Du domaine infernal de la recherche, vous auriez pu être l'effrayant Cerbère. Vous en êtes à mes yeux - oserais-je l'écrire ? - les Trois Grâces ou les Trois Mousquetaires ! Après tant de discussions à couteaux tirés, j'espère que vos coups de génie et votre panache auront pu traverser ma cuirasse. Quoi qu'il en soit, je vous tire ma révérence, et je dis « chapeau bas ! ».

Enfin, vous tous, bons génies du Grand Logis, fée de la rue Mazarine, compagnons de la République et du Jardin des Plantes, soutien fidèle de la rue Jeanne d'Arc ou amis du XIIIe et vous autres encore que je ne nommerai pas, comment vous remercier ? L'histoire qui suit n'en dira pas un mot. Puissiez-vous savoir aussi bien que moi tout ce que je vous dois !



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Partie I Etat des lieux</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre 1 Adsorption dans les matériaux mésoporeux désordonnés</b>	<b>7</b>
1.1 Résultats expérimentaux . . . . .	8
1.1.1 Matériaux mésoporeux . . . . .	8
1.1.2 Expériences d'adsorption . . . . .	9
1.2 Les théories de l'adsorption : du pore unique au solide désordonné . . . . .	12
1.2.1 Hystérésis dans un pore isolé . . . . .	12
1.2.2 Prise en compte de l'interconnectivité entre pores . . . . .	18
1.2.3 Le solide poreux en tant que système désordonné . . . . .	21
<b>Chapitre 2 Résultats expérimentaux dans les aérogels</b>	<b>25</b>
2.1 Condensation capillaire dans un aérogel . . . . .	26
2.1.1 Mesures de capacité calorifique et de diffusion de la lumière (groupe de M. Chan à PennState) . . . . .	26
2.1.2 Isothermes d'adsorption de l'hélium et diffusion de la lumière (groupe de P.E. Wolf et L. Puech à Grenoble) . . . . .	30
2.1.3 Mesures d'isotherme d'adsorption et de résonance acoustique (groupe de J. Beamish à l'université d'Alberta) . . . . .	32
2.1.4 Diffusion des rayons X par l'hélium adsorbé . . . . .	33
2.2 Démixtion d'un mélange binaire de liquides dans les gels de silice . . . . .	35
2.3 Discussion . . . . .	37

<b>Chapitre 3 Transitions hors d'équilibre dans le RFIM à température nulle</b>	<b>39</b>
3.1 Le RFIM à l'équilibre . . . . .	40
3.2 Dynamiques hors d'équilibre à $T = 0$ . . . . .	42
3.3 La transition d'avalanche . . . . .	43
3.4 Propagation d'une interface : percolation et dépiégeage . . . . .	46
3.4.1 Transition de percolation (désordre fort, $R > R_c$ ) . . . . .	48
3.4.2 Transition de dépiégeage (désordre faible, $R < R_c$ ) . . . . .	48
3.4.3 Point multicritique de changement de morphologie ( $R = R_c$ ) . . . . .	50
<b>Partie II Modélisation et théorie</b>	<b>51</b>
<b>Chapitre 1 DFT sur réseau et paysage de grand potentiel</b>	<b>53</b>
1.1 Modèle et théorie . . . . .	53
1.1.1 Le modèle de gaz sur réseau . . . . .	53
1.1.2 Le modèle de spins équivalent . . . . .	56
1.1.3 Théorie de champ moyen local et dynamique de température nulle . . . . .	58
1.2 Discussion . . . . .	60
1.2.1 Paysage complexe et avalanches . . . . .	60
1.2.2 Validité de l'approximation de champ moyen local . . . . .	64
<b>Chapitre 2 Aérogels : structure et modélisation</b>	<b>71</b>
2.1 Aérogels de silice . . . . .	71
2.1.1 Synthèse . . . . .	71
2.1.2 Structure des aérogels . . . . .	73
2.1.3 Propriétés macroscopiques et applications . . . . .	75
2.2 Modélisation des aérogels basiques . . . . .	76
2.2.1 Algorithme d'agrégation de « clusters » limitée par diffusion (DLCA) . . . . .	76
2.2.2 Caractérisation géométrique . . . . .	79

---

Partie III	Résultats	85
Article 1.	Local mean-field study of capillary condensation in silica aerogels	89
Article 2.	Mechanisms for gas adsorption and desorption in silica aerogels : the effect of temperature	101
Article 3.	Helium condensation in aerogel : avalanches and disorder-induced phase transition	111
Article 4.	Gas adsorption/desorption in silica aerogels : a theoretical study of scattering properties	127
Partie IV	Etats métastables et boucle d'hystérésis	143
Article 5.	Metastable states and $T = 0$ hysteresis in the random-field Ising model on random graphs	153
Conclusion		169
Bibliographie		175





# Introduction

Au début des années 80, P.G. de Gennes et F. Brochard publient deux courts articles consacrés au comportement d'un mélange binaire liquide proche de la criticalité mis en présence d'un gel [1, 2]. Ils suggèrent en particulier qu'un tel système peut constituer une réalisation expérimentale d'un modèle classique de la physique statistique des milieux désordonnés, le modèle d'Ising en champ aléatoire (RFIM, d'après ses initiales en anglais). Dans ses grandes lignes, le raisonnement est le suivant : si le gel adsorbe préférentiellement l'un des composants du mélange et favorise dans son voisinage la présence de ce composant au détriment de l'autre, il modifie de la sorte localement les potentiels chimiques du mélange binaire ; si celui-ci est proche de la criticalité, les détails microscopiques peuvent être négligés. L'effet principal du gel (qui est une structure très diluée) est donc d'imposer un champ extérieur variant dans l'espace de manière essentiellement aléatoire sur des échelles grandes devant les distances moléculaires et les corrélations propres du gel. Ce champ se couple directement au paramètre d'ordre de la transition de démixtion, la différence de composition entre les deux liquides. Un mélange binaire proche de la criticalité pouvant être décrit à grande échelle par le modèle d'Ising, le même système en présence d'un gel dilué peut alors être décrit par le RFIM. Le même raisonnement peut s'appliquer à un fluide à un composant proche du point critique liquide-vapeur lorsqu'il est mis en présence d'un gel qui favorise l'apparition d'une des phases, liquide ou vapeur, aux dépens de l'autre.

Cette suggestion a suscité un nombre considérable de travaux expérimentaux et théoriques. La présence de « désordre gelé » (dans l'exemple précédent le champ aléatoire imposé par le gel) est en effet connue pour changer significativement le comportement critique d'un système. Étudier un fluide ou un mélange en présence d'un gel ouvre donc la possibilité de mettre en évidence un comportement critique de type nouveau dans les liquides. De plus, le RFIM, bien qu'étant un des modèles-types des systèmes désordonnés, reste depuis 30 ans un sujet de controverses théoriques [3], controverses qui sont délicates à trancher d'un point de vue expérimental, en raison notamment de la difficulté à trouver des réalisations concrètes du modèle [4]. Ces motivations ont été renforcées par les études expérimentales portant sur l'influence d'un gel - plus précisément d'un aérogel de silice - sur une transition appartenant à une autre classe d'universalité que le modèle d'Ising : la transition superfluide de l'hélium 4 [5, 6]. Le comportement observé est en effet très surprenant, différent à la fois de celui de l'hélium 4 pur et de celui de l'hélium 4 confiné dans d'autres types de solides moins poreux.

Les travaux expérimentaux réalisés par plusieurs groupes depuis le début des années 90 sur l'influence d'un aérogel de silice ou de gels équivalents sur la transition liquide-gaz d'un fluide et sur la transition de démixtion d'un mélange mettent tous en évidence l'effet spectaculaire du gel sur le système. Ces modifications surviennent alors même que ce gel - solide très léger à la

structure extraordinairement ténue - n'occupe que quelques pour cent de l'espace disponible : il peut atteindre des porosités de 99.8%. L'effet premier, universellement observé, est de ralentir la dynamique du fluide ou du mélange de plusieurs ordres de grandeur. Par exemple, l'équilibration apparente d'un mélange binaire en présence d'un gel après un saut en température dans la région du diagramme de phase où deux phases coexistent (pour le mélange pur) peut prendre des mois ! Dans de telles conditions, il est toujours difficile d'affirmer que le système est bien à l'équilibre thermodynamique et non dans un état métastable à longue durée de vie. La perspective d'étudier, au moyen de telles expériences, le comportement critique d'un fluide ou d'un mélange en présence d'un gel et de déterminer s'il appartient ou non à la classe d'universalité du RFIM apparaît donc, malgré les premiers résultats de M. Chan et de ses collègues [6, 7] difficilement réalisable, voire irréalisable.

Dans les études expérimentales précitées, principalement dans les mesures d'isothermes, où l'on suit le remplissage de l'échantillon par le fluide (adsorption) et son vidage (désorption) sous l'action d'un paramètre de contrôle extérieur (en général la pression), les phénomènes d'hystérésis sont omniprésents en dessous d'une certaine température. La présence de tels phénomènes confirme la présomption que le système étudié ne se trouve pas à l'équilibre thermodynamique. Elle rattache également le comportement du système fluide-aérogel à un autre domaine de la physico-chimie, celui de la condensation capillaire dans les matériaux mésoporeux [8]. Dans son sens le plus large, le terme de condensation capillaire indique que le matériau poreux se remplit de liquide à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante du fluide pur ; autrement dit, le fluide est déjà condensé à l'intérieur du poreux tandis qu'il se trouve encore à l'état gazeux à l'extérieur. Pour une température suffisamment basse, la condensation capillaire s'accompagne toujours d'hystérésis. Dans l'étude du phénomène de condensation capillaire, les interrogations essentielles portent sur l'origine de l'hystérésis, les propriétés de la « boucle » correspondante et son lien avec la microstructure du matériau. Ce dernier aspect a une importance pratique considérable, qui a motivé de nombreux travaux. Dans cette perspective, la présence d'hystérésis peut apparaître comme un obstacle : lorsque les isothermes d'adsorption et de désorption diffèrent, il faut déterminer quelle branche est la plus utile pour caractériser le matériau, une question qui a été largement débattue mais pas définitivement tranchée dans la communauté de l'adsorption.

Si la condensation capillaire dans les aérogels peut être considérée comme un cas particulier du phénomène dans la classe plus vaste des matériaux mésoporeux, il s'agit là d'une situation extrêmement intéressante car elle met a priori en défaut l'approche théorique traditionnellement utilisée. Celle-ci consiste en effet à décrire le matériau poreux comme une collection de pores, chaque pore étant une cavité délimitée par la surface du solide. Or un aérogel de haute porosité se décrit beaucoup mieux en termes de brins de silice aléatoirement connectés qu'en termes de pores. Pour le fluide, l'effet prédominant n'est donc plus le confinement comme dans les poreux de basse porosité, mais un (faible) effet de dilution et la présence d'un champ extérieur complexe exercé par les brins de l'aérogel. Ce champ peut être considéré comme aléatoire à des échelles assez grandes comme suggéré par de Gennes et Brochard. Par ailleurs, la morphologie des boucles d'hystérésis dans les isothermes d'adsorption change significativement avec la porosité de l'aérogel et la température. Ainsi, dans le cas de l'hélium 4, les boucles ont une forme rectangulaire à haute porosité et basse température, avec un saut brutal aussi bien à l'adsorption qu'à la désorption, un phénomène qui ne peut être expliqué dans une approche classique en termes de

---

pores indépendants.

Cette thèse porte sur l'étude théorique de l'adsorption d'un fluide dans un aérogel. Elle est centrée sur l'explication et la description du phénomène d'hystérésis universellement observé dans les expériences. Dans les approches existantes, que ce soit la description en termes de comportement critique de type RFIM ou celle en termes de condensation capillaire dans une collection de pores, la présence d'hystérésis est considérée comme un épiphénomène, signature d'une transition d'équilibre sous-jacente, et qui est donc un obstacle à l'interprétation théorique. Nous allons montrer que les propriétés d'hystérésis d'un fluide en présence d'un aérogel, loin d'être les parents pauvres du comportement thermodynamique d'équilibre, se révèlent au contraire d'une grande richesse et que la morphologie des boucles d'hystérésis est déterminée en grande partie par l'existence de *transitions de phase hors d'équilibre*, dont la nature diffère à l'adsorption et à la désorption. Cette approche nous a conduit à faire le parallèle avec la phénoménologie du RFIM mais, contrairement à l'orientation première des travaux sur le système fluide-aérogel, le RFIM non pas à l'équilibre mais hors d'équilibre, lorsque le système à basse température est soumis à l'action d'une force extérieure.

La première partie de ce mémoire dresse un état des lieux qui résume le contexte dans lequel s'inscrit ce travail. Le chapitre I-1 donne un rapide tour d'horizon de la condensation capillaire dans les matériaux poreux désordonnés, en se focalisant principalement sur les travaux théoriques. Dans le chapitre I-2, nous décrivons brièvement et discutons les résultats expérimentaux obtenus pour les mélanges binaires ou les fluides à un composant dans les aérogels. Enfin, le chapitre I-3 aborde le problème du RFIM et donne un panorama des transitions hors d'équilibre mises en évidence dans le modèle à température nulle en mettant l'accent sur les notions qui nous seront utiles par la suite, comme celle d'« avalanche », de « dépiégeage d'une interface » ou de « percolation ».

La deuxième partie décrit la modélisation du système fluide-aérogel. Dans le chapitre II-1, nous détaillons la modélisation du fluide en présence de l'aérogel, sous la forme d'un gaz sur réseau, et précisons l'évolution du système en présence d'un réservoir de gaz fixant le potentiel chimique. Nous utilisons une théorie de champ moyen local qui nous conduit à considérer un « paysage » de grand potentiel sur lequel le système évolue en passant d'un état métastable à un autre sous l'effet des variations du potentiel chimique. Le chapitre II-2 présente l'algorithme d'agrégation de « clusters » limitée par la diffusion (DLCA) qui permet de représenter de manière réaliste la structure de l'aérogel.

La troisième partie regroupe l'ensemble des résultats que nous avons obtenus sur le modèle fluide-aérogel. Elle est constituée par les articles que nous avons écrits sur le sujet. Sont ainsi abordés successivement l'influence de la porosité puis de la température sur la forme des boucles d'hystérésis et les mécanismes d'adsorption et de désorption. Les propriétés des avalanches à l'adsorption sont ensuite examinées en détail. Nous étudions finalement les corrélations du fluide adsorbé, de manière à faire le lien avec les expériences de diffusion aux petits angles.

Enfin, la dernière partie étudie le lien entre la complexité du paysage énergétique et les phénomènes d'hystérésis. Nous nous sommes placés pour cela dans le cadre plus simple du RFIM à température nulle.



Première partie

**Etat des lieux**



# Chapitre I-1

## Adsorption dans les matériaux mésoporeux désordonnés

### Sommaire

---

<b>1.1 Résultats expérimentaux</b>	<b>8</b>
1.1.1 Matériaux mésoporeux	8
1.1.2 Expériences d'adsorption	9
<b>1.2 Les théories de l'adsorption : du pore unique au solide désordonné</b>	<b>12</b>
1.2.1 Hystérésis dans un pore isolé	12
1.2.2 Prise en compte de l'interconnectivité entre pores	18
1.2.3 Le solide poreux en tant que système désordonné	21

---

L'étude des phénomènes d'adsorption dans les matériaux poreux a pour motivation première l'étendue et la diversité de leurs applications. Purification ou séparation sélective des fluides, dépollution de l'air et de l'eau, traitement des effluents, catalyse ou support de catalyseur, séchage, filtration, séparation de biomolécules... L'usage des poreux est répandu dans des domaines aussi divers que la pétrochimie, la chimie fine, l'agro-alimentaire ou la protection de l'environnement. L'utilisation des solides poreux restant néanmoins largement fondée sur des considérations empiriques, la mise au point de procédés plus efficaces passe par la compréhension des phénomènes à un niveau plus fondamental. L'importance des matériaux poreux est également considérable en géologie et géophysique car de nombreux sols et roches sont poreux. Qu'il s'agisse de pétrole, de gaz naturel, de nappes phréatiques ou de liquides polluants, il est crucial de pouvoir prédire le comportement du fluide, notamment ses propriétés d'adsorption, de diffusion et d'écoulement.

L'intérêt d'ordre pratique se double d'un intérêt plus fondamental. Quelles sont les propriétés d'un fluide confiné dans un pore ? Il s'agit ici de comprendre les effets conjugués de la paroi solide, de la taille finie et du changement éventuel de la dimensionnalité. Ainsi un pore en forme de fente est assimilé à un système bidimensionnel tandis que le pore cylindrique est considéré comme unidimensionnel. Une question particulièrement étudiée porte sur l'existence et la nature des transitions de phase dans le pore : comment le diagramme de phase du fluide pur (l'équilibre liquide-gaz par exemple) est-il modifié par le confinement ?



## 1.1 Résultats expérimentaux

### 1.1.1 Matériaux mésoporeux

Les matériaux poreux sont conventionnellement classés en trois catégories selon la taille caractéristique  $r$  de leurs pores : microporeux ( $r < 2$  nm), mésoporeux ( $2 < r < 50$  nm) et macroporeux ( $r > 50$  nm). Un second critère de classification est le degré d'ordre de leur structure, qui peut être cristalline, semi-cristalline ou amorphe. Nous allons nous intéresser essentiellement aux matériaux mésoporeux amorphes (ou désordonnés), dont font partie les aérogels.

Un exemple important de matériau semi-cristallin est la famille M41S développée à partir de 1992. Leur synthèse utilise comme « gabarit » un cristal liquide de molécules tensio-actives, qui détermine la morphologie de l'espace poral. Le MCM-41 est constitué d'un réseau hexagonal de pores cylindriques, dont le diamètre (1 à 10 nm) dépend de la longueur des molécules tensio-actives. Le MCM-50 a une structure lamellaire avec des pores en forme de fente, tandis que le MCM-48 contient un réseau tridimensionnel de pores. Dans tous ces matériaux semi-cristallins, les propriétés des pores présentent une certaine variabilité, et leur agencement spatial se caractérise par un ordre seulement local.

Les matériaux poreux amorphes présentent une grande diversité de structures, dont l'irrégularité rend la caractérisation difficile. Une description en termes de pore n'est souvent qu'approximative. Fréquemment employé dans les études expérimentales, le verre Vycor, comme les CPG (Controlled Pore Glass), est produit par un procédé de décomposition spinodale. La porosité des CPG varie de 50 à 75%, avec un diamètre de pore qui va du nm au  $\mu\text{m}$ . Pour le Vycor, la porosité est en général proche de 30%, et les diamètres compris entre 4 et 8 nm. La figure 1.1 montre une vue en coupe d'un verre Vycor, qui laisse deviner un ensemble complexe de pores connectés.

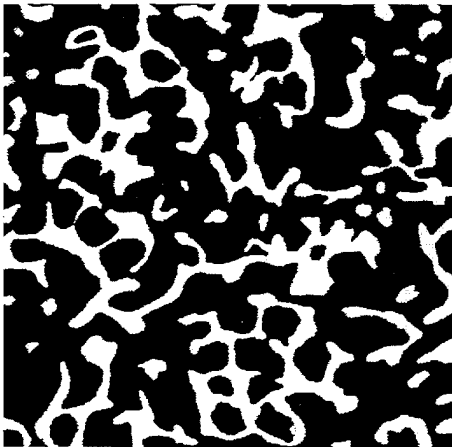


FIG. 1.1 – Vue en coupe d'un verre Vycor obtenue par TEM (microscopie électronique à transmission). L'espace poral est en blanc. D'après [9].

Un autre type de matériaux poreux, représenté notamment par les oxydes de silice ou d'alumine, est produit par un processus sol-gel, au cours duquel des particules microscopiques s'agrègent au hasard. D'une taille comprise entre 2 et 100 nm, ces particules sont le plus souvent sphériques, parfois en forme de bâtonnet ou de disque. Selon le procédé utilisé pour éliminer le solvant, on aboutit à deux types de matériaux. Les xérogels sont obtenus par évaporation du

solvant. La présence d'une interface entre le liquide et le gaz qui le remplace exerce une force capillaire sur la structure, qui se déforme et se densifie; la porosité du matériau obtenu est alors inférieure à celle du gel initial. Dans le cas des aérogels, le solvant est chauffé au delà de sa température critique. Ce séchage hypercritique évite la formation de ménisque et la dégradation de la structure. Il rend possible la synthèse d'aérogels de porosité très élevée (jusqu'à 99.8%). Les différents types d'aérogel ainsi que leurs conditions de synthèse seront détaillés au chapitre II-2. Les gels de basse porosité peuvent être modélisés par un arrangement aléatoire de sphères, connectées ou non; l'espace poral qui en résulte ne se laisse pas facilement décrire en termes de pores de géométrie simple. Comme nous le verrons par la suite, la structure des aérogels nécessite une description plus sophistiquée.

Les charbons activés sont fabriqués en portant à haute température de la matière organique (bois, charbon...) en présence d'un agent oxydant, le plus souvent de l'eau. La modélisation la plus simple les représente comme un empilement de pores en forme de fente, formés par les plans de graphite.

La description de la géométrie d'un mésoporeux désordonné est en général problématique. Une modélisation en termes de pores nécessite l'introduction d'un certain degré de désordre dans la taille des pores, leur forme, leur agencement spatial et leur interconnectivité. Dans des matériaux comme le Vycor, les CPG, les MCM-48 et les gels, tous ces types de désordre sont présents.

### 1.1.2 Expériences d'adsorption

Les études de l'adsorption des fluides dans les aérogels se rattachent à celles effectuées avec d'autres matériaux mésoporeux désordonnés que nous allons à présent décrire. Une expérience typique d'adsorption consiste à mesurer la quantité de fluide adsorbé dans un solide en fonction de la pression (ou du potentiel chimique) du gaz à l'extérieur de l'échantillon. Lorsqu'à température constante, la pression est augmentée de 0 jusqu'à  $p_{sat}$ , la pression de vapeur saturante, on obtient une isotherme d'adsorption. L'isotherme de désorption est mesurée en diminuant la pression à partir de  $p_{sat}$ . La mesure des isothermes est possible selon plusieurs méthodes (volumétrique, gravimétrique, mesure de capacité...). Parce qu'ils peuvent être modélisés en termes de fluide simple, les gaz les plus utilisés sont les gaz rares (He, Ar, Xe) ainsi que le diazote, dont la molécule est de petite taille et apolaire. A priori, une isotherme dépend de la vitesse à laquelle on la mesure : si, par exemple, le gaz est injecté dans le matériau poreux avec un débit constant, les isothermes changent avec le taux d'injection. Cette dépendance disparaît toutefois pour des taux d'injection assez petits. Toutes les isothermes considérées dans la suite sont obtenues dans cette limite; ainsi à chaque pression de mesure, le fluide dispose d'un temps suffisant pour relaxer vers un état stationnaire. Ce temps « d'équilibration » est parfois considérable, en particulier dans les aérogels comme nous le verrons dans la suite, ce qui peut entraîner des expériences d'adsorption très longues (plusieurs jours).

La caractéristique principale de l'adsorption dans les matériaux mésoporeux est le phénomène de condensation capillaire : le poreux se remplit de liquide à une pression inférieure à la pression de saturation du fluide pur. Si les isothermes sont toujours réversibles pour des pressions suffisamment basses, il est fréquent que les isothermes d'adsorption et de désorption diffèrent aux plus hautes pressions et dessinent une boucle d'hystérésis. Les propriétés des boucles ont

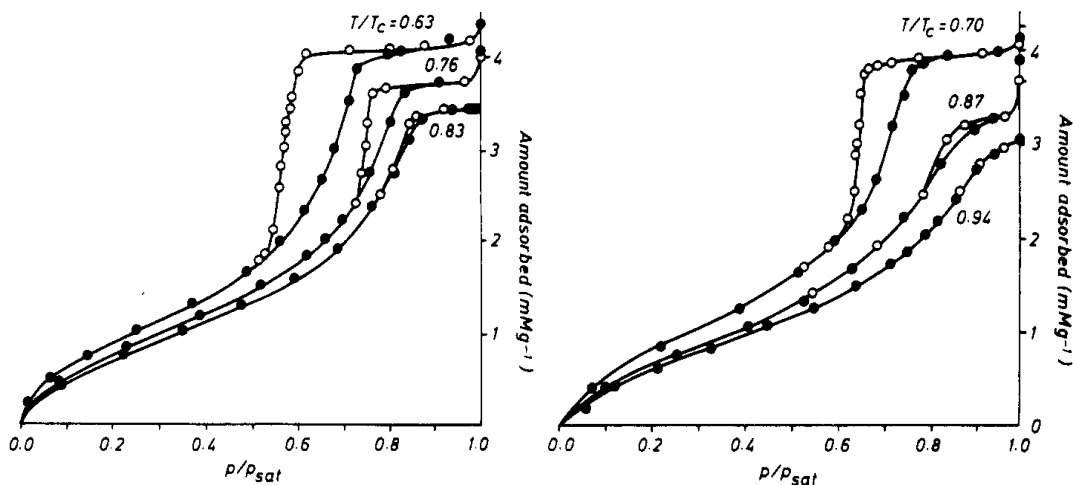


FIG. 1.2 – Isothermes du xénon dans le Vycor mesurées à différentes températures (indiquées en unité réduite  $T/T_c$  où  $T_c$  est la température critique du fluide pur). La boucle d’hystérésis disparaît aux températures les plus hautes. D’après [10].

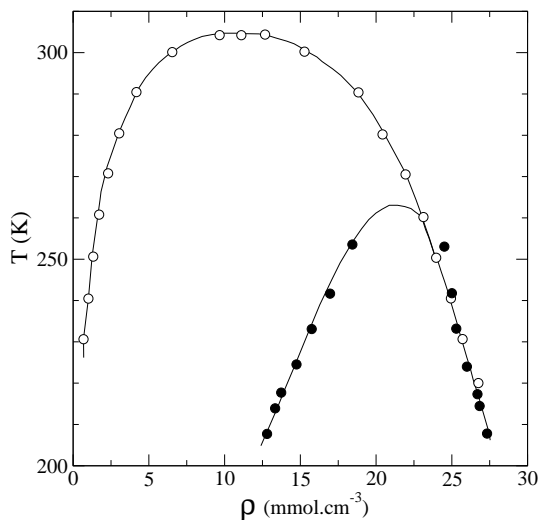


FIG. 1.3 – Comparaison entre le diagramme de phase du dioxyde de carbone pur (○) et le diagramme d’hystérésis du dioxyde de carbone adsorbé dans le Vycor (●). Les lignes sont tracées à titre indicatif. D’après [11].

été étudiées pour de nombreux solides poreux. Leur forme dépend du matériau : elles sont par exemple plutôt triangulaires dans le Vycor, en forme de parallélogramme dans les charbons actifs et rectangulaires dans les aérogels de haute porosité [11]. En outre, lorsque la température augmente, la position de la boucle se décale vers les hautes pressions, tandis que sa taille diminue. La figure 1.2 montre le cas du xénon dans le Vycor. Au dessus d’une température que nous appellerons température d’hystérésis  $T_h$ , la boucle disparaît, laissant une isotherme entièrement réversible.

Si l’on reporte, en fonction de la température, la densité du fluide adsorbé aux extrémités inférieure et supérieure de la boucle d’hystérésis, on obtient un diagramme d’hystérésis. Un exemple en est donné dans la figure 1.3, où comme cela est souvent fait, le diagramme d’hystérésis est comparé au diagramme de phase du fluide pur. Une première différence concerne la branche gazeuse, pour laquelle la densité du fluide adsorbé est bien supérieure à celle du fluide pur.

En effet, à l'extrémité inférieure de la boucle d'hystérésis, le poreux contient en général non seulement du gaz mais aussi un film de liquide adsorbé sur sa surface, qui augmente la densité moyenne du fluide. Par ailleurs,  $T_h$  est bien inférieure à la température critique du fluide pur ( $T_c$ ). En dépit d'une ressemblance apparente, le diagramme d'hystérésis ne doit cependant pas être confondu avec un diagramme de phase : il ne correspond pas à la coexistence de deux phases à l'équilibre, mais indique les densités aux limites de l'hystérésis, pour des fluides qui se trouvent donc à des potentiels chimiques différents. Malgré cette différence de nature, le diagramme d'hystérésis a souvent été interprété comme un diagramme de phase, et  $T_h$  comme la température d'un « point critique capillaire », l'équivalent pour le fluide confiné du point critique du fluide pur [11–13]. Comme l'augmentation de la température, la diminution de la taille des pores peut aussi provoquer le rétrécissement puis la disparition de l'hystérésis ; ce phénomène est par exemple visible en considérant une série de MCM-41 avec des diamètres de pores décroissants.

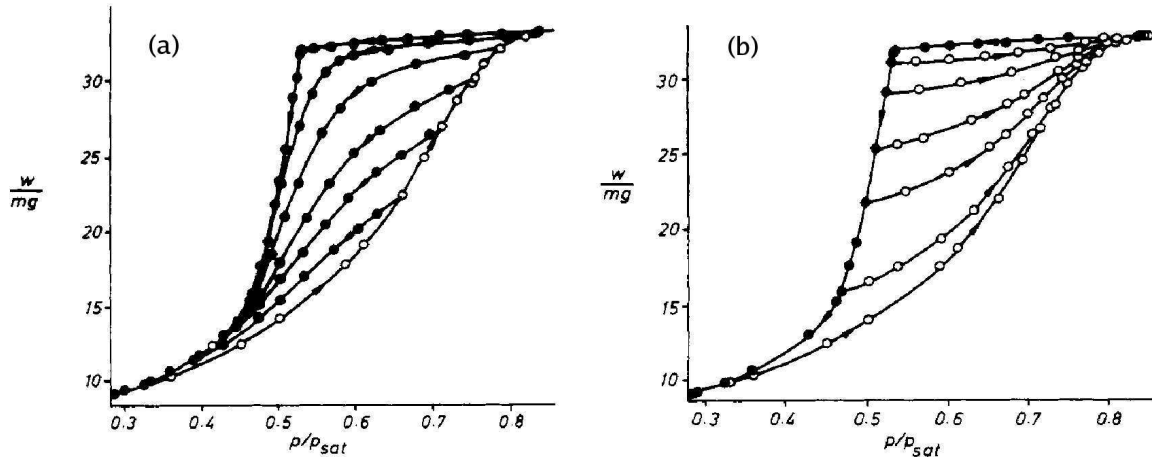


FIG. 1.4 – Courbes de balayage descendant (a) et ascendant (b) pour du xénon adsorbé dans du Vycor. La température est  $T = 151$  K (soit  $T/T_c = 0.52$ ). D'après [10].

Si les boucles d'hystérésis ont été mesurées dans de nombreux matériaux, l'étude des courbes dites « de balayage » est moins fréquente. Une courbe de balayage descendant s'obtient en débutant la désorption à partir d'un point de l'isotherme d'adsorption où le solide poreux n'est pas entièrement rempli de liquide. La figure 1.4 montre des courbes de balayage descendant et ascendant pour du xénon adsorbé dans du Vycor.

Nous venons de rappeler succinctement les faits expérimentaux les plus génériques. Leur interprétation s'articule autour de trois interrogations : (i) Quelle est l'origine de l'hystérésis ? De quoi dépend la forme de la boucle ? (ii) Comment expliquer l'évolution de la boucle d'hystérésis avec la température, en particulier la disparition de l'hystérésis correspond-elle à un point critique du fluide confiné ? (iii) La mesure d'isothermes permet-elle de caractériser la structure du matériau poreux ?

## 1.2 Les théories de l'adsorption : du pore unique au solide désordonné

Les premières travaux théoriques sur l'adsorption dans les matériaux poreux datent de près d'un siècle. Dans la multitude des travaux qui ont suivi, on peut distinguer une première catégorie qui attribue l'hystérésis au comportement du fluide dans un pore isolé. En s'appuyant sur l'équation de Kelvin, Foster puis Cohan [14,15] ont proposé que la présence d'hystérésis dans un pore s'explique par la forme du ménisque liquide-gaz, qui diffère entre l'adsorption et la désorption. Ce traitement purement macroscopique a été complété dans les années 80 par une approche microscopique reposant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT d'après ses initiales en anglais). Dans ce cadre, le fluide confiné dans un pore, comme le fluide pur, peut, en l'absence de nucléation, se trouver dans des états métastables gazeux ou liquide, qui s'étendent de part et d'autre de la transition. C'est donc ici la métastabilité du fluide confiné qui est à l'origine de l'hystérésis. Une fois connu le comportement du fluide dans un pore, la modélisation du solide poreux s'appuie alors souvent sur un modèle de pores indépendants, qui peut être utilisé pour caractériser le matériau à partir des isothermes d'adsorption. Nous allons à présent évoquer plus précisément les travaux qui rendent compte de l'hystérésis au niveau d'un pore isolé.

### 1.2.1 Hystérésis dans un pore isolé

Précisons d'abord la situation étudiée. On considère un fluide confiné dans un pore unique, en contact avec un réservoir extérieur, qui fixe la température  $T$  et le potentiel chimique  $\mu$  (ou la pression  $p$ ). On suppose  $T < T_c$ , la température critique du fluide pur, et  $\mu < \mu_{sat}$ , le potentiel chimique de saturation ; le réservoir contient donc toujours du gaz. Le pore est défini comme une cavité à l'intérieur d'un solide. Ses propriétés ne dépendent pas de l'état du fluide adsorbé, en particulier, ses parois sont lisses, indéformables et chimiquement inertes. La forme du pore correspond le plus souvent à une géométrie simple ; deux cas particulièrement étudiés sont le pore cylindrique, et le pore en forme de fente composé de deux parois planes et parallèles. L'effet du solide se réduit à exercer un potentiel extérieur sur le fluide. Le problème consiste donc à déterminer comment ce potentiel extérieur modifie les propriétés d'équilibre et hors d'équilibre du fluide. La grandeur essentielle est la densité moyenne de fluide dans le pore.

### L'approche macroscopique et l'équation de Kelvin

Le traitement macroscopique repose sur l'équation de Kelvin, qui traduit l'effet du confinement sur la transition d'équilibre liquide-gaz : la condensation (et l'évaporation) du fluide confiné se produisent à une pression inférieure à celle du fluide non-confiné. L'équation de Kelvin est la première interprétation du phénomène de condensation capillaire [16]. Pour établir cette équation, nous suivons la référence [17], qui explicite toutes les hypothèses introduites. Si le raisonnement est valable quelle que soit la géométrie du pore, nous l'appliquons ici au cas de la fente et du cylindre, tous deux d'extension infinie. Pour simplifier, nous nous contentons d'examiner le cas du mouillage total (l'angle de mouillage  $\theta$  vaut donc 0).

La configuration d'équilibre du fluide dans le pore est celle qui minimise son grand potentiel  $\Omega(\mu, T, L)$ . Pour un pore assez grand ( $L \rightarrow \infty$ ) et un faible écart à la saturation ( $\Delta\mu =$

$\mu - \mu_{sat} \rightarrow 0$ ), les configurations sont décrites en termes macroscopiques. Le grand potentiel de la configuration liquide s'exprime comme la somme des contributions de volume et de surface :

$$\Omega_l \simeq -p_l^+ V + \gamma_{sl} A_{sl} \quad (1.1)$$

où  $V$  est le volume du pore,  $A_{sl}$  l'aire totale de l'interface solide-liquide,  $\gamma_{sl}$  la tension de surface associée et  $p_l^+$  désigne la pression du liquide condensé dans le pore. On suppose alors que le fluide pur peut exister sous la forme d'un liquide métastable, comme le prédit la théorie de van der Waals où la fonction  $\rho(\mu)$  (ou  $\rho(p)$ ) décrit une boucle. Ainsi, en raison du potentiel attractif des parois, l'état liquide qui est métastable entre  $\mu_{min}$  et  $\mu_{sat}$  pour le fluide pur est supposé être l'état d'équilibre pour le fluide confiné, ce qui donne la pression  $p_l^+$  et la densité  $\rho_l^+$ . Dans la configuration gazeuse, les parois solides sont recouvertes par un film liquide d'épaisseur  $t$ , qui présente à la fois une interface solide-liquide et une interface liquide-gaz. Le grand potentiel est donc donné par :

$$\Omega_g \simeq -pV_g - p_l^+ V_l + \gamma_{sl} A_{sl} + \gamma_{lg} A_{lg} \quad (1.2)$$

où  $V_g$  et  $V_l$  sont les volumes de gaz et de liquide ( $V_g + V_l = V$ ),  $A_{lg}$  l'aire de l'interface liquide-gaz et  $\gamma_{lg}$  la tension de surface (l'épaisseur  $t$  est supposée suffisante pour négliger la pression de disjonction). Une transition de phase entre les configurations gazeuse et liquide se produit lorsque  $\Omega_g = \Omega_l$ , c'est-à-dire à la pression  $p$  donnée par :

$$p - p_l^+ = \gamma_{lg} A_{lg} / V_g = 2\gamma_{lg} / (H - 2t) \quad (1.3)$$

$$= 2\gamma_{lg} / (R - t) \quad (1.4)$$

où  $H$  désigne la largeur de la fente et  $R$  le rayon du cylindre. Ces deux équations correspondent à l'expression de la loi de Laplace, en considérant un ménisque cylindrique dans la fente, et un ménisque hémisphérique dans le pore cylindrique. Enfin, on peut développer  $p$  et  $p_l^+$  au premier ordre autour de  $p_{sat}$  :

$$p = p_g(\mu_{sat} + \Delta\mu) \simeq p_{sat} + \frac{\partial p_g}{\partial \mu} \Delta\mu = p_{sat} + \rho_g \Delta\mu \quad \text{et} \quad p_l^+ = p_{sat} + \rho_l \Delta\mu \quad (1.5)$$

où  $\rho_g$  et  $\rho_l$  sont les densités volumiques des phases gazeuse et liquide du fluide pur à la coexistence. Il en résulte  $p - p_l^+ \simeq \Delta\mu(\rho_l - \rho_g)$ . Finalement, l'équation de Kelvin usuelle est obtenue en supposant le gaz idéal :

$$k_B T \ln \frac{p_{sat}}{p} = 2\gamma_{lg} / [(\rho_l - \rho_g)(H - 2t)] \quad (1.6)$$

$$= 2\gamma_{lg} / [(\rho_l - \rho_g)(R - t)] \quad (1.7)$$

Seules des grandeurs macroscopiques interviennent dans cette expression. Le traitement n'est en fait justifié que dans la limite  $L \rightarrow \infty$ ,  $\Delta\mu \rightarrow 0$ .

L'équation 1.6 ne prend pas en compte le potentiel créé par les parois solides du pores (les forces de van der Waals par exemple), mais il est aisé d'en tenir compte [18]. L'équation de Kelvin est a priori valable seulement dans le domaine macroscopique. Les approches plus sophistiquées, qui seront présentées plus loin, ont permis de préciser son domaine de validité. Il semble qu'il

s'étende jusqu'à des tailles de pores de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Qu'un traitement macroscopique reste correcte à l'échelle nanométrique est assez surprenant. Remarquons enfin que dans une telle approche, la température critique du fluide confiné (c'est-à-dire la température pour laquelle la distinction entre gaz et liquide disparaît) reste identique à celle du fluide pur.

Même si l'équation de Kelvin ne décrit a priori que le comportement d'équilibre du fluide confiné, Foster et Cohan l'utilisent pour expliquer la présence ou l'absence d'hystérésis dans un pore [14,15]. Prenons l'exemple d'un pore cylindrique de rayon  $R$ , dont l'une des extrémités ouvre sur le réservoir tandis que l'autre est fermée par une paroi solide. À l'adsorption, cette dernière permet l'apparition au fond du pore d'un ménisque hémisphérique de courbure  $2/R$  (en négligeant l'épaisseur du film adsorbé). La condensation se produit alors à la pression  $p_K(2/R)$  donnée par l'équation de Kelvin. La désorption se produit à une pression identique, le ménisque pouvant cette fois-ci apparaître à l'extrémité ouverte du pore. En revanche, pour un pore ouvert à ses deux extrémités, l'interface entre le gaz et le film liquide adsorbé est cylindrique à l'adsorption, mais le ménisque est hémisphérique à la désorption. Cohan applique l'équation de Kelvin à la première situation, qui n'est pourtant pas à proprement parler à l'équilibre. L'adsorption se produit donc à la pression  $p_K(2/R)$ , et la désorption à la pression  $p_K(1/R)$ . L'adsorption est irréversible dans un pore ouvert tandis qu'elle est réversible dans le pore fermé. En dépit de l'utilisation abusive de l'équation de Kelvin, le scénario de Cohan a le mérite d'attirer l'attention sur l'importance des conditions aux limites pour l'hystérésis. C'est un point qui est parfois négligé, même dans des approches plus sophistiquées.

### L'approche microscopique : fonctionnelle de la densité

L'application de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) aux fluides classiques [19] est à l'origine d'innombrables travaux sur les fluides inhomogènes. La DFT repose sur l'existence d'une fonctionnelle intrinsèque  $F[\rho]$  qui exprime l'énergie libre d'un fluide uniquement à partir de la densité à un corps  $\rho(\mathbf{r})$ . Pour un fluide soumis à un potentiel extérieur  $V(\mathbf{r})$ , le grand potentiel  $\Omega$  s'écrit alors

$$\Omega[\rho] = F[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) - \mu \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \quad (1.8)$$

où  $F[\rho]$  est indépendante de  $V(\mathbf{r})$ . La configuration du fluide à l'équilibre est celle qui minimise  $\Omega[\rho]$ , elle vérifie donc l'équation d'Euler-Lagrange  $\delta\Omega/\delta\rho(\mathbf{r}) = 0$ .

À partir de la fonctionnelle, toutes les propriétés de structure (profil de densité, fonction de corrélation) et les grandeurs thermodynamiques (comme la tension de surface) peuvent être calculées. La DFT est donc une méthode de choix pour décrire les phénomènes d'adsorption, les transitions de mouillage aux interfaces solide-fluide ou les diagrammes de phase des fluides confinés [20, 21].

Si l'existence de  $F[\rho]$  est garantie, son expression exacte reste inconnue et l'un des principaux objectifs des travaux théoriques au cours des vingt dernières années a été de trouver de bonnes approximations. La plupart des fonctionnelles utilisées dans la littérature reposent sur la séparation des interactions moléculaires en une partie répulsive à courte portée et une partie attractive à longue portée. La contribution des forces attractives est le plus souvent traitée dans le cadre d'une approximation de champ moyen, tandis que celle des forces répulsives est donnée

par l'énergie libre  $F_{HS}[\rho]$  d'un fluide de sphères dures effectif.  $F[\rho]$  s'écrit alors

$$F[\rho] = F_{HS}[\rho] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}') \quad (1.9)$$

où  $\Phi(\mathbf{r})$  désigne la partie attractive des interactions. Cette séparation du potentiel peut se faire par exemple dans le cadre de l'approximation WCA [22] (Weeks, Chandler et Andersen) et le diamètre des sphères équivalentes peut dépendre de la température. De nombreuses études ont cherché à déterminer une bonne approximation de la fonctionnelle du fluide de sphères dures. L'introduction d'approximations non-locales [23–25] est l'amélioration la plus significative car, en prenant en compte les effets d'encombrement stérique, elle permet une bonne description de la structure du fluide, par exemple au voisinage d'une paroi.

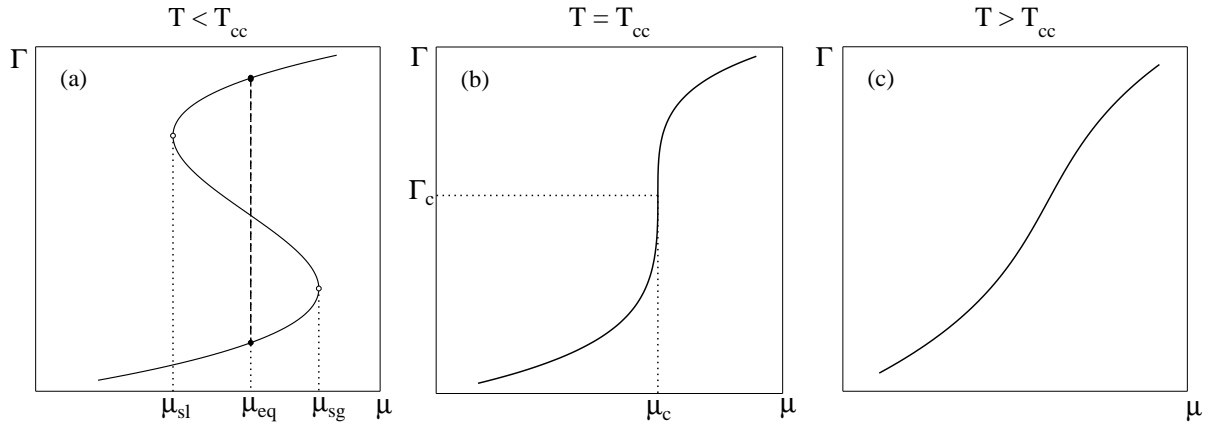


FIG. 1.5 – Isothermes d'adsorption prédites par une théorie de type DFT (dans l'approximation de champ moyen) pour un fluide confiné dans un pore isolé. (a)  $\Gamma(\mu)$  dessine une boucle. La transition d'équilibre entre phase gazeuse et phase liquide se produit au potentiel chimique  $\mu_{eq}$ .  $\mu_{sg}$  et  $\mu_{sl}$  déterminent les spinodales des phases gazeuse et liquide respectivement. (b) La boucle disparaît à la température critique capillaire  $T_{cc}$ . La pente de  $\Gamma(\mu)$  est verticale en  $\mu = \mu_c$ . (c)  $\Gamma(\mu)$  croît continûment avec  $\mu$ .

Donnons maintenant un aperçu des résultats obtenus par DFT (dans l'approximation de champ moyen), en considérant d'abord des pores cylindriques ou en fente, tous deux d'extension infinie. Le comportement du fluide y est qualitativement identique. La figure 1.5 montre la quantité de fluide dans le pore, notée  $\Gamma = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})$  à différentes températures pour une taille de pore  $L$  fixée [17]. À température suffisamment basse,  $\Gamma(\mu)$  dessine une boucle : il existe un domaine en potentiel chimique  $[\mu_{sl}, \mu_{sg}]$  dans lequel l'équation d'Euler-Lagrange possède trois solutions. Celle qui correspond à un  $\Gamma$  intermédiaire est instable et ne peut donc être observée ; les deux autres sont stables et leurs densités indiquent que le fluide confiné dans le pore peut adopter soit une configuration gazeuse, soit une configuration liquide. La configuration d'équilibre est celle dont le grand-potential est le plus bas, c'est la configuration gazeuse pour  $\mu < \mu_{eq}$  et liquide pour  $\mu > \mu_{eq}$  ;  $\mu_{eq}$  est le potentiel chimique d'équilibre entre les deux phases, où les grands potentiels étant égaux, se produit la transition du premier ordre. La configuration qui n'est pas l'équilibre est métastable car elle correspond à un minimum local du grand potentiel. Les branches métastables (liquide et gazeuse) se prolongent de part et d'autre de l'équilibre



jusqu'à la limite de stabilité (spinodale), atteinte lorsque le minimum local disparaît. Lorsque la température augmente, la boucle dessinée par  $\Gamma(\mu)$  rétrécit, avant de disparaître à la température critique capillaire  $T_{cc}$ , où les trois solutions de l'équation d'Euler-Lagrange se confondent en une seule. Pour  $T > T_{cc}$ , le grand potentiel comporte un seul minimum, quelque soit le potentiel chimique.

Ainsi le comportement du fluide confiné est analogue à celui d'un fluide pur dans une description de type van der Waals. L'effet du champ extérieur imposé par le solide est de déplacer la transition liquide-gaz à un potentiel chimique inférieur à la saturation et d'abaisser la température critique. Puisque  $T_{cc}$  dépend de la taille  $L$  du pore, une autre manière d'atteindre la criticalité est de diminuer  $L$  à température constante, jusqu'à atteindre la taille critique  $L_c$  où la transition disparaît. Pour des pores de taille inférieure à  $L_c$ , l'adsorption est continue. Rappelons que dans le traitement macroscopique la température critique du fluide confiné n'était pas modifiée.

Quel est le comportement réel du fluide confiné lors d'un cycle d'adsorption-désorption? La présence de métastabilité dans la théorie de champ moyen suggère un mécanisme possible pour l'hystérésis dans lequel le fluide demeure dans un état métastable au-delà de la transition liquide-gaz. Ainsi, à l'adsorption, le fluide reste dans sa configuration gazeuse pour  $\mu > \mu_{eq}$ . Lorsqu'à un potentiel chimique  $\mu_{ads}$ , les fluctuations thermiques sont suffisantes pour provoquer la nucléation du liquide et faire évoluer le système de sa configuration métastable vers la configuration d'équilibre, le fluide se condense brutalement, ce qui se traduit par un saut dans la courbe  $\Gamma(\mu)$ . La situation à la désorption est analogue, l'évaporation du liquide métastable se produisant à un potentiel chimique  $\mu_{des} < \mu_{eq}$ . Il en résulte une boucle d'hystérésis caractérisée par deux sauts verticaux. Rien ne permet dans une théorie de champ moyen de déterminer  $\mu_{ads}$  et  $\mu_{des}$ , qui dépendent du taux de nucléation de la configuration d'équilibre à partir de la configuration métastable. Le plus souvent, il est supposé, conformément au scénario de Cohan, que la configuration gazeuse persiste jusqu'à sa limite de stabilité tandis que la désorption se produit à l'équilibre, c'est-à-dire  $\mu_{ads} = \mu_{sg}$  et  $\mu_{des} = \mu_{eq}$ .

Il faut remarquer que dans le traitement DFT, l'hystérésis est associée à l'existence d'une transition de phase : l'une n'existe pas sans l'autre et elles disparaissent ensemble à la température critique capillaire  $T_{cc}$  (on a donc  $T_h = T_{cc}$ ). Par ailleurs dans une théorie de champ moyen, les résultats ne changent pas qualitativement avec la dimensionnalité du système.

Ainsi, pour un fluide confiné dans une fente ou un pore cylindrique infini, l'hystérésis peut être attribuée à l'existence d'états métastables. Les conditions aux limites pour le pore ne semblent qu'un détail dans ce scénario ; leur rôle est pourtant crucial comme le suggérait déjà l'approche macroscopique et l'ont confirmé des calculs de DFT [26]. En considérant par exemple un pore avec trois types de conditions aux limites (un pore « infini » modélisé par des conditions aux limites périodiques aux deux extrémités, un pore « ouvert » en contact avec un réservoir de gaz à ses deux extrémités, et un pore « fermé » à l'une de ses extrémités par une paroi solide), on observe des comportements très différents. Dès que le pore est en contact avec le réservoir, la désorption se produit à l'équilibre par simple déplacement du ménisque liquide-gaz qui est présent à l'extrémité ouverte du pore. Dans le cas du pore fermé, l'adsorption débute au fond du pore et non sur les parois comme dans le cas du pore infini. Ces prédictions de la DFT sont confirmées par des simulations Monte Carlo [27] et de dynamique moléculaire [28]. Remarquons

que dans ce dernier cas, le mouvement des particules s'effectue par diffusion, comme dans la réalité.

### Le modèle des pores indépendants

Une fois connu le comportement du fluide dans un pore isolé, il faut modéliser l'ensemble du matériau poreux. Un des modèles les plus utilisés, qui joue encore un rôle essentiel sur le plan pratique, est le modèle des pores (ou domaines) indépendants.

Le modèle des domaines indépendants, proposé par Everett [29,30] se veut un cadre général pour décrire le phénomène d'hystérésis. Il s'inspire du modèle de Preisach [31] qui modélise certains matériaux magnétiques comme une assemblée de spins indépendants pour rendre compte de leurs propriétés d'hystérésis. L'hypothèse fondamentale est que le système peut se décomposer en domaines indépendants, exhibant individuellement un comportement d'hystérésis lorsqu'un paramètre extérieur  $x$  (champ magnétique, potentiel chimique) varie. L'hystérésis globale du système résulte seulement de l'hystérésis dans chaque domaine. Par définition, un domaine peut adopter seulement deux états I et II. La transition I $\rightarrow$ II se produit pour une valeur  $x_I$ , la transition II $\rightarrow$ I pour  $x_{II} < x_I$ , ce qui donne une boucle d'hystérésis rectangulaire. Les valeurs de transition  $x_I$  diffèrent d'un domaine à l'autre, et sont chacune tirées selon une loi de probabilité caractéristique de la distribution des domaines. Dans le cas de l'adsorption, c'est le pore isolé qui joue le rôle du domaine indépendant, en pouvant adopter les états vide ou plein.

Le modèle des pores indépendants repose sur deux hypothèses : (i) le solide poreux peut être représenté par une collection de pores, tous identiques en forme mais qui diffèrent par leur taille (ii) l'état du fluide est déterminé seulement par le pore où il se trouve, indépendamment de l'état du fluide dans les autres pores. Les formes de pore les plus utilisées sont le cylindre et la fente. Si représenter le matériau poreux comme une assemblée de cylindres est une description réaliste pour les MCM-41, c'est une modélisation très grossière de la plupart des solides poreux désordonnés, sans parler des aérogels. Quelles que soient les modalités d'application, une conséquence générale du modèle des pores indépendants est l'absence de transition de phase d'équilibre et de toute discontinuité dans les isothermes, à l'adsorption comme à la désorption. Toute discontinuité présente dans le comportement d'un pore isolé disparaît dans l'isotherme globale, en raison de la pondération par la distribution de la taille des pores<sup>1</sup>. En effet, si on note  $V(L)$  le volume d'un pore de taille  $L$ ,  $\rho_{ads}(\mu, L)$  la densité du fluide à l'adsorption dans un pore de taille  $L$  et  $f(L)$  la distribution de la taille des pores (c'est-à-dire que  $f(L)dL$  est le nombre de pores dont la taille est comprise entre  $L$  et  $L + dL$ ), la quantité de fluide adsorbé dans le matériau poreux est donnée par :

$$\Gamma_{ads}(\mu) = \int_0^{\infty} V(L)\rho_{ads}(\mu, L)f(L)dL \quad (1.10)$$

Une motivation essentielle de l'utilisation du modèle des pores indépendants est la possibilité de déterminer une distribution de taille de pore à partir d'isothermes [8,32]. Pour cela, il faut choisir une forme de pore, ce qui fixe  $V(L)$ , ainsi qu'une théorie pour décrire le comportement du fluide dans un pore, qui fournit la fonction  $\rho_{ads}(\mu, L)$ .  $\Gamma_{ads}(\mu)$  étant donné par l'expérience, il reste ensuite à résoudre l'équation 1.10, une procédure d'inversion qui n'est pas sans difficulté [33].

<sup>1</sup>On suppose ici que la distribution de la taille des pores est continue.

### 1.2.2 Prise en compte de l'interconnectivité entre pores

Le modèle des pores indépendants est une représentation grossière pour la plupart des matériaux poreux désordonnés, puisqu'il néglige toute interaction entre pores. Une représentation plus réaliste décrit l'espace poral comme un ensemble de pores interconnectés. Couplée avec l'hypothèse de blocage de pore (« pore-blocking »), qui suppose que la désorption d'un pore est contrôlée par l'état de ses voisins, cette modélisation prédit des effets collectifs qui dépassent l'échelle d'un pore isolé. À la désorption, ces effets sont le plus souvent décrits en termes de percolation. Les effets d'interconnectivité entre pores peuvent aussi être à l'origine de l'hystérésis. Examinons plus en détail cette possibilité.

L'effet de pore-blocking est illustré le plus simplement en considérant un pore de type « bouteille d'encre », qui consiste en un pore relié au gaz extérieur uniquement par une constriction (par exemple un pore cylindrique de rayon inférieur). À l'adsorption, le fluide se condense d'abord dans la constriction puis ensuite dans le pore. En revanche, à la désorption, le pore qui en l'absence de constriction se viderait le premier, ne peut pas se vider tant que la constriction est pleine. Le pore et la constriction se vident donc à une pression identique, et il existe une boucle d'hystérésis. Souvent invoqué, l'argument de pore-blocking est rarement justifié. Pourquoi le pore ne peut-il se vider à travers la constriction ? Une réponse possible invoque un transfert de masse difficile à travers la constriction, l'argument apparaissant d'autant plus plausible que la constriction est longue. Cependant, un transfert de masse à travers la constriction n'est pas moins nécessaire à l'adsorption, ce qui paraît incohérent. Une seconde réponse s'appuie sur la présence ou l'absence d'une interface liquide-gaz dans le pore. À l'adsorption, la présence de ménisques (dans le fond du pore et dans la constriction) permet l'apparition de la phase liquide dès qu'elle devient thermodynamiquement favorable. À la désorption, l'absence de gaz dans le pore rend nécessaire la nucléation de la phase gazeuse. Dans le mécanisme de pore-blocking classique, la constriction est supposée se vider avant que ne soit atteinte la spinodale du liquide confiné dans le pore. C'est l'hypothèse la plus simple, mais non la seule.

Des travaux récents ont cherché à valider le processus de pore-blocking, par exemple en examinant une situation analogue à la bouteille d'encre à l'aide de simulations de type Monte Carlo ou dynamique moléculaire, toutes deux dans l'ensemble grand-canonique [28]. Les deux méthodes donnent un résultat identique : à la désorption, le pore se vide alors que la constriction est toujours pleine, mais à une pression inférieure à la pression de remplissage. La dynamique moléculaire montre par ailleurs que lorsque le pore se vide, des particules de fluide s'échappent de la constriction vers le réservoir et sont remplacées par des particules provenant du pore. Un mouvement inverse est observé à l'adsorption. Le transfert de masse ne semble donc pas limiter l'apparition de la phase gazeuse ou liquide et le retard à la désorption est attribué à la nécessité pour la phase gazeuse de nucléer à partir d'un liquide métastable (cavitation). D'autres calculs Monte Carlo et DFT [34] montrent que selon la taille de la constriction, le pore se vide soit de manière indépendante par cavitation soit dès que la constriction se vide. En conclusion, l'hypothèse de pore blocking, au moins dans sa version la plus simple, est à nuancer.

La plupart des modèles phénoménologiques [35–39] qui prennent en compte l'interconnectivité de l'espace poral reposent sur deux ingrédients (i) l'hypothèse de pore-blocking (ii) une description du solide comme un ensemble de pores reliés par des constriction. Le plus souvent, les pores sont supposés occuper les sites d'un réseau. La figure 1.6 en donne un exemple. Deux

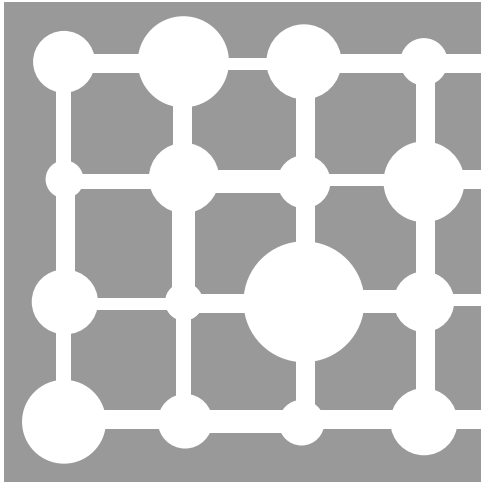


FIG. 1.6 – Modèle de matériau poreux désordonné. Les pores occupent les sites d'un réseau et sont reliés entre eux par des constriction. Les tailles des pores et des constriction sont tirées aléatoirement selon une distribution de probabilité donnée.

types de réseau ont été employés : les réseaux euclidiens, plus proches de la réalité, et les arbres de Cayley, qui, grâce à l'absence de boucles, permettent un traitement analytique impossible avec les premiers. La connectivité du réseau, c'est-à-dire le nombre de constriction par pore, est en général fixée. Chaque pore ou constriction est caractérisé seulement par sa taille (ou rayon)  $r$ , qui est tirée aléatoirement à partir d'une distribution de probabilité fixée. Ce modèle du poreux est donc entièrement caractérisé par le type de réseau, sa connectivité, la distribution de la taille des pores et des constriction.

Chaque cavité, pore ou constriction, peut adopter seulement deux états : vide ou plein, c'est-à-dire rempli par du gaz ou du liquide. Les règles d'évolution sont les suivantes. À l'adsorption, une cavité se remplit à une pression  $p_{ads}(r)$  fixée par  $r$ . À la désorption, une cavité se vide si la pression l'autorise ( $p < p_{des}(r)$ ) et s'il existe une suite de cavités toutes vides reliant la cavité soit au gaz extérieur soit à un autre pore vide (ce qui est assez curieux pour l'obtention des courbes de balayage). Une hypothèse fréquente consiste à prendre  $p_{des} = p_{ads} = p(r)$ . Dans ce cas, l'adsorption dans un pore isolé qui se trouve en contact avec le réservoir est réversible. L'hystérésis observée dans le matériau poreux est entièrement due aux effets de pore-blocking (la situation est donc contraire au modèle des pores indépendants où l'hystérésis existe seulement au niveau du pore isolé).

À l'adsorption, l'interconnectivité entre cavités ne joue aucun rôle : chacune d'elle se remplit à la pression  $p(r)$  fixée par sa taille  $r$ . En revanche, la désorption est contrôlée par le pore-blocking. En particulier, le déclenchement de la désorption est analogue à un phénomène de percolation. En effet lorsque la pression diminue à partir de la saturation, les cavités les plus grandes sont susceptibles de se vider dès que  $p < p(r)$  ; cependant, elles ne le peuvent pas parce qu'elles sont entourées de cavités encore pleines. À mesure que le nombre de cavités susceptibles de se vider augmente, elles forment des amas, isolés au début mais d'extension croissante. Pour une fraction critique, ces cavités forment un chemin qui traverse l'échantillon de part en part ; mises en contact avec le réservoir, elles se vident d'un seul coup. Le seuil de percolation, défini par l'apparition d'un amas infini, marque donc le début de la désorption. Au seuil de percolation, le volume de l'amas infini est négligeable en raison de sa structure fractale. Cependant, pour une pression légèrement inférieure, de nombreuses cavités sont en mesure de se vider, d'où l'existence d'un point anguleux dans la courbe de désorption dans la limite thermodynamique.

Pour conclure, remarquons que l'analogie avec la percolation aléatoire est possible parce que les cavités susceptibles de se vider apparaissent au hasard à mesure que la pression diminue. Ces modèles permettent également de décrire les courbes de balayages [35, 37].

**Conclusion provisoire :** Nous avons jusqu'à présent envisagé deux origines pour l'hystérésis, la métastabilité dans un pore isolé et les effets d'interconnectivité associés au pore-blocking. Ces deux mécanismes ont été examinés en détail par Ball et Evans [10], dans un travail de synthèse qui résume bien l'état de la théorie à la fin des années 80. La forme des boucles d'hystérésis et leur dépendance en température sont étudiées pour deux descriptions différentes du solide poreux. La première (a) repose sur un modèle des pores indépendants dans lequel l'adsorption est supposée se produire à la spinodale de la phase gazeuse ( $p_{ads} = p_{sg}$ ) et la désorption à l'équilibre ( $p_{des} = p_{eq}$ ). La seconde (b) considère un réseau de pores interconnectés dans lequel adsorption et désorption dans chaque pore ont lieu à l'équilibre ( $p_{ads} = p_{des} = p_{eq}$ ). Dans les deux cas, le comportement du fluide confiné dans un pore est calculé par DFT. Les résultats des deux modèles sont comparés avec les boucles d'hystérésis du xénon dans le Vycor mesurées à différentes températures (voir figure 1.7).

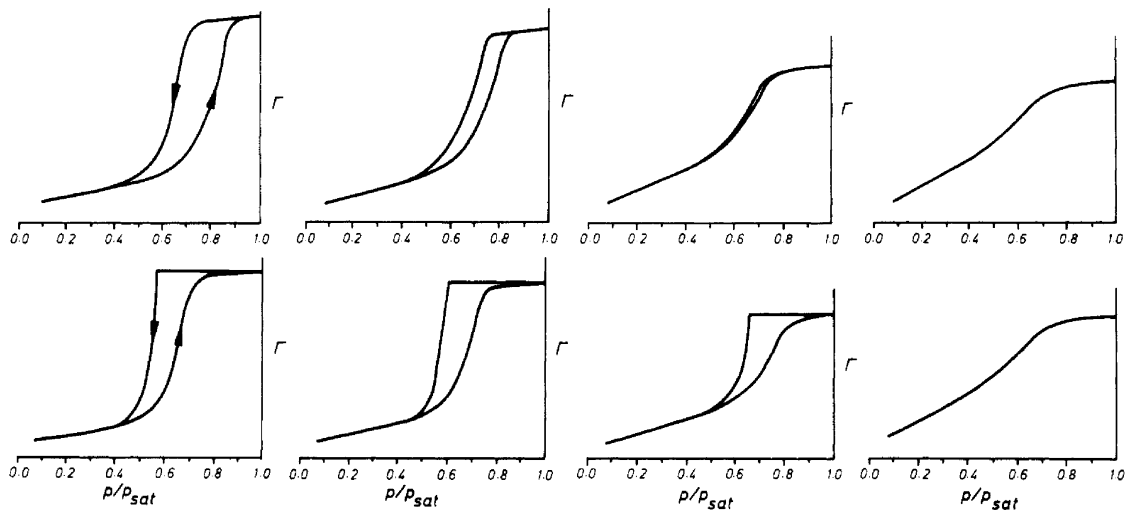


FIG. 1.7 – Comparaison entre les boucles d'hystérésis à différentes températures pour deux modèles de matériaux poreux. Le modèle (a) est un modèle de pores indépendants (rangée du haut), le modèle (b) prend en compte l'interconnectivité des pores (rangée du bas). La température vaut respectivement  $T/T_c = 0.63, 0.70, 0.87$  et  $0.94$  de gauche à droite. D'après [10].

La figure 1.7 reproduit les boucles d'hystérésis calculées à plusieurs températures. Les résultats du modèle (a) se comparent mal à l'expérience (voir figure 1.2). Si la taille des boucles diminue bien lorsque la température augmente, leur position en pression ne change guère, et leur allure n'est pas non plus satisfaisante (les isothermes d'adsorption et de désorption sont plutôt parallèles). Par ailleurs, l'allure des courbes de balayage n'est pas non plus en accord avec les résultats expérimentaux. Pour le modèle (b), la forme des boucles, plutôt triangulaire, est plus proche de l'expérience mais leur largeur diminue à peine lorsque la température augmente. De plus, le comportement du fluide à la désorption n'est pas défini quand certains pores sont en

dessous de leur température critique capillaire  $T_{cc}(L)$  et d'autres au dessus (un pore ne peut être que vide ou plein, et non partiellement rempli).

Ainsi, il ressort qu'aucune des deux descriptions n'est à même de reproduire simultanément les caractéristiques principales des résultats expérimentaux : la variation de la forme et de la position des boucles avec la température et l'allure des courbes de balayage.

Remarquons toutefois qu'il existe une forte indication expérimentale de l'importance des effets d'interconnectivité à la désorption. Elle provient des mesures de diffraction de la lumière pour l'hexane adsorbé dans le Vycor [40]. Alors qu'aucune corrélation à longue portée n'est observée à l'adsorption, l'intensité diffusée au début de la désorption présente une décroissance algébrique sur plus d'une décade, avec un exposant proche de  $-2.6$ . Ceci révèle que l'ensemble des pores qui se sont vidés forme une structure fractale, de dimension  $D_f = 2.6$ , sur une échelle de longueur qui est bien supérieure aux longueurs caractéristiques du Vycor [41]. Ces observations constituent l'argument le plus fort en faveur de l'existence d'un phénomène de percolation.

### 1.2.3 Le solide poreux en tant que système désordonné

L'étude de Ball et Evans [10] représente l'aboutissement d'une démarche fondée sur la notion de pore (c'est-à-dire que le comportement du fluide est décrit au niveau du pore qui reste l'unité fondamentale de description). Même pour un matériau de basse porosité comme le Vycor, les résultats obtenus ne sont pas entièrement satisfaisants. Une approche en termes de pores souffre de toute façon de deux limitations. D'une part, il est difficile de représenter la morphologie de certains matériaux à partir d'un ensemble de pores, même connectés entre eux ; c'est particulièrement vrai pour les aérogels dans lesquels il est impossible d'isoler des cavités séparées par des parois. Ce type de modélisation ne permet donc pas une représentation raisonnable de la microstructure du matériau. D'autre part, en dehors du phénomène éventuel de percolation à la désorption, les interactions entre pores ne sont pas prises en compte, ce qui supprime toute possibilité d'effets collectifs dans le fluide à une échelle supérieure à celle des pores. Il est en principe possible d'étudier avec la DFT l'adsorption de gaz dans des structures poreuses quelconques en déterminant le champ extérieur créé par le matériau puis en résolvant l'équation d'Euler-Lagrange correspondante. Cependant, s'agissant d'une approche purement microscopique, le coût numérique est très important et limite l'étude à de petits systèmes, de l'ordre de quelques dizaines de diamètre moléculaire de longueur soient quelques nanomètres. Ces dimensions sont insuffisantes pour décrire de façon satisfaisante la plupart des matériaux poreux. La difficulté est encore accrue, comme on le verra plus loin, par la nécessité d'effectuer des moyennes des grandeurs thermodynamiques sur différents échantillons du matériau. Aussi cette approche en est-elle restée, malgré l'utilisation de supercalculateurs, à quelques tentatives sur des structures bidimensionnelles sans aucune moyenne sur le désordre [42, 43].

Au cours des années 90 s'est développée une approche radicalement différente. Au lieu de modéliser le matériau poreux par un ensemble de pores, le solide est maintenant décrit comme un ensemble de particules figées au milieu desquelles évoluent les molécules du fluide. Le solide impose donc un champ extérieur tridimensionnel qui varie d'un point à l'autre de l'espace, et qui peut être considéré comme un désordre gelé. Si une telle approche ouvre la voie à une description réaliste et précise de la microstructure du matériau, elle permet aussi de décrire des phénomènes collectifs à l'échelle du matériau poreux tout entier.

À l'origine de cette nouvelle approche, qui a renouvelé le domaine, se trouvent les travaux de Madden et Glandt [44, 45]. Le formalisme qu'ils proposent s'appuie sur l'analogie entre le problème d'un fluide adsorbé dans un matériau poreux et celui d'un mélange binaire ordinaire. Le système solide-fluide est ainsi traité comme un cas particulier d'un mélange où les particules du fluide sont en équilibre avec un ensemble « d'obstacles » représentant le solide et dont les propriétés ne sont pas modifiées par la présence de fluide. Un tel mélange est souvent dénommé « quenched-annealed » (QA) puisque l'un des composants est gelé tandis que l'autre est en équilibre thermique. À l'origine, le solide était supposé avoir été formé par la trempe d'un fluide à l'équilibre, sans possibilité de relaxation structurale. Cette hypothèse n'est en fait pas nécessaire, et le formalisme peut s'appliquer à n'importe quelle distribution de particules solides [46]. La description en termes de mélange QA permet de tenir compte précisément de la structure du matériau poreux, ainsi que de l'effet des interactions solide-fluide et fluide-fluide. On introduit ainsi pour décrire les propriétés d'équilibre du fluide adsorbé des fonctions de corrélation analogues à celles utilisées dans les mélanges binaires et qui correspondent à la moyenne sur l'ensemble de l'échantillon des fonctions de distribution de paires inhomogènes. Toutes les méthodes de la physique des liquides développées avec succès depuis les années 70 [47] peuvent être généralisées, en particulier la théorie des équations intégrales. Celles-ci reposent sur des clôtures approchées des équations d'Orstein-Zernike (approximations PY, MSA, HNC<sup>2</sup>, etc.).

Les équations d'Orstein-Zernike dérivées par Madden et Glandt grâce à des techniques diagrammatiques n'étaient toutefois pas entièrement correctes et les équations exactes ont été obtenues par la suite grâce à la méthode des répliques [48], qui permet d'ailleurs une dérivation beaucoup plus simple<sup>3</sup>.

Cette méthode permet également de relier aisément en principe<sup>4</sup> les propriétés thermodynamiques du système aux fonctions de corrélation. Ceci a permis en particulier de lever certaines confusions présentes dans la littérature en dérivant les expressions correctes de l'équation du viriel et de l'équation de la compressibilité pour le fluide adsorbé [50], ainsi que la bonne définition de la pression thermodynamique [51].

L'approche QA permet en principe de calculer le diagramme de phase des fluides adsorbés, la motivation essentielle étant de comprendre comment le solide modifie les équilibres de phases. Dans la plupart des travaux théoriques effectués au cours des dernières années, le solide est en général représenté comme un fluide de sphères dures ou de molécules de Lennard-Jones (dont les positions sont figées par la trempe) ou bien de sphères pénétrables disposées aléatoirement. Bien que peu réaliste pour décrire la plupart des matériaux poreux, ce type de modélisation inclut déjà tous les effets essentiels qui caractérisent ces systèmes : (i) le confinement (le fluide se trouve dans des cavités de taille finie) (ii) le mouillage (déterminé par la force relative des interactions solide-fluide et fluide-fluide) (iii) le désordre (la géométrie du solide ne peut pas être décrite par une géométrie simple ou régulière).

Le principal résultat de ces travaux (utilisant notamment des approches telles que MSA et

<sup>2</sup>Abbréviations de Percus-Yevick, mean spherical approximation et hypernetted chain.

<sup>3</sup>Remarquons que dans la méthode des répliques [49] la moyenne sur le désordre (c'est-à-dire sur la distribution de probabilité décrivant les configurations du solide désordonné) est effectuée dès le début du calcul ; en revanche, dans la suite, il nous faudra calculer les isothermes d'adsorption dans un grand nombre d'échantillons, et la moyenne sur le désordre ne sera effectuée qu'à la fin.

<sup>4</sup>Les clôtures approchées rendent les équations intégrales thermodynamiquement incohérentes.

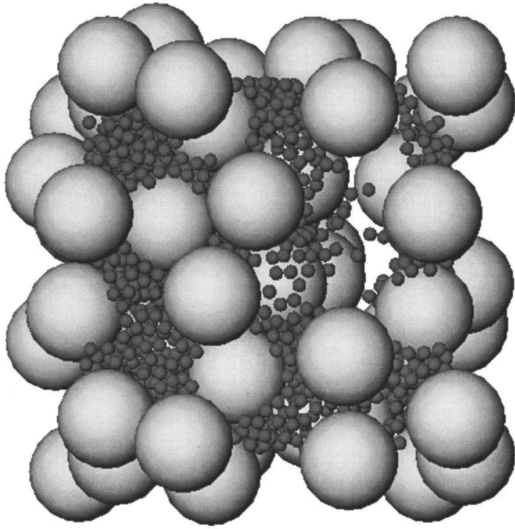


FIG. 1.8 – Configuration instantanée d'un fluide (petites sphères) adsorbé dans un modèle de xérogel (grandes sphères). D'après [52].

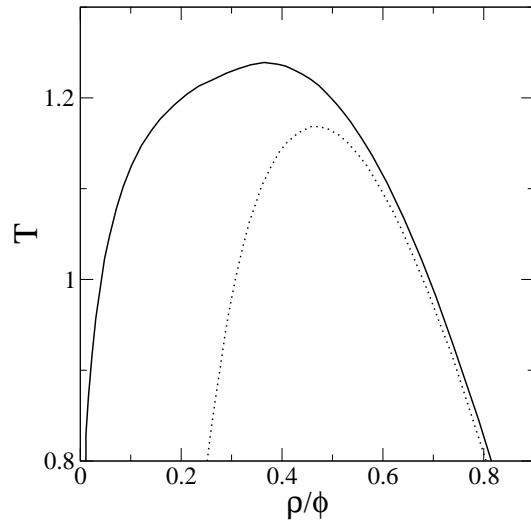


FIG. 1.9 – Comparaison entre la courbe de coexistence théorique du fluide adsorbé dans un aérogel (pointillé) et celle du fluide pur (trait continu). La porosité de l'aérogel est  $\phi = 95\%$ . D'après [53].

ORPA<sup>5</sup>) est la mise en évidence du déplacement de la courbe de coexistence vers les basses températures et de son rétrécissement par rapport à celle du fluide non-confiné (voir par exemple [54]). Ce phénomène a été également observé dans un modèle plus réaliste où les potentiels d'interaction sont supposés décrire le méthane adsorbé dans un xérogel de silice [52] (figure 1.8), ainsi que dans un modèle où la structure du solide simule celle d'un aérogel [53]. Le diagramme de phase obtenu, reproduit dans la figure 1.9, rappelle la courbe mesurée par Chan et coll. avec l'hélium (qui n'est pourtant probablement pas la véritable courbe de coexistence, comme nous le verrons dans le chapitre suivant ; voir figures I-2.3 et I-2.4). Dans certains cas, une seconde transition de phase est observée à basse température, aussi bien dans la théorie [54] que dans les simulations [52, 55]. Remarquons toutefois que la présence de cette seconde transition de phase dépend beaucoup de l'approximation utilisée pour résoudre les équations intégrales et qu'elle disparaît dans les simulations lorsque la moyenne est effectuée sur un nombre suffisant de réalisations [56]. L'existence d'une phase intermédiaire entre le gaz et le liquide confinés est donc sujette à caution. L'importance d'effectuer des moyennes sur différentes réalisations du désordre est malheureusement souvent sous-estimée dans les travaux de simulation (voir a contrario [57]). Signalons enfin que l'approche QA a été étendue aussi au cas des mélanges binaires. Par rapport au mélange pur, la présence du solide poreux modifie radicalement l'allure du diagramme de phase [58–60].

En dehors des propriétés d'équilibre du fluide adsorbé, pour lesquelles la comparaison avec les résultats expérimentaux reste difficile, les travaux les plus récents se sont intéressés au comportement d'hystérésis, soit pour comprendre son origine, soit pour valider les méthodes de

<sup>5</sup>Optimized Random Phase Approximation



caractérisation usuelles des solides poreux (par exemple la méthode BJH [32]). Une première approche s'appuie sur une représentation réaliste du matériau poreux, en particulier du Vycor. Une méthode consiste à simuler au niveau moléculaire le processus de décomposition spinodale, qui est à la base de la synthèse du Vycor [61] ; une autre permet de reconstruire, à partir des propriétés structurales mesurées sur les matériaux réels, un échantillon aux propriétés identiques [62]. Le fluide est en général représenté par un fluide de Lennard-Jones. Les simulations Monte Carlo effectuées dans l'ensemble grand canonique donnent des boucles d'hystérésis en accord qualitatif avec l'expérience, aussi bien par leur forme que par leur évolution en température. Cependant, si représenter la structure du solide avec un haut degré de réalisme permet une comparaison plus directe avec l'expérience, cette démarche n'est pas sans inconvénient. En particulier, il n'est pas possible de considérer un grand nombre d'échantillons ou des systèmes de grande taille qui permettraient d'étudier les phénomènes à une échelle très supérieure à celle des cavités.

En revanche, l'utilisation de modèles sur réseau, qui sont issus des modèles moléculaires par une opération de « coarse-graining », permet de s'affranchir de ces contraintes et n'empêche pas de conserver une représentation raisonnable du matériau poreux [63,64]. Par ailleurs, il devient possible d'effectuer une étude approfondie des propriétés du modèle grâce à la DFT, ce qui est impossible dans les modèles continus en raison de la complexité du champ tridimensionnel créé par le solide. Cette approche [65–68] a abouti à une vision très différente de celle issue des modèles de pores (soit le modèle des pores indépendants, soit les modèles phénoménologiques de réseaux de pores) parce qu'elle prend pleinement en compte la nature désordonnée du système. Elle prédit notamment l'existence d'un grand nombre d'états métastables, montre que la présence d'hystérésis n'est pas forcément associée à l'existence d'une transition de phase d'équilibre sous-jacente, et met en évidence plusieurs mécanismes distincts à l'adsorption et à la désorption. C'est dans cette perspective que se situe notre travail, aussi aurons-nous l'occasion dans la suite de préciser et d'illustrer cette approche.

# Chapitre I-2

## Résultats expérimentaux dans les aérogels

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Condensation capillaire dans un aérogel</b>	<b>26</b>
2.1.1	Mesures de capacité calorifique et de diffusion de la lumière (groupe de M. Chan à PennState)	26
2.1.2	Isothermes d'adsorption de l'hélium et diffusion de la lumière (groupe de P.E. Wolf et L. Puech à Grenoble)	30
2.1.3	Mesures d'isotherme d'adsorption et de résonance acoustique (groupe de J. Beamish à l'université d'Alberta)	32
2.1.4	Diffusion des rayons X par l'hélium adsorbé	33
<b>2.2</b>	<b>Démixtion d'un mélange binaire de liquides dans les gels de silice</b>	<b>35</b>
<b>2.3</b>	<b>Discussion</b>	<b>37</b>

---

L'influence des milieux poreux sur les transitions de phase des fluides adsorbés est un domaine actif de recherche depuis plusieurs dizaines d'années. Les aérogels sont devenus depuis la fin des années 80 un matériau très utilisé pour de telles études par la communauté des physiciens. Ils possèdent en effet une structure désordonnée très ouverte, caractérisée par des hautes porosités qui peuvent atteindre 99.8%. Comme suggéré par de Gennes et Brochard, les aérogels sont souvent considérés comme un système modèle pour analyser l'influence du « désordre gelé », notamment sous forme d'un champ aléatoire, sur les transitions de phase et le comportement critique d'un fluide ou d'un mélange. L'effet d'un aérogel, que ce soit sur la démixtion d'un mélange ou la condensation d'un fluide, est spectaculaire, même si, comme nous aurons encore l'occasion de le souligner par la suite, la possibilité d'observer réellement le comportement des fluides adsorbés à l'équilibre thermodynamique est discutable, voire irréalisable en pratique.

Dans ce chapitre, nous résumons les principaux résultats expérimentaux concernant la condensation d'un fluide et la démixtion d'un mélange binaire de liquides dans un aérogel, deux transitions qui, en l'absence de ce dernier, appartiennent à la classe d'universalité du modèle d'Ising.

Nous n'évoquerons donc pas les autres transitions de phase étudiées, que ce soient les transitions superfluides de l'hélium ou les transitions dans les cristaux liquides.

## 2.1 Condensation capillaire dans un aérogel

### 2.1.1 Mesures de capacité calorifique et de diffusion de la lumière (groupe de M. Chan à PennState)

Les premières études sur la condensation d'un gaz dans un aérogel de silice ont été effectuées par M. Chan et coll. dans les années 90, en utilisant l'hélium 4 et l'azote [6, 7]. Ils ont effectué quelques mesures d'isothermes d'adsorption, mais l'essentiel de leurs données concerne la capacité calorifique (pour l'hélium) et la diffusion de la lumière (pour l'azote) mesurées à densité constante dans des aérogels de porosité 95% et 84%(isochores). Ils ont tiré de ces données une courbe de coexistence (partielle) liquide-gaz dans l'aérogel qui est remarquable par le rétrécissement observé par rapport à la courbe correspondante du fluide pur (sans aérogel). Ces résultats surprenants représentés dans les figures 2.1 et 2.2 ont stimulé de nombreuses recherches tant sur le plan expérimental que théorique. Notons en effet que l'exposant critique  $\beta$  obtenu à partir de la courbe de coexistence du fluide adsorbé n'est compatible, ni dans le cas de l'hélium ( $\beta \simeq 0.28$ ) ni dans le cas de l'azote ( $\beta \simeq 0.35$ ) avec la valeur attendue pour un comportement dans la classe d'universalité du RFIM; pour ce dernier en effet, même en absence d'accord définitif sur la description de la criticalité [3], l'exposant prédit est nettement plus petit, typiquement  $\beta \simeq 0.05$  (voir la figure 2.1).

Avant de discuter ces résultats, rappelons de quelle manière ils ont été obtenus. La capacité calorifique de l'hélium a été mesurée en fonction de la température le long de plusieurs isochores (en introduisant une quantité fixée de gaz dans l'aérogel). Selon la densité moyenne du fluide adsorbé, les courbes  $c_V(T)$  ne présentent pas les mêmes caractéristiques : si toutes possèdent une large bosse, se rajoutent dans certains cas deux petits pics (figure 2.3). Un pic plus étroit (noté « B » dans la figure 2.3) centré sur une température très proche de la température critique  $T_c$  du système pur est attribué à la transition liquide-gaz de la fraction d'hélium contenue dans la cellule mais extérieure à l'aérogel. Un deuxième pic (noté « A ») à une température un peu plus basse est interprété comme la signature de la transition liquide-gaz pour le liquide adsorbé dans l'aérogel. C'est en utilisant la position de ce deuxième pic qu'ont été tracées les courbes de coexistence extrêmement étroites montrées sur la figure 2.1.

Dans l'interprétation de ces résultats, plusieurs éléments apparaissent aujourd'hui problématiques et ont été critiqués par plusieurs groupes [70–72]. C'est d'abord l'interprétation des pics comme signes d'une transition de phase qui est loin d'être évidente, d'autant que la présence d'un espace dénué d'aérogel, occupant 8% de la cellule en volume, apporte une incertitude supplémentaire. En effet pour calculer la densité moyenne d'hélium adsorbé dans l'aérogel, il faut supposer que dans le volume inoccupé par l'aérogel, l'hélium se comporte comme le fluide pur, une hypothèse qui ne peut être vérifiée. Par ailleurs, les résultats obtenus dans l'aérogel de porosité 84% apparaissent comme véritablement mystérieux (voir figure 2.1). La courbe de coexistence déduite des mesures de capacité calorifique est environ cinquante fois moins large que celle du fluide pur, et se trouve entièrement à l'extérieur de cette dernière. La possibilité de phases gazeuse et liquide, aux densités si proches, mais si différentes de celles du fluide pur,

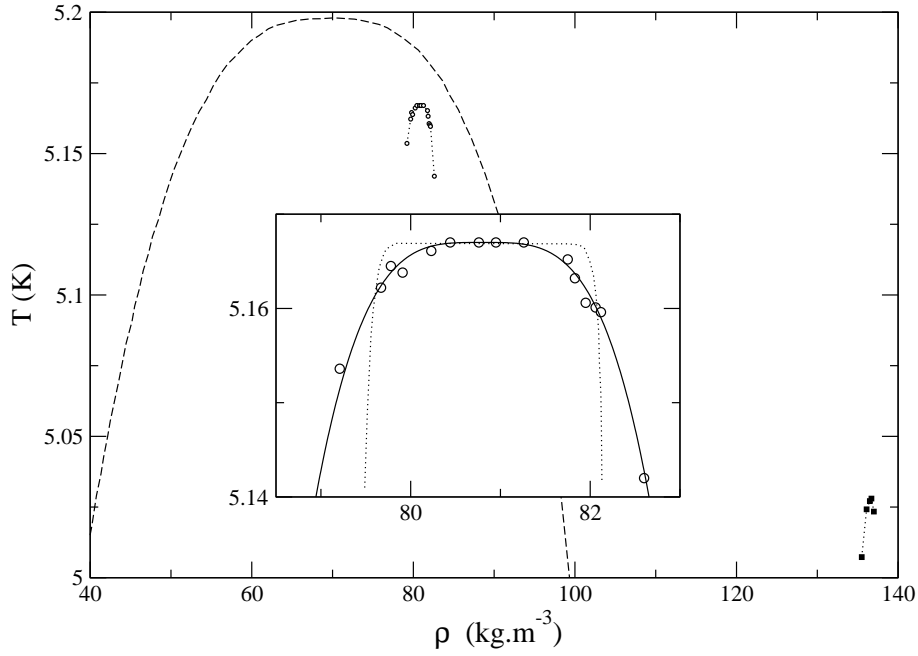


FIG. 2.1 – Courbe de coexistence liquide-gaz déduite des mesures de capacité calorifique pour l'hélium 4 adsorbé dans des aérogels de porosité 95% ( $\circ$ ) et 84% ( $\blacksquare$ ). La ligne en tirets est la ligne de coexistence du fluide pur. L'insert montre les ajustements réalisés pour déterminer l'exposant critique  $\beta$  dans le cas  $\phi = 95\%$ . Le meilleur ajustement donne  $\beta = 0.28$  (trait continu); la valeur RFIM  $\beta = 0.05$  représente très mal les données (pointillés). D'après [69].

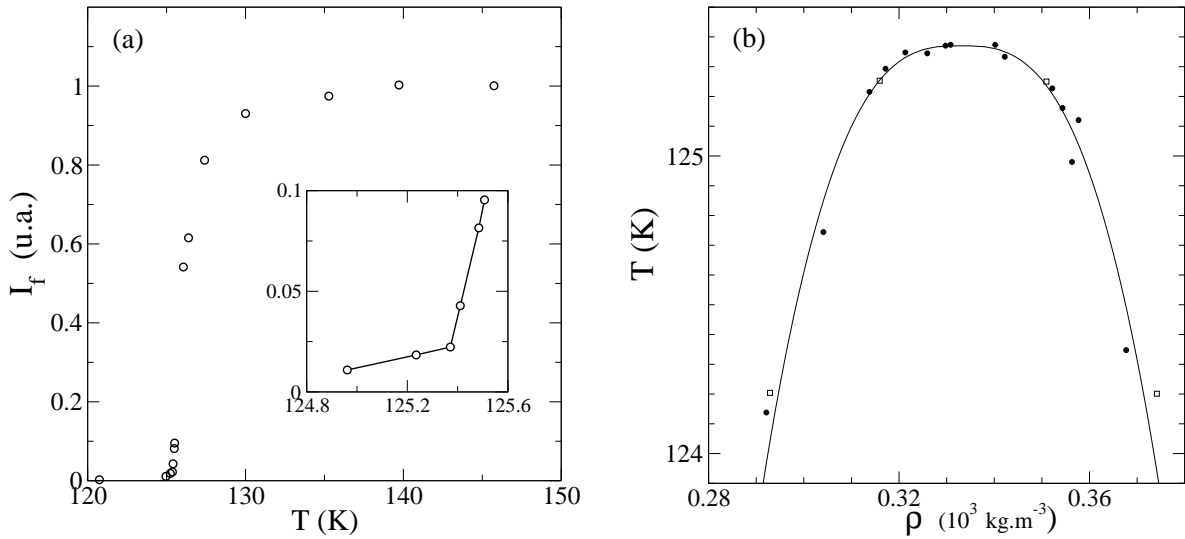


FIG. 2.2 – (a) Intensité diffusée  $I_f$  en fonction de la température pour de l'azote de densité fixée  $330 \text{ kg.m}^{-3}$ , adsorbé dans un aérogel de porosité 95%. L'insert montre la rupture de pente que l'on associe à la transition de phase. La figure (b) montre la courbe de coexistence ainsi déduite ( $\bullet$ ). Un ajustement en loi de puissance donne  $\beta = 0.35 \pm 0.05$  (trait continu). D'après [7].

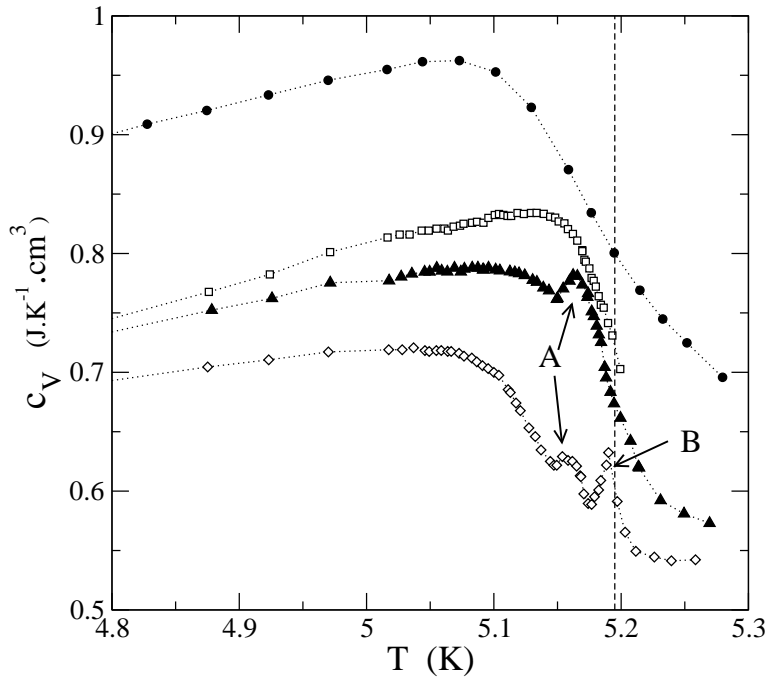


FIG. 2.3 – Capacité calorifique  $c_V(T)$  de l'hélium adsorbé dans un aérogel de porosité 95%. De bas en haut, la densité moyenne est fixée à 68.2 (●), 76.8 (□), 80.2 (▲) et 81.8 (◇)  $\text{kg.m}^{-3}$ . Les pics signalés par « A » sont attribués à la transition liquide-gaz de l'hélium adsorbé, et le pic « B » à la transition de l'hélium se trouvant à l'extérieur de l'aérogel. La température critique de l'hélium pur est indiquée par la ligne en tirets. D'après [69].

semble irréaliste. Remarquons aussi que la courbe de coexistence déduite des mesures de capacité calorifique n'est pas confirmée par des résultats portant sur les isothermes d'adsorption pour l'aérogel de porosité 84% (il est probable que l'isotherme ne montre aucune portion verticale comme on le verra dans la suite).

De plus, comment être sûr que durant les mesures de  $c_V(T)$ , c'est bien l'état d'équilibre qui est sondé? L'absence d'hystérésis est une indication en ce sens mais ne suffit pas à conclure. Au cours des mesures de  $c_V(T)$ , la température est modifiée toutes les 30 minutes environ, un intervalle de temps qui doit permettre la relaxation vers l'équilibre. Nous verrons que d'autres expériences ont mis en évidence des temps de relaxation vers l'équilibre si longs qu'ils sont en fait impossibles à mesurer. Il faut remarquer que la présence au voisinage du point critique d'isothermes d'adsorption réversibles mais incluant une portion verticale (c'est-à-dire un saut de densité) n'a jamais pu être observée dans des expériences similaires [70–72]. Nous allons voir que les isothermes d'adsorption mesurées par d'autres groupes sont toujours caractérisées, même à des températures voisines de  $T_c$ , par la présence d'hystérésis. Toutes ces raisons se conjuguent pour remettre en cause le fait que les courbes de coexistence de l'hélium adsorbé dans des aérogels de porosité 84% et 95% soient bien associées à une transition thermodynamique d'équilibre.

M. Chan et coll. ont également réalisé une série de mesures de diffusion de la lumière pour étudier le comportement critique et localiser la transition liquide-gaz de l'azote dans un aérogel de porosité 95% [7]. L'intensité diffusée est mesurée à densité constante en fonction de la température, comme le montre la figure 2.2a. La chute brutale de l'intensité lorsque l'on abaisse la température est interprétée comme l'annonce de la séparation de phase et le point « anguleux » à la fin de cette chute comme la signature de la coexistence entre les phases liquide et gazeuse. La courbe de coexistence ainsi extraite est reproduite dans la figure 2.2b : comme dans le cas de l'hélium, elle est décalée par rapport au fluide pur vers des températures légèrement plus basses et des densités plus élevées, mais le rétrécissement est beaucoup moins spectaculaire que

pour l'hélium. Aucun effet d'hystérésis n'a été détecté dans ces mesures de diffusion de la lumière. La durée de la mesure étant de l'ordre d'une heure au maximum, l'équilibration complète nécessite que la relaxation soit beaucoup plus rapide que ce temps. (Chan et coll. ont mesuré l'évolution temporelle des corrélations de la lumière diffusée et observé que la décroissance, loin d'être exponentielle dans le temps, a plutôt lieu suivant une loi de puissance sur une échelle de temps inférieure à la microseconde [7].) Il faut remarquer que l'intensité diffusée est faible non seulement au voisinage de la courbe de coexistence proche du point critique, comme c'est le cas dans l'opalescence critique d'un fluide pur, mais aussi à l'intérieur de la zone de coexistence des deux phases (au moins dans le domaine de température considéré). Cela semble indiquer que la séparation de phase n'est pas macroscopique mais se présente sous la forme de domaines mésoscopiques. Comme l'intensité diffusée reste constante sur une période de plusieurs jours, ces domaines ne semblent pas évoluer dans le temps et rien ne semble confirmer que le système évolue bien vers une séparation macroscopique du liquide et du gaz comme on pourrait l'attendre d'une transition d'équilibre thermodynamique.

Les résultats les plus significatifs pour l'étude qui va suivre ont été obtenus à plus basse température ( $T \simeq 2.4$  K) avec des aérogels de porosité 87% et 98% [73]. Ces expériences montrent l'existence d'une hystérésis prononcée, avec une boucle d'hystérésis dont la forme dépend de façon notable de la porosité. À 87%, les courbes d'adsorption et de désorption sont toutes deux graduelles, et la boucle est plutôt triangulaire. Au contraire, dans un aérogel de porosité 98%, la boucle d'hystérésis est rectangulaire (figure 2.4). Même si la résolution des mesures est insuffisante pour conclure à l'existence d'une portion verticale, il est certain que dans ce dernier cas l'aérogel se remplit (et se vide) dans un intervalle de pression très réduit. Chan et coll. interprètent ce résultat d'un point de vue macroscopique en supposant l'existence d'une interface liquide-gaz de courbure constante. Lorsque cette courbure devient assez grande, le gaz se condense brutalement en liquide.

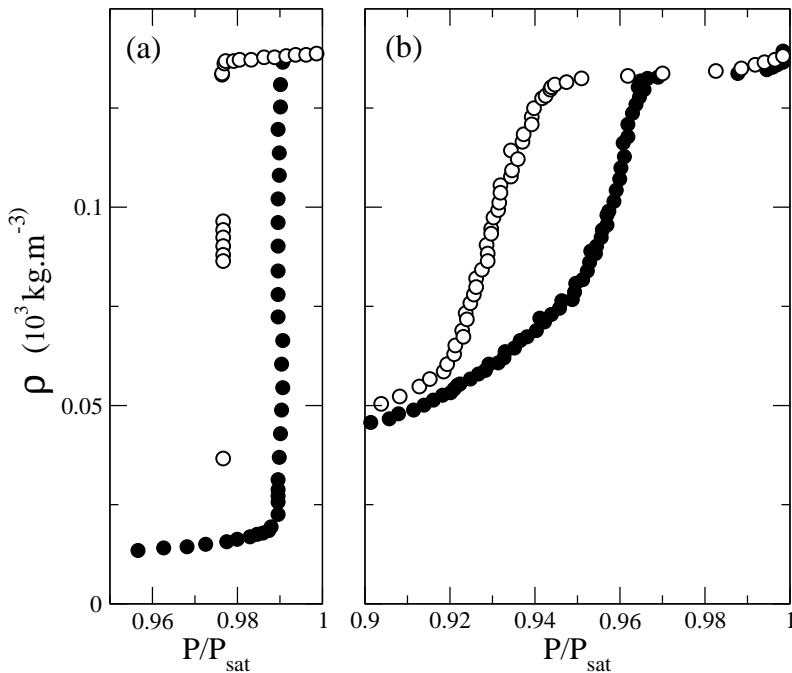


FIG. 2.4 – Boucles d'hystérésis de l'hélium 4, mesurées à basse température dans des aérogels de porosité 98% (a) et 87% (b) ( $T = 2.34$  et  $2.42$  K respectivement). Les symboles pleins ( $\bullet$ ) correspondent à l'adsorption, les symboles vides ( $\circ$ ) à la désorption. D'après [73].

### 2.1.2 Isothermes d'adsorption de l'hélium et diffusion de la lumière (groupe de P.E. Wolf et L. Puech à Grenoble)

À la suite de M. Chan, l'adsorption de l'hélium dans les aérogels a été étudiée au Centre de Recherche sur les Très Basses Températures de Grenoble, dans le groupe de L. Puech et P.E. Wolf, notamment dans les thèses de C. Gabay et T. Lambert [71, 74–76]. Cette équipe a en particulier mis au point une technique originale qui repose sur l'utilisation d'un pendule oscillant. L'aérogel et le fluide adsorbé sont contenus dans un cylindre suspendu à deux fils : l'ensemble constitue un pendule dont la fréquence d'oscillation dépend de sa masse et permet de déterminer la densité moyenne du fluide adsorbé. Le pendule est placé dans une cellule fermée où le fluide est graduellement injecté. Un avantage majeur de ce dispositif est qu'il donne accès directement à la densité du fluide dans l'aérogel ; on évite ainsi l'incertitude associée à l'existence d'un volume inoccupé, lorsque l'aérogel ne remplit pas la totalité de la cellule où est introduit le gaz. La densité du fluide à l'extérieur de l'aérogel est déterminée de manière indépendante.

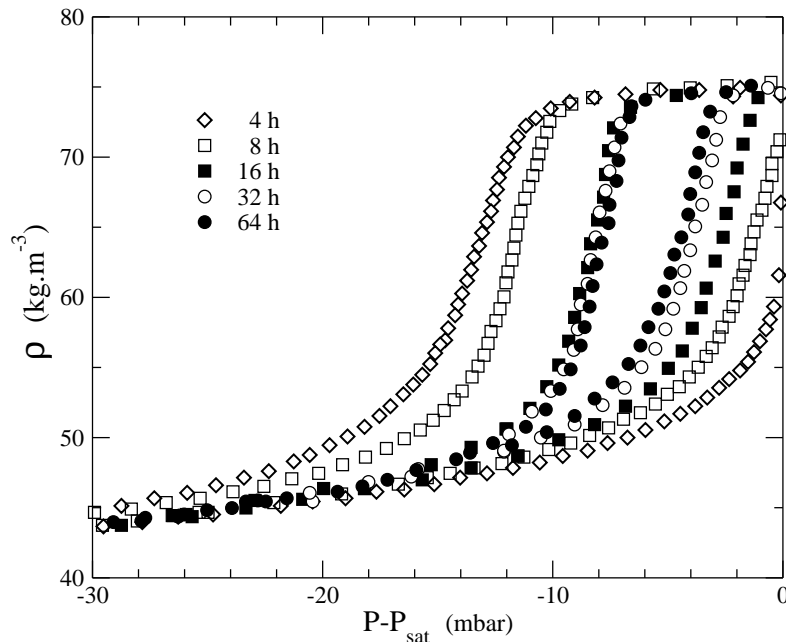


FIG. 2.5 – Boucles d'hystérésis de l'hélium 4 mesurées avec différents taux d'injection dans un aérogel de porosité 95% à la température  $T = 4.88$  K. La légende donne la durée totale de la mesure (en heures). D'après [74].

Les premières expériences d'adsorption de Gabay et coll. ont mis en évidence des temps d'équilibration considérables [71]. Après l'injection du gaz dans la cellule qui contient le pendule, plusieurs heures sont nécessaires avant que la densité du fluide adsorbé ne se stabilise. Une des causes du phénomène est sans doute la difficulté à évacuer la chaleur dégagée par la condensation du fluide. En effet, l'aérogel conduit très mal la chaleur ; tout le transfert de chaleur doit donc s'effectuer dans l'hélium. La durée de thermalisation est d'autant plus longue que l'échantillon d'aérogel est de grande taille, ce qui est le cas ici (la taille du cylindre est de l'ordre du centimètre). Pour accélérer le transport de chaleur, un fil de cuivre est inclus dans l'aérogel au cours de sa synthèse. De la sorte, la conductivité thermique est accrue d'un facteur 10 environ. En dépit de cette amélioration, les durées d'équilibration restent considérables. La figure 2.5 montre les différentes isothermes obtenues lorsque l'hélium est introduit dans la cellule avec des taux d'injection plus ou moins rapides. On constate la présence d'hystérésis entre l'adsorption

et la désorption, mais la largeur de la boucle se réduit lorsque le taux d'injection diminue et semble tendre vers une constante finie. En effet, lorsque la durée totale de mesure augmente de 60 heures environ à presque six jours, la boucle d'hystérésis rétrécit à peine. Ceci suggère que la présence d'hystérésis n'est pas uniquement d'origine thermique, et que même pour des taux d'injection extrêmement bas, la boucle d'hystérésis ne disparaît pas.

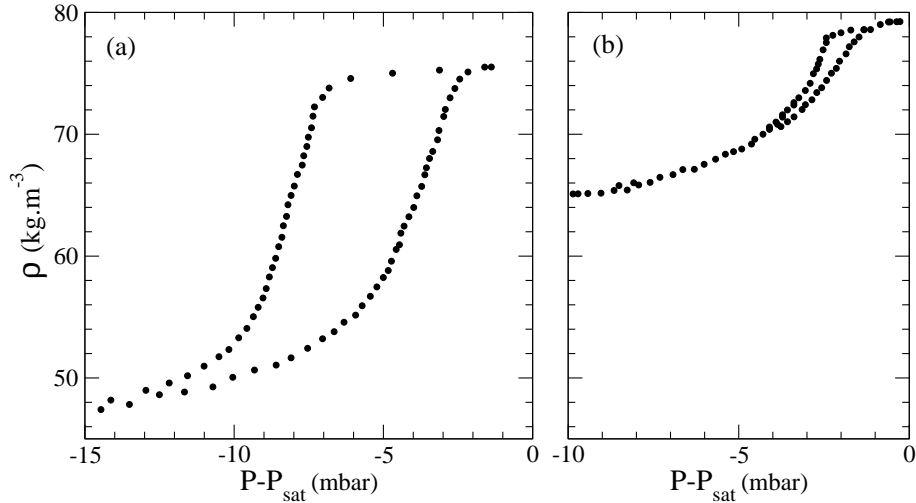


FIG. 2.6 – Boucles d'hystérésis de l'hélium 4 adsorbé dans un aérogel de porosité 93% aux températures  $T = 4.88$  K (a) et  $5.14$  K (b). La durée de la mesure est de 64 heures dans les deux cas. D'après [71].

Les isothermes mesurées dans un aérogel de porosité 93% à des températures  $T = 4.88$  K et  $5.14$  K montrent non seulement de l'hystérésis mais des courbes d'adsorption et de désorption graduelles (figure 2.6). En l'absence d'isothermes réversibles (sans effet d'hystérésis) présentant un saut de densité, rien ne permet d'identifier une transition de phase tel que l'avait fait Chan. En revanche, la présence d'hystérésis et la forme de la boucle rappellent les isothermes d'adsorption mesurées dans d'autres matériaux poreux désordonnés, tels que le Vycor.

Dans des travaux plus récents, le groupe de Grenoble a conçu un nouveau dispositif qui permet non seulement de mesurer les isothermes mais aussi les propriétés optiques [75, 76]. Le choix de l'hélium comme fluide permet de rester le plus souvent dans un régime de diffusion simple. La visualisation directe du fluide adsorbé a donné un premier résultat surprenant : loin d'être uniforme, l'hélium adsorbé se partage en zones plus ou moins brillantes, de taille macroscopique (de l'ordre du millimètre). Ce phénomène suggère l'existence d'inhomogénéités à grande échelle dans l'aérogel mais demeure inexpliqué. En dehors de ces observations qualitatives, Lambert et coll. [75, 76] ont mené une étude quantitative de l'intensité diffusée. Un signal optique important est observé dans les zones où l'hystérésis est présente. À partir de l'amplitude et de l'anisotropie de la lumière diffusée, il est possible d'estimer une taille caractéristique des objets diffusants (supposés sphériques). La taille trouvée est supérieure à la longueur de corrélation de l'aérogel (de porosité 95%) mais ne dépasse pas 200 nm. De plus, une dépendance de la forme des boucles d'hystérésis et des propriétés optiques avec la température est mise en évidence. Signalons enfin que les boucles d'hystérésis mesurées dans des aérogels basiques et neutres de



même porosité ne sont pas identiques. Ceci est attribué au fait que l'aérogel neutre contient des cavités plus grandes.

### 2.1.3 Mesures d'isotherme d'adsorption et de résonance acoustique (groupe de J. Beamish à l'université d'Alberta)

Parallèlement au groupe de Grenoble, le groupe de J. Beamish a étudié le comportement d'un gaz adsorbé dans les aérogels, en utilisant plusieurs types d'expériences [70, 72, 77–81]. La mesure des isothermes confirme la présence d'hystérésis, même au voisinage de la température critique du fluide pur, tandis que des mesures acoustiques montrent la difficulté à repérer sans ambiguïté une transition liquide-gaz.

Dans les expériences d'adsorption [72, 77, 79], la détermination de la quantité de fluide adsorbé repose sur la mesure de la capacité d'un condensateur et la mesure des isothermes fait appel à deux méthodes. La première consiste à injecter le gaz à un taux constant. Cependant, comme dans les expériences de Gabay et coll., même les taux d'injection les plus faibles ne permettent pas l'équilibration complète. Après chaque admission de gaz, il faut laisser au système un temps suffisant pour relaxer, c'est-à-dire attendre que la densité de fluide adsorbé se stabilise. La seconde méthode consiste à contrôler véritablement la pression du gaz contenu dans la cellule. Pour ce faire, la cellule est connectée à un « ballast », contenant un mélange d'hélium liquide et gazeux à la coexistence et dont la température est contrôlée par l'expérimentateur. Lorsque la température du ballast augmente, la pression du gaz augmente dans le ballast et dans la cellule. Ce dispositif correspond précisément à une expérience d'adsorption au sens strict, où c'est la pression (ou le potentiel chimique) du gaz extérieur à l'aérogel qui est contrôlée. Comme dans la première méthode, chaque augmentation de la température du ballast est suivie d'un temps d'équilibration, qui peut ici être mesuré, puisque les mesures de capacité donnent accès à tout moment à la quantité de fluide adsorbé. Lorsque la température du ballast est modifiée (d'un incrément de l'ordre de 0.1 à 1 mK), la température et la pression s'y stabilisent en quelques minutes et il en est de même pour le gaz occupant la cellule. En revanche, la quantité de fluide adsorbé n'atteint sa valeur limite qu'après plusieurs heures seulement. La figure 2.7 donne une illustration du phénomène, qui est particulièrement marqué à la désorption, et pour les hautes porosités. Remarquons finalement que ces temps d'équilibration considérables sont observés avec un échantillon d'aérogel de forme cylindrique dont l'épaisseur est inférieure au millimètre.

Les mesures d'isothermes mettent en évidence l'influence de la porosité et de la température sur la forme des boucles d'hystérésis (en accord avec les résultats du groupe de Grenoble). Les figures 2.8a et 2.8b montrent les boucles d'hystérésis mesurées avec des aérogels de porosité 95% et 98%, aux températures  $T = 4.880$  K et 5.150 K respectivement. Comme dans les mesures de Chan et coll. [73], on constate que lorsque la porosité augmente, la boucle d'hystérésis prend une forme plus rectangulaire, avec des isothermes très raides aussi bien à l'adsorption qu'à la désorption. La figure 2.8c montre l'évolution en température de la boucle d'hystérésis dans un aérogel de porosité 95%. Comme dans la majorité des matériaux poreux, l'augmentation de la température décale la position de la boucle vers la saturation (c'est-à-dire la pression de condensation du fluide pur) et réduit sa taille. De plus, la forme de la boucle évolue lorsque la température augmente : plutôt rectangulaire aux basses températures, elle devient ensuite triangulaire, avec une adsorption graduelle et une désorption toujours très raide, au moins à

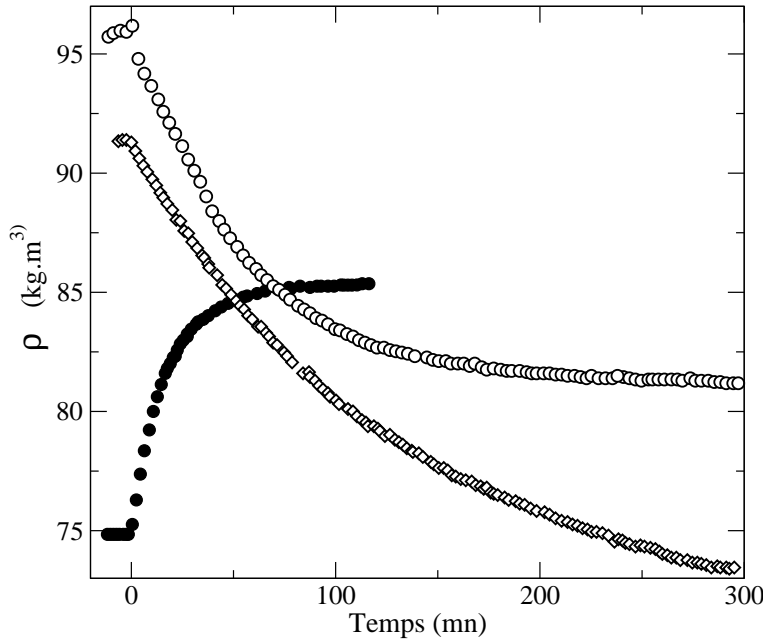


FIG. 2.7 – Comparaison des temps de relaxation dans un aérogel de porosité 95%, à l'adsorption (●) et à la désorption (○), et dans un aérogel de porosité 98%, à la désorption (◇). La température de l'hélium adsorbé est maintenu à  $T = 5.100$  K. La relaxation est consécutive à un changement de température du ballast, de  $\pm 1$  mK à 95% et  $-0.1$  mK à 98%. D'après [72].

son début. Aux températures élevées, la boucle d'hystérésis devient très étroite, et la désorption devient à son tour progressive. La boucle disparaît en dessous de la température critique du fluide pur, laissant une isotherme entièrement réversible. L'isotherme possède alors un « coude », juste avant la fin du remplissage, qui s'atténue ensuite progressivement (figure 2.8d). En conclusion, ces résultats confirment ceux du groupe de Grenoble : même à haute température, au voisinage de la température critique, l'hystérésis est présente et les isothermes ne possèdent pas de portion verticale, rendant impossible la localisation d'une transition liquide-gaz.

En dehors des mesures d'isothermes, le groupe de J. Beamish a également sondé les propriétés du fluide adsorbé grâce à des mesures de résonance acoustique [80]. Comme dans les expériences de capacité calorifique, une quantité fixée de fluide est introduite dans l'aérogel (ce qui fixe la densité moyenne) et c'est la température qui varie. À chaque température, l'ensemble fluide-aérogel est soumis à des ondes acoustiques et la mesure du spectre permet de déterminer à la fois la fréquence et l'amplitude des résonances. Lorsqu'on trace la fréquence de résonance  $f(T)$  en fonction de la température dans le fluide pur, la séparation de phase est marquée par un point anguleux. En présence d'aérogel, les courbes  $f(T)$  se révèlent complexes à interpréter (non seulement en raison de résonances multiples et de « croisements de modes » mais aussi de la présence d'hystérésis à basse température). Il est néanmoins possible de tracer des courbes de coexistence « apparentes ». Ces courbes sont plus étroites que la courbe de coexistence du fluide pur (la largeur est divisée par deux environ). Pour l'hélium adsorbé dans un aérogel de porosité 95%, la courbe trouvée est beaucoup plus large que celle déduite par Chan à partir des mesures de capacité calorifique. Le groupe canadien en conclut qu'il est difficile d'attribuer sans ambiguïté les courbes de coexistence apparentes à une véritable transition de phase [80].

#### 2.1.4 Diffusion des rayons X par l'hélium adsorbé

La diffusion des rayons X permet d'obtenir des informations sur la distribution du fluide à l'intérieur de l'aérogel et d'extraire les longueurs caractéristiques associées. Lurio et coll. [82]

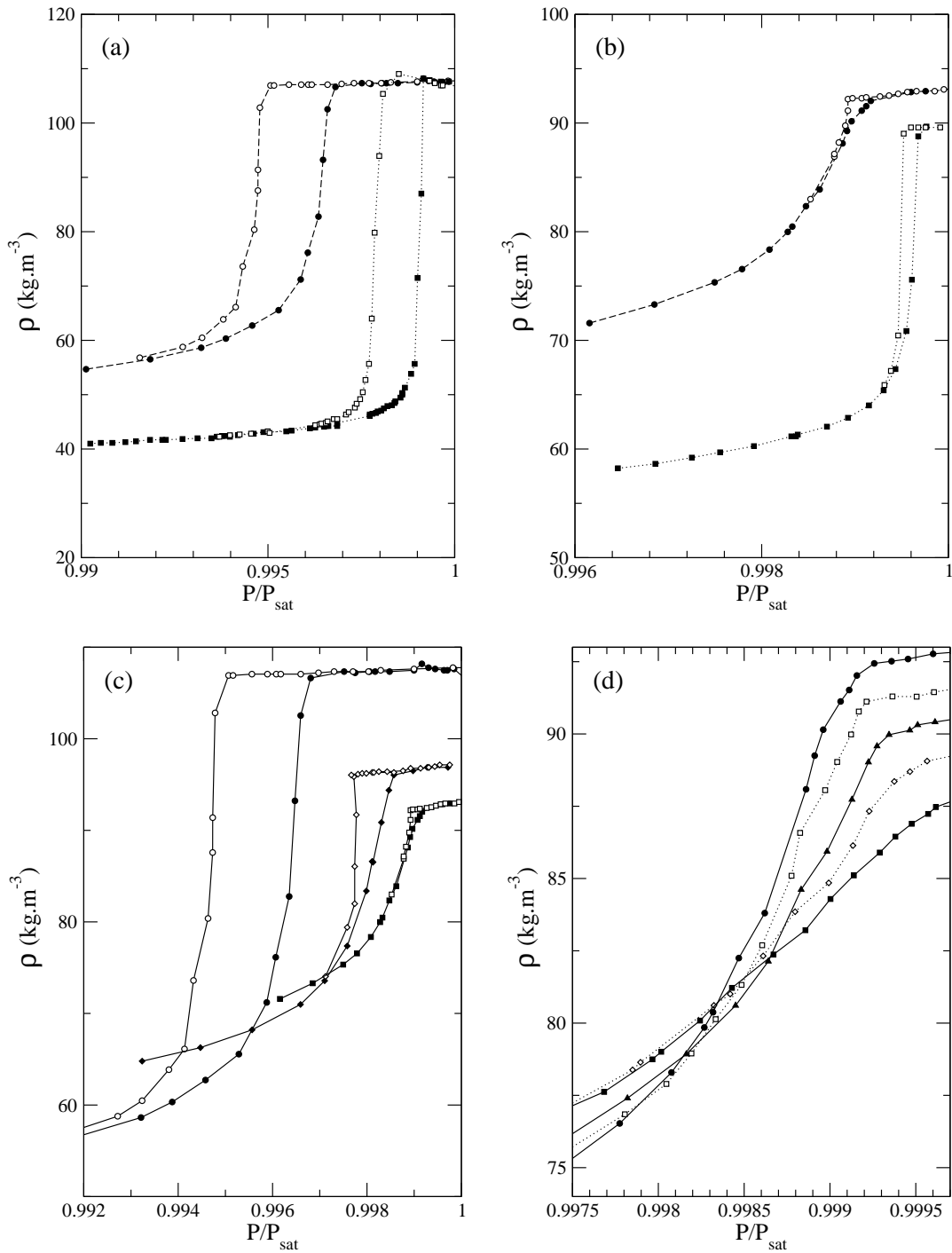


FIG. 2.8 – (a) Comparaison des boucles d’hystérésis de l’hélium 4 dans des aérogels de porosité 95% (gauche) et 98% (droite) à une température  $T = 4.880$  K (b) Idem à  $T = 5.150$  K (c) Boucles d’hystérésis pour  $\phi = 95\%$ , aux températures  $T = 4.880$ ,  $5.100$  et  $5.150$  K (de gauche à droite) (d) Isothermes d’adsorption pour  $\phi = 95\%$ , aux températures  $T = 5.150$ ,  $5.160$ ,  $5.170$ ,  $5.180$  et  $5.190$  K. D’après [72] et [70].

ont ainsi étudié l'hélium adsorbé dans un aérogel de porosité 98% à une température de 3.5 K (d'autres études similaires sont en cours dans le même groupe [83]). À une telle température, nettement au-dessous du point critique du fluide pur ( $T_c \simeq 5.2$  K), l'hélium a une tension de surface appréciable et ne possède plus de fluctuations de densité quasi-critiques à grande échelle. Les observations montrent que l'hélium est d'abord adsorbé le long des brins de l'aérogel sous la forme d'un film mince qui croît jusqu'à une épaisseur de 2.5 nm. Lorsque l'on rajoute de l'hélium, il se forme alors des domaines liquides dont la taille croît jusqu'à dépasser la résolution de l'instrument. Lorsque l'on vide l'aérogel, le processus inverse se produit avec toutefois une différence notable : alors que durant l'adsorption, la taille caractéristique reste petite jusqu'à un remplissage d'environ 80% de l'aérogel, à la désorption, la taille caractéristique reste plus grande que la résolution expérimentale jusqu'à ce que l'aérogel se soit vidé d'environ 60% du liquide. Cela implique qu'il y a beaucoup de sites de nucléation pour la condensation du liquide dans l'aérogel alors qu'à la désorption la phase liquide est composée de domaines moins nombreux mais de tailles plus grandes. Cette interprétation est compatible avec les observations du groupe de Grenoble.

## 2.2 Démixtion d'un mélange binaire de liquides dans les gels de silice

Le comportement des mélanges binaires en présence de gels de silice de très haute porosité (comprise entre 98% et 99.5%) - gels très voisins des aérogels de par leurs propriétés - a été étudié en détail par le groupe de D. Cannell à l'UC Santa Barbara. Ces travaux ont utilisé des techniques de diffusion de neutrons et de diffusion de la lumière qui permettent d'étudier à la fois les aspects statiques et dynamiques de la séparation de phase en présence d'un gel. Les résultats montrent d'une part la présence d'une dynamique très lente associée à l'existence de domaines de taille mésoscopique, un phénomène également prédit pour le RFIM [84–86] et observé dans une autre de ses réalisations expérimentales, les antiferromagnétiques dilués en présence d'un champ magnétique uniforme [4]; d'autre part, ils indiquent de manière moins contestable que les expériences citées plus haut sur la condensation de l'hélium, la possibilité d'une séparation de phase macroscopique dans le gel à température suffisamment basse.

Les premiers travaux du groupe [87–89] examinent l'évolution en température de mélanges binaires dont la composition est fixée (dans cette situation, correspondant à l'ensemble canonique, le paramètre d'ordre de la transition de démixtion est conservé). À partir d'une température supérieure à la température critique du mélange « pur », le fluide est refroidi. Dans le cas du mélange eau-IBA (acide isobutyrique), les propriétés de diffusion dynamique de la lumière varient beaucoup avec la température. Trois régimes distincts sont mis en évidence. Très au dessus de la courbe de coexistence du mélange pur, les fluctuations de concentration décroissent de manière exponentielle, comme c'est le cas en l'absence d'aérogel ; le temps de relaxation associé est comparable à celui du fluide pur. Plus près de la courbe de coexistence (toujours du mélange pur), la relaxation inclut une composante non-exponentielle, qui est bien représentée soit par une exponentielle étirée soit par la forme prédite dans la théorie d'échelle de la dynamique activée. Enfin, pour une température notée  $T^*$  (au voisinage immédiat de la coexistence du mélange pur), la dynamique est caractérisée par l'apparition d'un mode lent de relaxation, dont le temps

caractéristique est de l'ordre de 10 secondes, et qui persiste plusieurs heures avant de s'évanouir. De plus, ce changement de dynamique s'accompagne d'une augmentation brutale de l'intensité statique diffusée (le mélange prend par ailleurs une apparence laiteuse). Ces observations sont interprétées comme le signe d'une séparation de phase, au cours de laquelle grossissent des domaines de compositions différentes. Deux autres résultats viennent appuyer cette interprétation. C'est d'abord l'existence d'une phase ordonnée à température suffisamment basse : dans un échantillon laissé six mois au repos, le mélange se sépare en deux phases distinctes séparées par un ménisque, montrant que la démixtion peut en effet se produire à l'échelle macroscopique, mais seulement après un temps de relaxation considérable. Ensuite, un mélange binaire laissé quelques jours au dessous de  $T^*$  ne relaxe pas instantanément lorsque la température est relevée au dessus de  $T^*$ , mais ne retrouve l'état d'équilibre qu'après plusieurs jours. Ceci suggère que les domaines formés pour  $T < T^*$  sont de grande taille et que leur disparition nécessite un transport de masse à grande échelle, un processus sans doute long lorsque la composition du mélange est fixée. Les mesures de diffusion de neutron pour le mélange eau-lutidine ont par ailleurs montré que les domaines atteignaient des tailles bien supérieures à la longueur de corrélation de l'aérogel [90]. En résumé, les changements des propriétés de diffusion à la température  $T^*$  sont associés au début de la démixtion du mélange.

Un travail ultérieur basé sur un nouveau type d'expérience a permis de mieux cerner la phénoménologie associée à la séparation de phase [91]. Dans cette expérience, similaire dans son principe à un montage d'adsorption, ce n'est pas la composition du mélange eau-IBA qui est fixée mais la température. Le mélange binaire adsorbé dans l'aérogel est en contact avec un réservoir<sup>6</sup> dans lequel est progressivement ajouté l'IBA. Pour déterminer l'absence ou la présence d'une transition, il est suffisant de mesurer la fraction massique d'eau dans le réservoir en fonction de la fraction massique d'IBA dans le gel. En effet, pour une température surcritique, l'IBA ajouté se répartit à la fois dans le réservoir et dans l'aérogel, et la fraction d'eau dans le réservoir décroît de manière monotone. En revanche, pour une température sous critique, et lorsque le système atteint la courbe de coexistence, la totalité de l'IBA ajouté vient s'adsorber dans l'aérogel seulement, tandis que dans le réservoir sa concentration (et donc son potentiel chimique) reste inchangée. « L'isotherme » présente donc un plateau à la transition. La figure 2.9 donne les résultats obtenus à trois températures différentes. Pour assurer que le système se trouve bien à l'équilibre, une période de quatre jours suit chaque ajout d'IBA. Aux deux températures les plus basses, l'isotherme possède une portion plate, qui est assimilée au plateau de coexistence. La figure 2.10 montre les points correspondant à la coexistence de phase du mélange adsorbé. En dépit du petit nombre de points, il est clair qu'elle est très différente de la courbe de coexistence du mélange pur. Sa largeur est réduite d'un facteur cinq environ, et sa position est très décalée vers les compositions riches en eau (traduisant le fait que c'est l'eau qui est adsorbée préférentiellement par le gel). De plus, le point critique (non observé mais estimé à une température inférieure à 23 °C) est nettement abaissé.

Le résultat le plus inattendu provient de la comparaison avec la température  $T^*$  introduite précédemment. Quelle que soit la composition du mélange,  $T^*$  se situe bien au dessus de la courbe de coexistence. Si les deux paires de points de la figure 2.10 correspondent bien à l'équilibre,

---

<sup>6</sup>Ce réservoir ne fixe le potentiel chimique d'aucune des deux espèces présentes, il ne s'agit donc pas d'un réservoir de particules au sens de l'ensemble grand canonique.

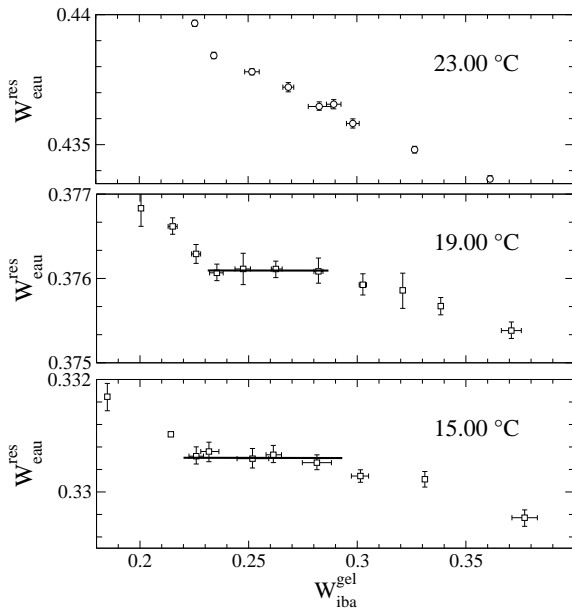


FIG. 2.9 – Fraction massique d’eau dans le réservoir en fonction de la fraction massique d’IBA dans l’aérogel à trois températures. D’après [91].

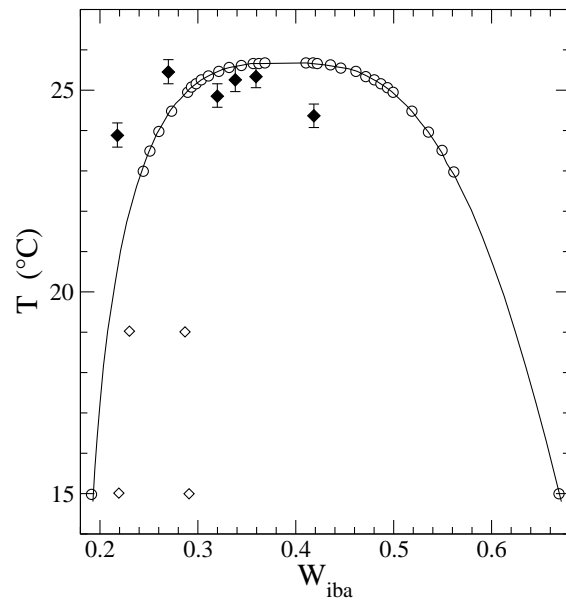


FIG. 2.10 – Zones de coexistence pour le fluide pur ( $\circ$ ) et pour le fluide adsorbé ( $\diamond$ ). Les modes lents apparaissent aux température  $T^*$  ( $\blacklozenge$ ). D’après [91].

les changements observés à  $T^*$  ne peuvent pas être interprétés comme le début de la démixtion macroscopique. Autrement dit, même s’il peut se former des domaines, leur taille reste mésoscopique.  $T^*$  est donc associée à l’apparition de la métastabilité [92] : entre le domaine de haute température où le fluide adsorbé reste à l’équilibre et la courbe de coexistence où se produirait la démixtion macroscopique, il existe une zone intermédiaire où l’existence de nombreux états métastables bloque l’évolution du système. Un phénomène identique a été observé dans les réalisations expérimentales du RFIM de type magnétique (antiferromagnétiques dilués en présence d’un champ uniforme).

## 2.3 Discussion

Après ce rapide tour d’horizon des résultats expérimentaux sur le comportement des fluides en présence d’aérogel, insistons à nouveau sur plusieurs points qui nous semblent importants.

1- En dépit de leur haute porosité et donc de la faible fraction de volume qu’ils occupent (typiquement quelques pour cent), les aérogels changent de manière spectaculaire le comportement des fluides adsorbés. Cependant, ce changement n’est pas simplement celui suggéré par de Gennes et Brochard, à savoir une modification de la transition liquide-gaz (ou de la démixtion pour un mélange binaire) marquée par le passage d’exposants critiques de type Ising pur à des exposants caractéristiques du RFIM.

2- Le premier effet marquant de l’aérogel sur les fluides est le ralentissement très important des processus de relaxation. Ce ralentissement se manifeste dans la lenteur du transport de

masse ou de l'équilibration thermique. Il se manifeste également par la présence, quasi-générale, de phénomènes d'hystérésis, qui indiquent que le système reste piégé dans des états métastables à longue durée de vie mais différents de l'état d'équilibre thermodynamique. Ces phénomènes sont présents en dessous d'une certaine température qui, dans le cas de l'hélium, est voisine du point critique. L'impossibilité de réaliser en pratique l'équilibre thermodynamique explique la difficulté à déterminer expérimentalement un véritable diagramme de phase et des exposants critiques significatifs. Au mieux, on peut mettre en évidence des « crossovers » permettant de tracer des courbes de coexistence effectives.

3- L'existence d'hystérésis dans les isothermes d'adsorption rappelle le phénomène de condensation capillaire observé dans d'autres matériaux mésoporeux désordonnés, par exemple des verres comme le Vycor. Il faut noter cependant que les aérogels ont des structures beaucoup plus ouvertes et des porosités beaucoup plus grandes que ces derniers. La forme des boucles d'hystérésis varie de plus de manière très significative dans les aérogels que ce soit avec la porosité ou avec la température. À haute porosité et basse température, ces boucles apparaissent rectangulaires, alors qu'elles ont une forme triangulaire asymétrique à plus basse porosité ou à plus haute température. Comme nous le verrons plus loin, ces propriétés des boucles d'hystérésis suggèrent l'existence de phénomènes *collectifs* à l'échelle de l'échantillon mais *hors d'équilibre*.

4- L'interprétation des divers résultats expérimentaux requiert une certaine prudence. Prudence quant à l'existence d'une transition de phase d'équilibre. Mais prudence également quant à la comparaison des résultats entre eux. Plusieurs facteurs peuvent compliquer l'analyse : les temps d'équilibration très longs qui peuvent varier d'un montage à l'autre, le fait que le paramètre de contrôle diffère (adsorption « grand-canonique » contrôlée par le potentiel chimique ou la pression, adsorption « canonique » contrôlée par la densité de fluide adsorbé), ou encore une légère modification possible de l'aérogel sous l'effet de la présence du fluide. Ce dernier effet, significatif lorsque le fluide adsorbé est de l'azote [72,93] semble très faible dans le cas de l'hélium [72] ; nous nous concentrerons donc autant que possible sur les résultats obtenus pour la condensation de l'hélium.

# Chapitre I-3

## Transitions hors d'équilibre dans le RFIM à température nulle

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Le RFIM à l'équilibre</b> . . . . .	<b>40</b>
<b>3.2</b>	<b>Dynamiques hors d'équilibre à <math>T = 0</math></b> . . . . .	<b>42</b>
<b>3.3</b>	<b>La transition d'avalanche</b> . . . . .	<b>43</b>
<b>3.4</b>	<b>Propagation d'une interface : percolation et dépiégeage</b> . . . . .	<b>46</b>
3.4.1	Transition de percolation (désordre fort, $R > R_c$ ) . . . . .	48
3.4.2	Transition de dépiégeage (désordre faible, $R < R_c$ ) . . . . .	48
3.4.3	Point multicritique de changement de morphologie ( $R = R_c$ ) . . . . .	50

---

Nous avons vu dans les chapitres précédents que l'adsorption d'un fluide dans un aérogel, et plus généralement dans un matériau mésoporeux désordonné, est caractérisée par la présence d'une hystérésis entre remplissage et vidage du matériau. De tels phénomènes d'hystérésis ont été très étudiés dans un contexte différent, celui des matériaux magnétiques en présence d'un champ magnétique extérieur [94] : les courbes d'aimantation ne sont pas identiques selon que le champ est augmenté ou diminué. Ces phénomènes d'hystérésis s'accompagnent souvent de l'effet dit Barkhausen [95]. Soumis à un champ extérieur variant lentement, un matériau magnétique entouré d'une bobine répond en induisant dans cette dernière un courant saccadé : contrairement à l'évolution du champ qui est continue et régulière, le courant induit se compose d'une succession de pics distincts et irréguliers ; c'est le bruit Barkhausen. Ces pics traduisent la présence de sauts dans l'aimantation, qui résultent du basculement de groupes de moments magnétiques élémentaires, appelés « spins » dans la suite, par nucléation de domaines ou déplacement de parois. Les sauts en aimantation, aussi appelés « avalanches », ont des tailles pouvant être distribuées sur plusieurs ordres de grandeur, sur des échelles mésoscopiques. Un effet similaire au bruit Barkhausen existe également dans les transformations entre phases solides dans les matériaux ferroélastiques comme les martensites [96], où il se traduit par la présence d'un bruit, proprement acoustique cette fois. Ce bruit est engendré par le déplacement des parois séparant



des domaines de structures différentes.

Le caractère général de l'effet Barkhausen et la possibilité de décrire les propriétés statistiques du bruit associé par des lois de puissance ont motivé la recherche d'explications « universelles » en termes de modèles simples. L'un de ces modèles, qui semble posséder les ingrédients nécessaires pour décrire les aspects génériques des phénomènes observés, est le modèle d'Ising en champ aléatoire (RFIM). Nous avons déjà rencontré ce modèle dans le contexte des fluides critiques dans les aérogels (chapitre I-2). Toutefois, dans le cas du bruit Barkhausen et des phénomènes d'hystérésis associés, le RFIM est étudié à température nulle et il s'agit de déterminer comment le système évolue sous l'action d'un champ magnétique extérieur.

Dans ce chapitre, nous allons rappeler les principaux résultats concernant le RFIM : d'abord, un bref rappel de la définition du modèle et de ses propriétés à l'équilibre ; puis nous introduisons plusieurs dynamiques à température nulle sous l'effet d'un champ magnétique extérieur et détaillerons les transitions *hors d'équilibre* que le système peut présenter.

### 3.1 Le RFIM à l'équilibre

Le modèle consiste en un ensemble de spins d'Ising couplés par des interactions ferromagnétiques favorisant l'alignement des spins dans la même direction et soumis à un champ magnétique aléatoire variant dans l'espace. Sur réseau, le Hamiltonien du RFIM s'écrit :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - \sum_i h_i S_i \quad (3.1)$$

où  $S_i = \pm 1$ ,  $J$  est l'énergie d'interaction,  $h_i$  le champ aléatoire sur le site  $i$  et  $\langle ij \rangle$  désigne une somme sur toutes les paires distinctes de sites proches voisins. Le champ aléatoire est distribué suivant une certaine densité de probabilité fixée a priori et que, dans un souci de simplicité, on prend généralement telle que

$$\overline{h_i} = 0, \quad \overline{h_i h_j} = R^2 \delta_{ij} \quad (3.2)$$

la barre désignant la moyenne sur le champ aléatoire. L'amplitude du désordre introduit est donc mesurée par  $R$ . Les distributions les plus couramment utilisées, satisfaisant les équations 3.2, sont la distribution gaussienne, la distribution bimodale et la distribution uniforme sur un intervalle fini. En présence d'un champ magnétique extérieur uniforme couplé aux spins, le Hamiltonien contient le terme supplémentaire  $-H \sum_i S_i$ .

Le RFIM est un modèle classique de la physique statistique qui a fait l'objet d'un grand nombre de travaux depuis 30 ans. D'un point de vue expérimental, la principale réalisation physique (du moins pour ce qui concerne le comportement à l'équilibre), consiste en des matériaux antiferromagnétiques dilués en présence d'un champ magnétique uniforme [4]. D'un point de vue théorique, et malgré le grand nombre d'études sur le sujet, nombre de questions sur le comportement à l'équilibre du modèle restent ouvertes et largement débattues. Nous résumons ci-dessous un certain nombre de propriétés caractéristiques du RFIM (certaines pouvant cependant encore faire l'objet de discussions ou de controverses).

(1) Le diagramme de phase du RFIM en dimension  $d > 2$  consiste en une phase désordonnée (paramagnétique) et une phase ordonnée (ferromagnétique), séparées par une ligne de transition

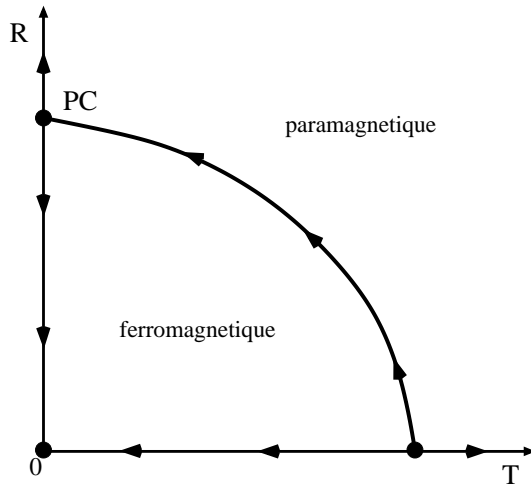


FIG. 3.1 – Diagramme de phase d'équilibre du RFIM.  $T$  est la température,  $R$  l'amplitude du désordre. Les flèches indiquent la direction du flot du groupe de renormalisation, vers le point critique (PC) ou les autres points fixes ( $\bullet$ ).

dans le plan  $T - R$  (figure 3.1). L'existence d'une phase ordonnée pour  $d > 2$  a été montrée pour la première fois par Imry et Ma [97] à l'aide d'arguments heuristiques (confirmés depuis de façon rigoureuse) concernant la stabilité de la phase ferromagnétique à température nulle vis-à-vis de la création de domaines d'aimantations opposées. Il semble raisonnablement établi que la ligne de transition est du second ordre [98], avec toutefois pour certaines distributions du champ la possibilité d'un point tricritique séparant la ligne de transition du second ordre d'une ligne de transition du premier ordre [3]. L'existence de phases de nature plus complexe et éventuellement vitreuses est encore discutée.

(2) Au voisinage de la transition paramagnétique-ferromagnétique, les fluctuations dues au désordre gelé dominant sur les fluctuations thermiques. C'est un exemple de système en « désordre fort ». Ce point peut être rationalisé en considérant que le comportement critique du système le long de la ligne de transition est caractérisé, dans une analyse en termes de groupe de renormalisation, par un point fixe à température nulle [85,99]. Les conséquences en sont : l'existence d'un nouvel exposant associé au flot de la température (qui est une variable non-relevante au sens du groupe de renormalisation), la violation de la relation dite « d'hyperscaling » entre exposants critiques, et l'existence d'un ralentissement extrêmement fort de la dynamique activée à l'approche du point critique [85], une propriété particulièrement importante pour les études expérimentales.

(3) Le RFIM présente un casse-tête théorique que l'on dénomme le problème de la réduction dimensionnelle. La théorie de perturbation à tous les ordres en puissance du désordre montre que le comportement critique d'un modèle avec champs aléatoires en dimension  $d$  est identique à celui du modèle pur correspondant (c'est-à-dire sans champs aléatoires) en dimension  $d - 2$  [100]. Mais ce résultat est faux ! Il contredit l'argument d'Imry et Ma et les preuves rigoureuses concernant la dimension critique inférieure du RFIM qui est  $d = 2$ , et non pas  $d = 3$  comme on s'y attend en ajoutant 2 à la dimension critique inférieure  $d = 1$  du modèle d'Ising pur (en revanche, il prédit correctement que la dimension critique supérieure du RFIM est celle du modèle d'Ising pur plus 2, c'est-à-dire  $4 + 2 = 6$ ). L'échec de la théorie de perturbation peut être attribué à l'existence de multiples états métastables. Des progrès dans la résolution de ce problème ont été réalisés dans le cadre du groupe de renormalisation fonctionnel [101–103].

### 3.2 Dynamiques hors d'équilibre à $T = 0$

À côté des études sur le comportement du RFIM à l'équilibre et la dynamique de relaxation vers l'équilibre à température finie, de nombreux travaux ont porté sur la dynamique hors d'équilibre du modèle à température nulle. Ils ont montré l'existence de transitions de phase et de criticalité dynamique *hors d'équilibre*. L'étude de tels phénomènes est un domaine relativement nouveau de la physique statistique. Les outils et les concepts de la physique statistique, notamment les notions d'universalité, de lois d'échelle et les techniques du groupe de renormalisation ou les simulations numériques, ont pu être étendus pour traiter de tels systèmes hors d'équilibre.

Pour l'étude du RFIM hors d'équilibre à température nulle, le choix de la dynamique est important. Le système évolue sous l'effet d'une variation du champ extérieur uniforme mais l'évolution peut dépendre de l'importance accordée aux effets d'*interfaces* macroscopiques entre régions d'aimantations opposées. Deux dynamiques distinctes ont été proposées. La première, étudiée par J. Sethna et coll. [104–109], n'attribue a priori aucun rôle aux interfaces macroscopiques : un spin peut changer de signe dès que cela devient favorable (voir plus bas) dans n'importe quelle région du matériau ; la nucléation de domaines est donc prise en compte. La deuxième dynamique, introduite notamment par M. Robbins et coll. [110–113], correspond à la propagation d'une interface, ou d'un « front », et les spins ne peuvent basculer que s'ils sont en bordure du front préexistant.

Dans les deux types de dynamique, qui correspondent essentiellement à deux formes d'une dynamique de Glauber à température nulle, un spin bascule lorsque ceci diminue l'énergie du système, avec ou sans la restriction associée à l'interface. Après un changement du champ extérieur, le système relaxe dans un nouvel état dans lequel les spins s'alignent avec le champ local, c'est-à-dire,

$$S_i = \text{signe}(h_i^{\text{loc}}) \quad \text{où} \quad h_i^{\text{loc}} = H + h_i + J \sum_{j/i} S_j \quad (3.3)$$

la somme  $j/i$  porte sur les proches voisins du site  $i$ . Ce type de dynamique est dite « adiabatique » ou quasi-statique, car la variation du champ extérieur est supposée infiniment lente par rapport à la relaxation des spins. Le basculement d'un spin instable peut engendrer à son tour le basculement de spins voisins, et le processus peut se répéter sur un certain domaine, causant ainsi une « avalanche » (la taille  $s$  de l'avalanche est donnée par le nombre de spins qui basculent successivement). Cette dynamique peut aussi s'interpréter comme le passage irréversible d'un état métastable du système (un minimum du « paysage » d'énergie ou d'enthalpie), devenu instable sous l'effet d'une variation du champ extérieur, à un nouvel état métastable. En l'absence de force extérieure, le système à température nulle reste indéfiniment piégé dans l'état métastable dans lequel il se trouve. À température finie, ce piégeage a une certaine durée de vie et le système peut s'échapper spontanément d'un état métastable sous l'effet des processus activés dus aux fluctuations thermiques. Cette dynamique activée, qui correspond par exemple au mouvement rampant d'une interface (« creep motion »), peut cependant être très lente et donc négligeable à température suffisamment basse [114, 115].

Dans la suite, nous allons considérer le RFIM hors d'équilibre sous l'effet, d'abord, de la dynamique avec nucléation « en volume », puis de la dynamique de propagation d'interface.

Nous verrons que les transitions de phase et les comportements critiques observés, qui sont invoqués pour expliquer certains aspects de l'effet Barkhausen, diffèrent entre les deux cas.

### 3.3 La transition d'avalanche

Considérons le RFIM à  $T = 0$  avec la dynamique introduite par J. Sethna (avec nucléation en volume). Comme nous l'avons déjà mentionné, le caractère hors d'équilibre de la dynamique (et l'aspect irréversible des avalanches) conduit à l'existence d'une boucle d'hystérésis dans la courbe d'aimantation en fonction du champ extérieur, suivant que le champ est augmenté ou diminué<sup>7</sup>. La forme de cette boucle dépend cependant de l'amplitude du désordre  $R$ , relative à l'énergie d'interaction  $J$  entre plus proches voisins. Lorsque  $R/J$  est très grand, chaque spin  $S_i$  tend à s'aligner sur le champ magnétique  $H + h_i$ , indépendamment de l'orientation des spins voisins. L'aimantation totale par spin évolue alors de manière continue, les avalanches étant toutes microscopiques (elles concernent un seul spin dans la limite  $R/J \rightarrow \infty$ ). Dans la limite inverse où  $R/J$  est très petit, les effets coopératifs dus aux interactions entre spins deviennent dominants, comme dans le système pur ; pour une certaine valeur du champ  $H$ , il existe une avalanche impliquant une fraction macroscopique du système, qui dans la limite thermodynamique se traduit par un saut dans la courbe d'aimantation. Entre ces deux situations extrêmes, il existe une valeur critique du désordre  $R_c$ , pour laquelle la courbe d'aimantation passe de continue à discontinue (figure 3.2). J. Sethna et coll. ont montré que ce passage correspond à un point critique, au sens habituel du terme, bien que le système soit hors d'équilibre et en présence d'un champ extérieur. Le paramètre d'ordre de cette transition est la discontinuité  $\Delta m$  dans l'aimantation par spin :  $\Delta m$  est nul lorsque  $R > R_c$  et croît continûment lorsque  $R$  diminue au-dessous de  $R_c$ . L'absence de longueurs caractéristiques et l'invariance d'échelle au point critique  $R_c$  se traduisent par la présence d'avalanches de toutes tailles, avec une distribution de taille donnée par une loi de puissance. Les simulations numériques du modèle montrent que dans un large domaine de  $R$  autour de  $R_c$ , cette loi de puissance s'étend sur plusieurs ordres de grandeur de taille d'avalanche (figure 3.3). C'est pourquoi ce modèle a été proposé pour décrire les propriétés statistiques du bruit Barkhausen.

La transition liée aux avalanches à  $R_c$  est caractérisée par un ensemble d'exposants critiques et de lois d'échelle que nous allons décrire brièvement. Notons  $r = (R - R_c)/R_c$  l'écart relatif au désordre critique et  $h = (H - H_c)/H_c$  l'écart relatif au champ critique. La longueur de corrélation  $\xi$  qui mesure l'extension typique des avalanches (non macroscopiques) croît comme

$$\xi \sim |r|^{-\nu}. \quad (3.4)$$

Les exposants  $\beta$  et  $\delta$  concernent comme habituellement le paramètre d'ordre,  $\beta$  caractérisant le saut en aimantation au dessous du désordre critique et  $\delta$  la non-analyticité de l'aimantation en fonction du champ extérieur au désordre critique

$$\Delta m \sim |r|^\beta \quad \text{pour } r < 0 \quad (3.5)$$

$$m(H, R_c) - m(H_c, R_c) \sim |h|^{1/\delta}. \quad (3.6)$$

---

<sup>7</sup>Nous ne détaillons pas ici les propriétés de la dynamique utilisée [104] dont certaines, comme la règle de « no-passing » et la propriété de « return point memory » ont pu être testées expérimentalement [116].

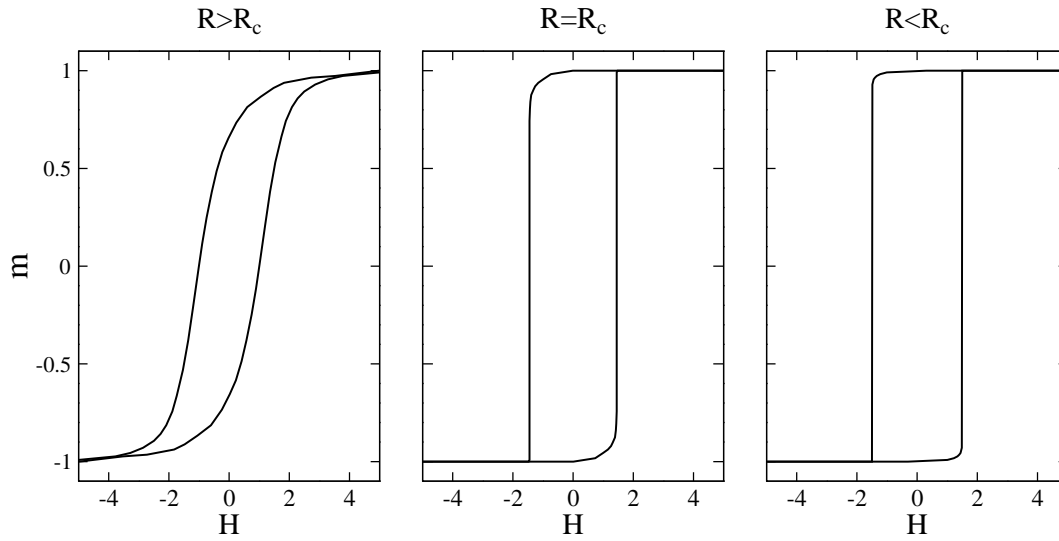


FIG. 3.2 – Boucle d’hystérésis pour le RFIM à température nulle. La boucle est continue pour un désordre supérieur à une valeur critique  $R_c$ , et discontinue pour  $R < R_c$ . Le caractère abrupte de la courbe critique est probablement dû à la faible valeur de l’exposant  $\beta$ . D’après [117].

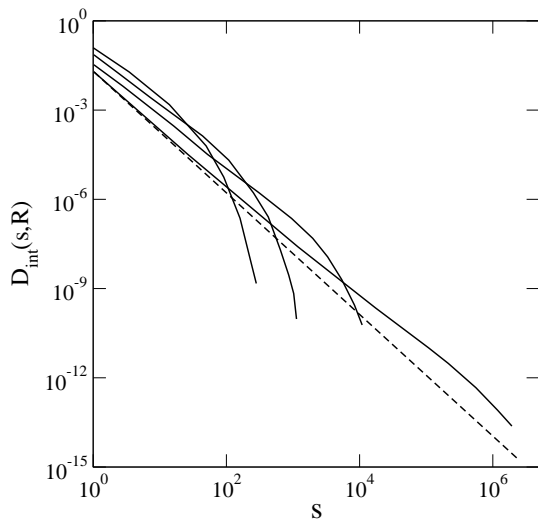


FIG. 3.3 – Distribution intégrée de la taille des avalanches (voir equation 3.11) pour différentes valeurs du désordre  $R = 4, 3.2, 2.6$  et  $2.25$  de haut en bas (la distribution du champ est gaussienne). Même loin du désordre critique ( $R_c = 2.16$ ), le régime en loi de puissance est nettement visible. La droite en tirets montre la loi de puissance attendue pour  $R = R_c$ . D’après [104].

Les propriétés critiques des avalanches sont décrites par les exposants  $\tau$  et  $\nu$  (auxquels on peut ajouter un exposant dynamique  $z$  associé à la durée des avalanches) : au point critique  $(H_c, R_c)$ , la distribution de la taille des avalanches suit une loi de puissance,

$$D(s, H_c, R_c) \sim s^{-\tau}, \quad (3.7)$$

alors qu'au voisinage du point critique, ce régime en loi de puissance est coupé à une taille maximale d'avalanche  $s_{max}$  qui varie comme

$$s_{max} \sim |r|^{-1/\sigma} \quad (3.8)$$

Mentionnons enfin les exposants ou « dimensions anormales » liés à la décroissance spatiale des corrélations entre paires de spins, soit dans une même avalanche (exposant  $\eta$ ), soit dans tout l'espace (exposant  $\bar{\eta}$ ). Il existe par ailleurs un certain nombre de relations entre tous ces exposants [95].

La description des propriétés critiques du système s'appuie également sur l'existence de lois d'échelle, exprimées à l'aide des exposants précédemment introduits et de fonctions d'échelle qui sont également universelles (c'est-à-dire déterminées uniquement par les propriétés du point fixe dans le groupe de renormalisation). Ainsi l'aimantation se comporte dans la région critique comme

$$m(H, R) - m(H_c, R_c) = |r|^\beta \mathcal{M}_\pm(h/r^{\beta\delta}) \quad (3.9)$$

où  $\mathcal{M}_\pm$  sont des fonctions d'échelle universelles associées respectivement à  $r > 0$  et  $r < 0$ . Quant à la distribution de la taille des avalanches, elle peut se mettre sous la forme

$$D(s, H, R) = s^{-\tau} \mathcal{D}_+(h/r^{\beta\delta}, s^\sigma |r|) \quad \text{pour } R \geq R_c \quad (3.10)$$

ou après une intégration sur le champ extérieur

$$D_{int}(s, R) = \int dH D(s, H, R) = s^{-(\tau+\sigma\beta\delta)} \mathcal{D}_{int,+}(s^\sigma |r|). \quad (3.11)$$

La détermination des exposants critiques et des fonctions d'échelles a fait l'objet de plusieurs approches. Comme souvent en physique statistique, le scénario général a pu être conforté par les résultats exacts obtenus en champ moyen [106]. Des résultats détaillés sur la forme des boucles d'hystérésis ont de plus été obtenus par la résolution analytique du modèle sur réseau de Bethe [118, 119] (résultats que nous aurons l'occasion de préciser dans la suite). Dans ces cas toutefois, les exposants critiques ont leur valeur classique. Des exposants et fonctions d'échelle non-triviaux ont été obtenus d'une part au moyen du groupe de renormalisation perturbatif (développements en  $6 - \varepsilon$  au voisinage de la dimension critique supérieure [106]) et d'autre part par des simulations numériques [105, 107, 108, 117, 120–123].

En dimension  $d = 3$ , les simulations numériques donnent les valeurs suivantes pour les exposants ou combinaisons d'exposants [95] :

$$\begin{aligned} 1/\nu &= 0.71 \pm .09, & 1/\sigma &= 4.2 \pm 0.3, & \tau &= 1.60 \pm 0.06, \\ \beta/\nu &= 0.025 \pm 0.020, & \tau + \sigma\beta\delta &= 2.03 \pm 0.03, & \sigma\nu z &= 0.57 \pm 0.03 \end{aligned} \quad (3.12)$$

Ces résultats ont été obtenus sur de très grands systèmes (dont la taille atteint  $1000^3$  [105,108]). De manière surprenante, la quantité la plus aisément mesurée, l'aimantation, est celle qui se met le plus difficilement sur une courbe maîtresse après « mise à l'échelle » (voir l'équation 3.9). L'essentiel des analyses a donc porté sur le comportement d'échelle des avalanches. Après les premiers travaux de Sethna et coll., E. Vives et coll. [122,123] ont conduit une étude détaillée des différents types d'avalanches présentes dans un système de taille finie et de leur comportement en fonction de la taille du système. Cette étude a permis de préciser un certain nombre de points, comme la difficulté de mettre l'aimantation sous forme d'une loi d'échelle ou l'évolution de la longueur de corrélation en dessous du désordre critique. D'autre part, F. Perez-Reche et E. Vives ont formulé la conjecture, sur la base de leurs propres travaux et des études antérieures, que les comportements critiques du RFIM à l'équilibre et hors d'équilibre (transition liée aux avalanches) étaient gouvernés par le même point fixe et appartenaient donc à la même classe d'universalité [123]. Des simulations numériques récentes du RFIM à  $T = 0$  à l'équilibre et hors d'équilibre [124] apportent des éléments en ce sens, de même qu'une étude avec une dynamique coopérative à deux spins [125].

### 3.4 Propagation d'une interface : percolation et dépiégeage

Dans la dynamique de propagation d'une interface, la situation initiale est la suivante : le champ extérieur est très grand ( $H = -\infty$ ), et tous les spins du réseau sont alignés avec le champ sauf dans un plan (ou sur une ligne en dimension  $d = 2$ ) où ils sont figés dans le sens opposé. Cela revient à imposer des conditions aux limites particulières. À mesure que l'on augmente le champ extérieur (infiniment lentement dans la limite adiabatique considérée ici), la région des spins positifs croît au détriment de l'autre région. À la différence de la dynamique considérée dans la section précédente, un spin devenu instable ne peut basculer que s'il appartient à l'interface, c'est-à-dire possède des voisins ayant les deux orientations. Mais comme précédemment, l'évolution du système se décompose en une succession d'avalanches, correspondant au passage irréversible d'un état métastable *de l'interface* à un autre. Suivant les variantes de la dynamique considérée, il peut ou non subsister après le passage de l'interface des « îlots » de spins qui n'ont pas basculé ; ce problème ne sera pas examiné, car seules nous intéressent les propriétés de l'interface principale.

Résumons d'abord qualitativement les principaux résultats [110,112,113]. Lorsque le désordre est très fort ( $R/J \gg 1$ ), les spins basculent essentiellement indépendamment les uns des autres. Le problème se ramène alors à un processus de percolation : il existe une valeur critique du champ extérieur  $H_c(R)$  pour laquelle l'interface s'étend d'un bout à l'autre de l'échantillon et présente une structure fractale auto-similaire. Pour  $H < H_c(R)$ , l'interface ne progresse que sur des distances finies alors que pour  $H > H_c(R)$ , l'amas percolant formé par l'interface grossit progressivement jusqu'à envahir tout le volume. Pour un désordre faible (nous excluons ici les effets de piégeage dus simplement au réseau et non au désordre, effets qui dépendent du réseau considéré et sont non-universels), les effets collectifs dus aux interactions entre spins deviennent importants et entrent en compétition avec le phénomène de piégeage de l'interface dû au désordre. Bien que « rugueuse », l'interface garde alors à une grande distance son caractère bidimensionnel (si la dimension de l'espace est  $d = 3$ ). À une certaine valeur  $H_c(R)$ , l'interface est « dépiégée », c'est-à-dire qu'elle peut traverser librement tout l'échantillon : c'est la

transition de dépiégeage. L'interface est alors fractale auto-affine (c'est-à-dire reste très anisotrope). Entre ces deux situations, illustrées dans la figure 3.4, il existe une valeur critique  $R_c$  du désordre à laquelle la transition passe d'une transition de percolation à une transition de dépiégeage et la croissance de l'interface de fractale auto-similaire à auto-affine. Cette transition de « morphologie » à  $(R_c, H_c(R_c))$  correspond à un point multicritique [113].

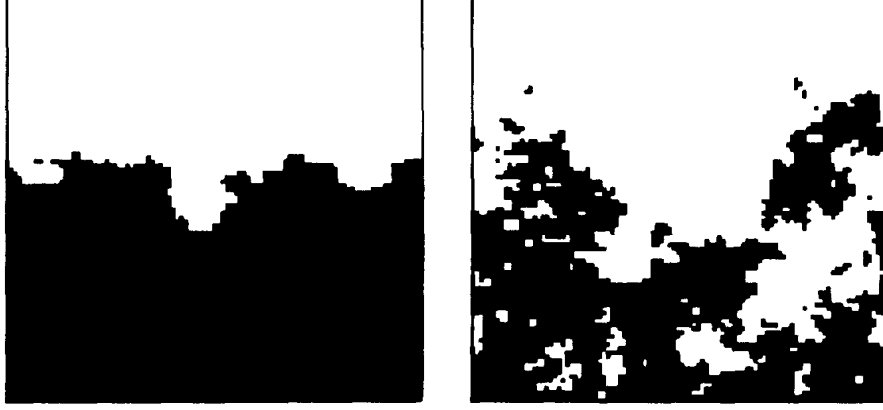


FIG. 3.4 – Vue en coupe de l'interface entre domaines dans un système tridimensionnel (l'interface se trouvait initialement près du bord inférieur). Pour  $R < R_c$  (à gauche), il se produit une transition de dépiégeage, l'interface est alors fractale auto-affine. Pour  $R > R_c$  (à droite), il s'agit d'une transition de percolation, et l'interface est fractale auto-similaire. D'après [112].

Percolation et dépiégeage correspondent à des transitions continues (second ordre), caractérisées par des exposants critiques et des fonctions d'échelle. En reprenant pour l'essentiel les notations de Ji et Robbins [112], et en utilisant comme précédemment  $h = (H - H_c)/H_c$ , on peut définir comme habituellement l'exposant  $\nu$  de la longueur de corrélation,

$$\xi \sim |h|^{-\nu}, \quad H < H_c \quad (3.13)$$

et caractériser le comportement du volume total envahi  $V$  et l'aire  $S$  de l'interface (sans inclure les îlots) comme suit :

$$\begin{aligned} V &\sim L^{d-1} |h|^{-\psi}, & H < H_c \\ &\sim L^{D_f}, & H = H_c \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} S &\sim L^{d-1} |h|^{-\omega}, & H < H_c \\ &\sim L^{D_s}, & H = H_c \end{aligned} \quad (3.15)$$

où  $D_f$  et  $D_s$  sont des dimensions fractales ( $D_f \leq d$  et  $d - 1 \leq D_s \leq d$ ),  $L$  est la taille linéaire de l'échantillon et les deux exposants  $\psi$  et  $\omega$  satisfont  $\psi = \nu(D_f + 1 - d)$ ,  $\omega = \nu(D_s + 1 - d)$ . La taille moyenne  $\bar{s}$  des avalanches croît comme

$$\bar{s} \sim |h|^{-\phi}, \quad H < H_c \quad (3.16)$$

avec  $\phi = 1 + \nu(D_f - D_s)$  et la distribution de la taille des avalanches au champ critique  $H_c(R)$  suit une loi de puissance

$$D(s, H_c, R) \sim s^{-\tau}, \quad (3.17)$$



avec  $\tau = 1 + (D_s - \nu^{-1})D_f^{-1}$ . Les corrélations entre spins de l'interface sont caractérisées au point critique par des exposants décrivant la nature fractale de l'interface dans les différentes directions. Dans ce qui suit, nous décrivons ces exposants plus en détail, de même que l'exposant  $\beta$  associé au paramètre d'ordre, à propos de chaque type de transition. Le comportement critique est également caractérisé par des fonctions d'échelle universelles. En particulier, le volume total envahi se comporte en fonction du champ  $H$  et de la taille du système comme

$$V(H, L) = L^{D_f} \mathcal{V}_{\pm}(h L^{1/\nu}), \quad (3.18)$$

avec  $\mathcal{V}_{\pm}$  une fonction universelle dépendant du signe de  $h$ .

Enfin le point multicritique associé à la transition de morphologie est lui-même caractérisé par des exposants critiques et des fonctions d'échelle. Par exemple, la longueur de corrélation croît maintenant comme

$$\xi \sim |r|^{-\nu'} \quad (3.19)$$

avec toujours  $r = (R - R_c)/R_c$  et  $\nu'$  qui est un nouvel exposant.

### 3.4.1 Transition de percolation (désordre fort, $R > R_c$ )

Pour une transition de type percolation, les deux dimensions  $D_s$  et  $D_f$  sont égales et caractérisent le caractère fractal auto-similaire (isotrope) de l'interface au champ critique et la corrélation entre spins appartenant à l'interface percolante.

Robbins et coll. [112] ont étudié cette transition en dimension  $d = 3$  par simulation numérique et analyse des effets de taille finie. Les valeurs numériques des exposants

$$D_f = D_s = 2.5 \pm 0.1, \quad \nu = 0.9 \pm 0.1, \quad \psi = 0.47 \pm 0.07, \quad \phi = 0.90 \pm 0.15, \quad \tau = 1.59 \pm 0.05 \quad (3.20)$$

sont tout à fait compatibles avec les exposants de la percolation ordinaire, c'est-à-dire

$$D_f = D_s = 2.53 \pm 0.03, \quad \nu = 0.88 \pm 0.02, \quad \psi = 0.45 \pm 0.05, \quad \phi = 1, \quad \tau = 1.55 \pm 0.02 \quad (3.21)$$

ce qui indique que les deux phénomènes sont sans doute dans la même classe d'universalité. D'autre part, la figure 3.5 illustre la distribution de la taille des avalanches dans la région critique : la dépendance en loi de puissance est clairement visible, sur presque six décades.

Notons enfin que le paramètre d'ordre pour  $H > H_c$  correspond au volume envahi par l'interface, qui grossit en perdant son caractère fractal. L'aimantation croît comme  $\Delta m \sim |h|^{\beta}$ , avec  $\beta = \nu(d - D_f)$ .

### 3.4.2 Transition de dépiégeage (désordre faible, $R < R_c$ )

Comme nous l'avons déjà indiqué, l'interface dans ce régime reste fortement anisotrope. Elle apparaît aux grandes distances comme une surface plane (en  $d = 3$ ), et donc sa dimension « fractale » est simplement  $D_s = d - 1 = 2$ ; corrélativement, la dimension du volume envahi est  $D_f = d = 3$ . Au champ critique, l'interface conserve cependant un caractère fractal auto-affine, qui peut être décrit par un exposant de rugosité  $\zeta < 1$ . Considérons une surface décrite par la fonction  $z = u(\mathbf{r})$  où  $\mathbf{r} = (x, y)$  repère la position dans le plan sous-jacent. L'exposant de rugosité

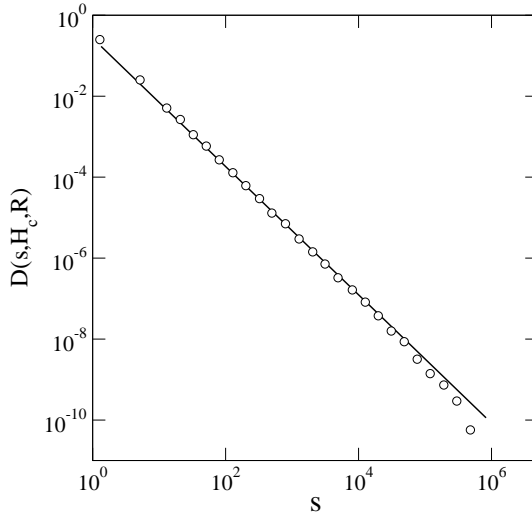


FIG. 3.5 – Distribution de la taille des avalanches au champ critique  $H_c$  dans le régime de percolation. La pente de la droite, qui donne l'exposant  $\tau$ , est égale à 1.59. D'après [112].

mesure la variation de l'écart-type moyen de  $u$  entre deux points  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r}'$  lorsque la distance  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  est grande :

$$\langle [u(\mathbf{r}) - u(\mathbf{r}')]^2 \rangle \sim |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{2\zeta} \quad (3.22)$$

où  $\langle \cdot \rangle$  désigne une moyenne sur toute la surface. Dans leur étude par simulation [112], Robbins et coll. ont obtenu les valeurs  $\zeta \simeq 0.67$  et  $\nu \simeq 0.75$ . Ces valeurs sont en accord raisonnable avec celles obtenues dans de nombreux travaux sur le dépiégeage d'une interface dans un désordre créé par des champs aléatoires [3, 98, 126]. Il est généralement accepté que la classe d'universalité d'un tel système est la même que celle de la dynamique à température nulle d'une variété élastique en présence d'une force aléatoire qui la piège (force qui est engendrée par des champs aléatoires et présente des corrélations à longue portée dans la direction de l'avancée de l'interface). L'idée que le dépiégeage d'une variété élastique dans un milieu aléatoire puisse constituer une transition critique (hors d'équilibre) a été formulée initialement par D. Fisher dans le contexte des ondes de densité de charge [127]. Le paramètre d'ordre de la transition est la vitesse moyenne d'avancée de l'interface élastique : nulle dans la phase piégée (en dessous de la force critique  $f_c$ ), elle croît comme  $(f - f_c)^\beta$  lorsque la force  $f$  appliquée est supérieure à  $f_c$  (dans le cas d'une interface dans le RFIM,  $f - f_c$  se ramène simplement à  $H - H_c$ ).

De nombreux travaux ont été consacrés à ce problème, notamment dans le cadre du groupe de renormalisation fonctionnel [101, 126, 128, 129]. Les valeurs prédites par cette approche au premier ordre du développement autour de la dimension critique supérieure ( $d_c = 5$  pour une interface dans le RFIM), extrapolées en  $d = 3$ , sont  $\zeta = 2/3$  et  $\nu = 3/4$ , ce qui était en accord avec les résultats de Ji et Robbins. Toutefois, il a été récemment montré que l'extrapolation des deux premiers ordres du développement dans le groupe de renormalisation fonctionnel [126, 130] conduisait plutôt à  $\zeta \simeq 0.82$  et  $\nu \simeq 0.85$ , tandis que des simulations plus récentes donnent  $\zeta \simeq 0.75$  et  $\nu \simeq 0.76$  [131, 132]. Ces résultats contradictoires ne semblent cependant pas remettre en cause la proposition que le dépiégeage dans le RFIM et dans une variété élastique sont bien dans la même classe d'universalité (ceci est confirmé par l'étude du dépiégeage en fonction de la dimension  $d$  [133]).

### 3.4.3 Point multicritique de changement de morphologie ( $R = R_c$ )

Le passage d'une transition de percolation avec interface auto-similaire à une transition de dépiégeage avec interface auto-affine a été étudiée par simulation numérique en dimension  $d = 3$  [113]. Une analyse des effets de taille finie permet d'estimer l'exposant  $\nu'$  décrivant la divergence de la longueur de la corrélation à l'approche du désordre critique (voir équation 3.19),  $\nu' = 2.4 \pm 0.4$ ; de plus, les résultats sont comparés avec ceux obtenus par J. Sethna et coll. avec l'autre dynamique à température nulle : la transition de morphologie (pour une distribution gaussienne des champs) est caractérisée par un désordre critique  $R_c/J \simeq 2.52$  et  $\nu' \simeq 2.4$  tandis que pour la transition d'avalanche,  $R_c/J \simeq 2.16$  et  $\nu \simeq 1.43$ .

Deuxième partie

**Modélisation et théorie**



# Chapitre II-1

## DFT sur réseau et paysage de grand potentiel

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Modèle et théorie . . . . .</b>	<b>53</b>
1.1.1	Le modèle de gaz sur réseau . . . . .	53
1.1.2	Le modèle de spins équivalent . . . . .	56
1.1.3	Théorie de champ moyen local et dynamique de température nulle .	58
<b>1.2</b>	<b>Discussion . . . . .</b>	<b>60</b>
1.2.1	Paysage complexe et avalanches . . . . .	60
1.2.2	Validité de l'approximation de champ moyen local . . . . .	64

---

### 1.1 Modèle et théorie

#### 1.1.1 Le modèle de gaz sur réseau

Le modèle que nous allons utiliser pour décrire le système aérogel-fluide a été introduit il y a une dizaine d'années [134] dans le but de comprendre les propriétés critiques des fluides adsorbés dans des milieux poreux désordonnés. Il s'agit d'un modèle de gaz sur réseau dans lequel, selon la terminologie usuelle, on a effectué un « coarse-graining » des propriétés microscopiques. De tels modèles ont une longue histoire dans la théorie de l'adsorption, que l'on peut faire remonter à Langmuir [135] en passant par Brunauer, Emmett et Teller (et leur célèbre équation BET) [136] et par toute une série de travaux importants dus à Hill (voir par exemple [137]). Plus récemment, les modèles sur réseau ont joué un rôle important dans la compréhension des transitions de couches, de prémouillage et de mouillage aux interfaces solide-fluide [138–140].

L'intérêt essentiel de travailler sur réseau est de faciliter considérablement les calculs numériques, ce qui permet d'étudier les phénomènes sur des échelles de longueur totalement inaccessibles dans un modèle continu et d'effectuer des études systématiques de l'influence de tel ou tel

paramètre physique. Comme nous nous intéressons de plus à des systèmes désordonnés, il sera souvent nécessaire d'effectuer une moyenne sur un grand nombre d'échantillons, ce qui oblige à prendre en compte très sérieusement les contraintes liées au temps de calcul et à la quantité d'information à garder en mémoire. La plupart des résultats présentés dans ce travail n'auraient pas pu être obtenus dans une description à l'échelle moléculaire.

Encore faut-il que le modèle sur réseau contienne les ingrédients essentiels qui déterminent les propriétés que l'on veut étudier. Dans le cas des fluides adsorbés dans un solide poreux, il nous faut un modèle qui prenne en compte le caractère désordonné du matériau et qui décrive l'influence à la fois géométrique (effet de confinement) et énergétique (effet du mouillage) de l'interaction entre le fluide et le solide. Un tel modèle « minimal » peut être décrit par le Hamiltonien suivant [134] :

$$\mathcal{H} = -w_{ff} \sum_{\langle ij \rangle} \tau_i \tau_j \eta_i \eta_j - w_{sf} \sum_{\langle ij \rangle} [\tau_i \eta_i (1 - \eta_j) + \tau_j \eta_j (1 - \eta_i)] - \mu \sum_i \tau_i \eta_i \quad (1.1)$$

où  $i = 1 \dots N$  désigne les sites d'un réseau tridimensionnel. Un site peut être occupé soit par une particule de fluide soit par une particule de solide, comme l'indiquent les variables d'occupation  $\tau_i = 0, 1$  et  $\eta_i = 1, 0$  (suivant l'usage habituel dans les systèmes en présence de dilution,  $\eta_i = 0$  quand le site est occupé par le solide et 1 sinon). Un site contient au plus une particule. Seules les interactions entre sites proches voisins sont prises en compte et  $w_{ff}$  et  $w_{sf}$  désignent respectivement les interactions fluide-fluide et solide-fluide (que nous prendrons attractives :  $w_{ff}$  et  $w_{sf}$  sont donc positifs). La notation  $\langle ij \rangle$  indique une somme sur les paires de sites distinctes.

Pour simuler une expérience d'adsorption dans laquelle on contrôle la pression  $P$  du gaz à l'extérieur de l'échantillon, les particules du fluide sont en équilibre avec un réservoir qui fixe leur potentiel chimique  $\mu$  (et donc  $P$ ) et la température  $T$ . C'est la distribution des variables  $\eta_i$  sur le réseau qui décrit la microstructure du solide, celle-ci pouvant être donnée par une loi de probabilité  $P(\{\eta_i\})$  ou obtenue par un certain processus dynamique comme nous le verrons dans le chapitre suivant. L'ensemble  $\{\eta_i\}$  décrit donc une réalisation particulière du solide (ou du « désordre ») et si la taille du système n'est pas suffisante, il conviendra d'effectuer une moyenne sur un certain nombre de ces réalisations. On voit donc que l'on a affaire ici à un modèle de type « quenched-annealed » dans lequel certaines des variables (les  $\eta_i$ ) sont gelées, tandis que d'autres (les  $\tau_i$ ) sont soumises aux fluctuations thermiques. Ce modèle est « minimal » parce qu'une fois fixé le type de matériau auquel on s'intéresse (et donc la distribution  $P(\{\eta_i\})$ ), il ne comporte plus que deux paramètres fixant respectivement la porosité du solide et les propriétés de mouillage de l'interface solide-fluide, à savoir  $\phi = (1/N) \sum_i \eta_i$  et  $y = w_{sf}/w_{ff}$ .

Avant de poursuivre, il convient de s'attarder un peu sur la notion de « coarse-graining ». Dans l'interprétation la plus usuelle du modèle de gaz sur réseau (voir par exemple [137]), chaque cellule élémentaire (ou chaque site) est supposée contenir au plus un atome ou une molécule du fluide réel. C'est ce qui est fait par exemple dans les études du mouillage ou du pré-mouillage [138–140]. On peut aussi choisir de placer sur réseau un modèle plus élaboré de solide désordonné, suivant la procédure indiquée dans la figure 1.1, dans laquelle les configurations du solide sont obtenues à partir d'une simulation moléculaire [63]. On obtient ainsi par exemple un modèle tridimensionnel comme celui représenté dans la figure 1.1 [63] dans lequel les particules solides occupent plusieurs sites du réseau (c'est dans ce cas un modèle très simplifié de xérogel).

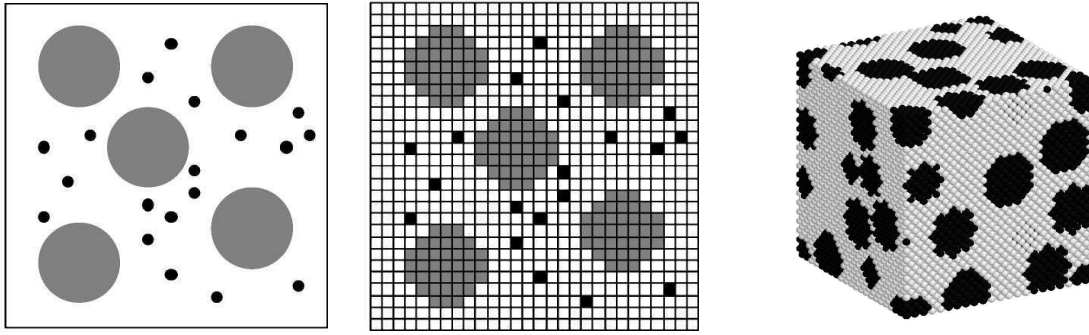


FIG. 1.1 – Opération de « discrétisation », qui fait passer d'un modèle continu à un modèle de type gaz sur réseau. Le solide, ici un xérogel de silice, est représenté par les grandes sphères, le fluide par les petites. Dans la représentation tridimensionnelle, les sites occupés par le solide sont en noir, les autres en blanc. D'après [63].

Mais notre objectif ici est d'étudier l'adsorption dans des aérogels de silice où les corrélations structurelles peuvent s'étendre jusqu'à plusieurs dizaines voire plusieurs centaines de nanomètres. De plus, nous voulons décrire des effets collectifs dans le fluide (en général l'hélium) se produisant à une échelle supérieure à celle des plus grandes cavités présentes dans l'aérogel, voire à l'échelle de l'ensemble d'un échantillon. Afin de prendre en compte l'interconnectivité de l'espace poral, il faut donc que le système étudié contienne un nombre suffisant de cavités, et soit donc d'une taille nettement supérieure à  $\xi_g$ , la longueur de corrélation de l'aérogel (disons, au minimum  $5 \xi_g$ ). Cela impose d'étudier des systèmes dont la taille linéaire  $L$  est de l'ordre de 50 à 500 nm (suivant la concentration de l'aérogel), soit plusieurs centaines de fois la taille d'un atome d'hélium. Supposer que chaque site du réseau représente un seul atome imposerait donc de considérer des réseaux de taille  $L > 500$  (en unité de pas du réseau). Même dans la théorie de champ moyen local que nous utiliserons dans la suite, et a fortiori dans des simulations, un système aussi grand est impraticable sur le plan numérique.

Notre interprétation du « coarse-graining » représenté par le Hamiltonien ci-dessus est donc différente : ce sont les particules du solide qui fixent l'échelle de longueur et non celle du fluide. On verra ainsi qu'un système de taille  $L = 100$  permettra de décrire raisonnablement les phénomènes collectifs à grande échelle dans un aérogel de porosité 87%. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, les particules de silice qui constituent les aérogels étudiés ont une taille de quelques nanomètres. Une cellule élémentaire de notre réseau peut donc contenir des centaines ou des milliers d'atomes d'hélium. Cela implique évidemment que l'on doit considérer le paramètre  $y = w_{sf}/w_{ff}$  comme un paramètre phénoménologique qui ne peut être calculé à partir des interactions microscopiques. Nous verrons qu'il sera choisi de manière à reproduire approximativement la hauteur d'une boucle d'hystérésis mesurée dans un aérogel de porosité 87%. Notons que cette discussion sur la signification du « coarse-graining » n'est pas sans conséquence. Nous pensons que c'est une mauvaise compréhension de l'échelle des longueurs mises en jeu qui font que certains phénomènes collectifs n'ont pas été observés dans certains travaux récents [141] (voir la discussion à ce sujet dans l'article 4 de la partie III).

Il est facile de suggérer des modifications du modèle qui lui donnerait un caractère un peu



plus réaliste. Par exemple, la nature discrète du champ exercé par le solide (qui se révèle à très basse température par des paliers et des variations abruptes dans les isothermes) pourrait être corrigée en prenant en compte une interaction solide-fluide à plus longue portée (de type Lennard-Jones). On pourrait aussi envisager l'ajout d'un petit champ aléatoire tiré à partir d'une distribution continue pour simuler une hétérogénéité énergétique plus microscopique. Mais de telles « améliorations » seraient en fait contraire à l'esprit même du modèle, qui se veut le plus simple possible afin de permettre une étude exhaustive de ses propriétés. L'objectif est de capturer les propriétés génériques des phénomènes d'adsorption dans les matériaux poreux désordonnés, et dans le cas présent dans les aérogels, en négligeant les détails microscopiques sans importance réelle. Signalons comme autre exemple d'application récente du modèle une étude de l'adsorption dans le Vycor [64], la structure du solide étant reconstruite à partir de champs aléatoires gaussiens reproduisant le facteur de structure expérimental. La figure 1.2 montre le type de configuration obtenue. On remarquera que la dimension de la cellule élémentaire du réseau (dans ce cas, un réseau cubique à faces centrées) vaut ici 6 nm et que le nombre total de sites est  $4 \times 32^3$ . C'est, comme il convient, la structure du solide qui impose l'échelle du « coarse-graining ».

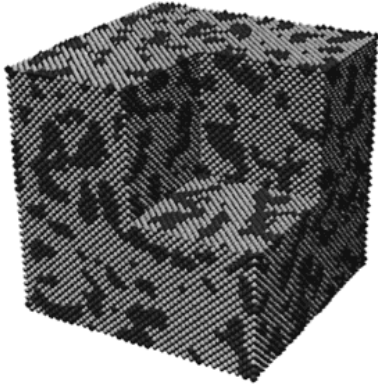


FIG. 1.2 – Représentation « coarse-grained » du Vycor. Les parties sombres représentent l'espace poral. La taille de l'échantillon est de 200 nm environ. D'après [64].

### 1.1.2 Le modèle de spins équivalent

Il est intéressant de faire le lien entre le modèle décrit par le Hamiltonien 1.1 et les modèles usuels de spins désordonnés. Cela nous donne en particulier des indications sur l'existence éventuelle d'une transition de phase d'équilibre. En utilisant le changement de variable habituel  $s_i = 2\tau_i - 1$  et sans tenir compte des termes constants, on obtient le modèle de spins d'Ising suivant [142] :

$$\mathcal{H}' = -\frac{w_{ff}}{4} \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j \eta_i \eta_j - \sum_i \tilde{h}_i s_i \eta_i \quad (1.2)$$

où le champ  $\tilde{h}_i$  est donné par

$$\tilde{h}_i = \frac{\mu + c y w_{ff}}{2} + \frac{w_{ff}}{2} \left( \frac{1}{2} - y \right) \sum_{j/i} \eta_j, \quad (1.3)$$

$c$  désignant la connectivité du réseau, et la somme sur  $j$  se faisant sur tous les proches voisins du site  $i$ . On voit tout de suite que sauf dans le cas  $y = 1/2$ , le Hamiltonien 1.2 n'a pas la symétrie

« up-down » habituelle du modèle d’Ising en champ extérieur nul. En revanche, il est invariant dans la transformation  $s_i \rightarrow -s_i$ ,  $\mu \rightarrow -\mu - cw_{ff}$ ,  $y \rightarrow 1 - y$  (ce qui permet de limiter l’étude du modèle au cas  $y \geq 1/2$ ).

Quand  $y = 1/2$ , le champ  $\tilde{h}_i$  ne dépend plus de  $i$  et l’on reconnaît dans 1.2 le Hamiltonien d’un modèle d’Ising dilué en présence d’un champ magnétique constant. Dans le cas où les variables  $\eta_i$  sont des variables aléatoires indépendantes tirées avec la probabilité  $P(\eta_i) = (1 - p)\delta(\eta_i - 1) + p\delta(\eta_i)$ , c’est un modèle de spins désordonnés dont les propriétés ont été largement étudiées (du moins à l’équilibre et en champ nul [143]). On sait en particulier qu’il existe une transition entre une phase paramagnétique et une phase ferromagnétique dès que la dilution  $p$  est inférieure à  $p_c$ , le seuil de percolation du réseau (la dilution réduit la température critique qui diminue progressivement de  $T_c$ , la température critique du système pur, jusqu’à zéro quand  $p$  varie de 0 à  $p_c$ ). On en déduit que, dans ce cas, le modèle de gaz sur réseau décrit par le Hamiltonien 1.1 a une transition liquide-gaz lorsque la porosité  $\phi = 1 - p$  est supérieure à  $\phi_c = 1 - p_c$  (il s’agit là d’un modèle de solide totalement aléatoire puisque les positions des particules ne sont pas corrélées). Plus généralement, quelle que soit la distribution des particules du solide, la transition se produit au même potentiel chimique que dans le fluide pur, c’est-à-dire à  $\mu = \mu_{sat} = -cw_{ff}/2$ , en raison de la symétrie trou-particule. Ce n’est donc pas une transition capillaire au sens habituel du terme.

Dès que  $y \neq 1/2$ , la physique du système devient beaucoup plus intéressante. En effet, des champs aléatoires viennent s’ajouter à la dilution. Ces champs sont corrélés (sur une distance qui dépend de la distribution  $P(\{\eta_i\})$ ), et peuvent prendre  $c + 1$  valeurs distinctes, selon le nombre  $n_i$  de proches voisins occupés par une particule solide ( $0 \leq n_i \leq c$ ). Le Hamiltonien 1.2 est donc caractérisé par la présence simultanée de champs aléatoires et de dilution, avec un couplage entre les deux ; ceci le distingue du RFIM. De plus, s’il existe une transition liquide-gaz à basse température, comme la moyenne des champs aléatoires est strictement négative lorsque  $y > 1/2$ , celle-ci se produit à un potentiel chimique inférieur à la saturation  $\mu_{sat}$ . Elle a donc cette fois le caractère d’une transition capillaire.

Comme on l’a vu au chapitre I-3, la présence de champs aléatoires n’interdit pas l’existence d’une transition de phase thermodynamique dans un système tridimensionnel pour un désordre faible (argument d’Imry et Ma). Par analogie avec le diagramme de phase du RFIM, on s’attend donc, d’une manière générale, à deux régimes selon les valeurs prises par  $y$  et  $\phi$  : un régime de désordre faible caractérisé par l’existence d’une transition liquide-gaz à basse température (pour  $T < T_c(y, \phi)$ ), et un régime de désordre fort où la transition est supprimée par le désordre. Dans le cas du solide aléatoire, cette transition a été étudiée à la fois par des méthodes analytiques [142] couplant les équations intégrales de la théorie des liquides à la méthode des répliques, et une étude par simulation a été effectuée dans le cas du modèle de xérogel évoqué plus haut [55]. La question de savoir si la classe d’universalité est la même que celle du RFIM habituel n’est pas tranchée, bien qu’on puisse penser que la présence de la dilution et des corrélations entre les valeurs du champ soit non-pertinente au sens du groupe de renormalisation. C’est en tous les cas le résultat que donne l’approche de type Orstein-Zernike proposée dans [134] où les exposants critiques évalués dans différents schémas d’approximation sont toujours identiques à ceux du RFIM. L’étude du Hamiltonien 1.1, qui permet une description plus réaliste du fluide adsorbé que le simple RFIM, semble donc indiquer que c’est bien le RFIM qui est pertinent pour décrire

les propriétés critiques d'équilibre, comme suggéré à l'origine par Brochard et de Gennes [1, 2]. Il faut toutefois mettre à part le cas des aérogels très légers (qui ne seront pas étudiés dans ce travail) dont la microstructure a un caractère fractal très prononcé. On peut s'attendre dans ce cas à ce que la décroissance très lente des corrélations entre les champs aléatoires modifie la classe d'universalité de la transition [144].

### 1.1.3 Théorie de champ moyen local et dynamique de température nulle

Nous avons vu dans le chapitre I-1 que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été largement utilisée pour étudier les fluides confinés dans des pores de géométrie simple (fente ou cylindre) où la densité à un corps  $\rho(\mathbf{r})$  ne dépend en fait que d'une seule variable d'espace. Malheureusement, dès que l'on considère des situations un peu plus réalistes et en particulier des solides désordonnés, où il faut prendre en compte le caractère tridimensionnel de la densité  $\rho(\mathbf{r})$ , la résolution numérique des équations d'Euler-Lagrange devient une tâche impossible<sup>8</sup>. Se placer sur réseau permet de s'affranchir de ces limites.

La fonctionnelle de grand potentiel devient alors une fonction des densités en chaque site du réseau qui, dans le cadre de l'approximation de champ moyen usuelle (équations I-1.8 et I-1.9), s'écrit en général

$$\Omega[\{\rho_i\}] = \frac{1}{\beta} \sum_i [\rho_i \ln \rho_i + (1 - \rho_i) \ln(1 - \rho_i)] - \sum_{ij} \rho_i \rho_j w_{ij} - \sum_i \rho_i (\mu - V_i^{ext}) \quad (1.4)$$

où  $\beta = 1/(k_B T)$ ,  $V_i^{ext}$  est le champ extérieur au site  $i$ ,  $\rho_i = \langle \tau_i \rangle$  est la moyenne thermique de la densité au site  $i$  et  $w_{ij}$  est la constante de couple entre deux particules. Le premier terme correspond à l'entropie du gaz sur réseau, le second à l'énergie interne dans laquelle on a négligé les fluctuations de densité au delà du terme linéaire (c'est-à-dire  $\tau_i \tau_j \simeq -\rho_i \rho_j + \rho_i \tau_j + \rho_j \tau_i$ ). C'est ce type de DFT qui a été utilisé par exemple dans les études de l'adsorption sur les surfaces planes [138–140]. Traduit en langage de spins d'Ising, c'est ce qu'on appelle l'approximation de champ moyen local (pour la distinguer de l'approximation de champ moyen « global » dans laquelle  $\Omega$  ne dépend que de  $\rho$ , la moyenne spatiale de la densité). C'est le nom que nous lui donnerons dans la suite (dans le cadre des verres de spins, et en particulier du modèle de Sherrington-Kirkpatrick, on l'appelle parfois l'approximation TAP « naïve » [145] pour signaler que l'on a négligé dans la fonctionnelle TAP de Thouless, Anderson et Palmer [146] le terme de réaction d'Onsager). Pour notre modèle de gaz sur réseau décrit par le Hamiltonien 1.1, le grand potentiel prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} \Omega[\{\rho_i\}; \{\eta_i\}] &= \frac{1}{\beta} \sum_i [\rho_i \ln \rho_i + (\eta_i - \rho_i) \ln(\eta_i - \rho_i)] - w_{ff} \sum_{\langle ij \rangle} \rho_i \rho_j \\ &\quad - w_{sf} \sum_{\langle ij \rangle} [\rho_i (1 - \eta_j) + \rho_j (1 - \eta_i)] - \mu \sum_i \rho_i \end{aligned} \quad (1.5)$$

où  $\rho_i = \langle \tau_i \eta_i \rangle$ . Remarquons que  $\Omega$  dépend de la réalisation particulière des variables gelées  $\eta_i$  et que donc, si l'on étudie un ensemble représentatif de toutes ces réalisations, les fluctuations dues au désordre seront parfaitement prises en compte.

<sup>8</sup>À notre connaissance, le système le plus complexe étudié à ce jour est composé d'une dizaine de cylindres de longueur infinie disposés aléatoirement [42, 43]. En raison de la symétrie du problème, il ne s'agit là que d'un calcul bidimensionnel.

L'équation d'Euler-Lagrange associée,  $\delta\Omega/\delta\rho(\mathbf{r}) = 0$ , se traduit par un système non-linéaire de  $N$  équations couplées :

$$\rho_i = \frac{\eta_i}{1 + \exp(-\beta v_i)} \quad \text{avec} \quad v_i = \mu + w_{ff} \sum_{j/i} (\rho_j + y(1 - \eta_j)) \quad (1.6)$$

la somme sur  $j$  portant sur les proches voisins de  $i$ .

Comme dans le cas des équations TAP [146] (ou des équations TAP « naïves » [145]), le système d'équations 1.6 possède en général un grand nombre de solutions à basse température. Celles-ci correspondent à des maxima, des points-selles ou des minima du grand potentiel  $\Omega[\{\rho_i\}; \{\eta_i\}]$ . Le grand potentiel associé à la solution  $\{\rho_i^\alpha\}$  (obtenu en remplaçant la solution de 1.6 dans 1.5) est donné par :

$$\Omega[\{\rho_i^\alpha\}; \{\eta_i\}] = \frac{1}{\beta} \sum_i \eta_i \ln \left( 1 - \frac{\rho_i^\alpha}{\eta_i} \right) + w_{ff} \sum_{\langle ij \rangle} \rho_i^\alpha \rho_j^\alpha \quad (1.7)$$

La fonctionnelle donnée par l'équation 1.5 définit donc un paysage de grand potentiel et il nous faut préciser quelle va être la dynamique du système sur ce paysage. Compte tenu des échelles de temps mises en jeu dans les expériences d'adsorption, échelles de temps que nous discuterons un peu plus loin, nous utiliserons dans toute notre étude une dynamique de type « température nulle » dans laquelle on néglige tous les processus thermiquement activés qui permettraient au système de passer les barrières de grand potentiel. Le système réside dans un minimum local de  $\Omega$  tant que celui-ci demeure un minimum et sinon, il saute « instantanément » dans un minimum voisin (la dynamique de ce « saut » n'est pas prise en compte). Chaque minimum local du paysage de grand potentiel constitue donc un état métastable de durée infinie et le système n'évolue que lorsque varient les paramètres extérieurs  $(\mu, T)$  et que change le paysage. Le minimum où réside le système se déforme ou bien disparaît. Nous verrons plus loin comment ceci donne lieu à des avalanches, comparables à celles qui existent dans le RFIM à température nulle.

En pratique, cette dynamique est mise en œuvre grâce à la résolution itérative des équations d'Euler-Lagrange 1.6 en suivant les solutions associées à la variation du potentiel chimique. Pour une réalisation donnée de l'aérogel, les isothermes d'adsorption ou de désorption (c'est-à-dire les courbes  $\rho = (1/N) \sum_i \rho_i(\mu)$ ) sont obtenues en augmentant ou diminuant le potentiel chimique par petits incréments  $\delta\mu$ . La solution obtenue au potentiel chimique  $\mu$  est prise comme configuration initiale pour la résolution au potentiel  $\mu \pm \delta\mu$ . Les isothermes sont ensuite moyennées sur un certain nombre de réalisations de l'aérogel. Une propriété cruciale de cette résolution itérative est qu'elle ne converge que vers les minima du grand potentiel, comme montré en annexe.

Cette dynamique de température nulle est valable seulement pour une échelle de temps intermédiaire : un temps assez long pour que le système se stabilise dans l'état métastable le plus proche après une déformation du grand potentiel mais beaucoup trop court pour que les fluctuations thermiques permettent le passage des barrières. On espère donc qu'elle puisse reproduire au moins qualitativement les résultats expérimentaux pour lesquels les fluctuations thermiques semblent jouer un rôle négligeable.

Cette théorie de champ moyen local, combinée à une dynamique de température nulle, a été déjà utilisée dans plusieurs études de systèmes de spins désordonnés tels que le RFIM, les

antiferromagnétiques dilués en champ, et les verres de spins (voir par exemple [147–151]). Un avantage majeur de cette approche est qu'elle permet d'étudier non seulement les propriétés d'équilibre mais aussi les propriétés hors d'équilibre dont la manifestation première est l'hystérésis. Au contraire, les études fondées sur la méthode des répliques et la théorie des équations intégrales évoquées à la fin du chapitre I-1 ne donnent accès qu'au comportement d'équilibre (la fonction de partition du système est calculée à partir de la distribution de Gibbs et la moyenne sur le désordre est effectuée dès le départ en utilisant les répliques).

## 1.2 Discussion

Au cours de ces dernières années, les études théoriques et les simulations numériques menées au sein du laboratoire et par P. Monson et coll. à Amherst ont montré que l'utilisation conjointe du modèle de gaz sur réseau et de la théorie de champ moyen local permet de replacer dans un cadre unique et clairement défini l'essentiel des observations expérimentales sur les fluides adsorbés dans les solides mésoporeux désordonnés. Nous aurons l'occasion dans la suite de revenir largement sur les principaux concepts issus de ces travaux. La plupart de ces études ont utilisé le modèle du solide aléatoire [65–68] qui est bien sûr une représentation extrêmement simplifiée d'un solide réel (voir néanmoins [64, 152] pour une modélisation plus réaliste du Vycor). Il est d'autant plus remarquable que les résultats obtenus, pour la forme des boucles d'hystérésis, leur évolution en température, et la forme des courbes de balayage, soient aussi proches qualitativement des résultats expérimentaux. Nous avons déjà noté que les approches précédentes fondées sur le modèle des pores indépendants ou sur des règles dynamiques d'évolution dans des réseaux de pores étaient, de ce point de vue, loin d'être satisfaisantes. Cela montre que la prise en compte explicite du désordre géométrique et énergétique imposé par le solide, désordre responsable de la complexité du paysage de grand potentiel, est bien l'ingrédient essentiel qui permet de comprendre la physique de ces systèmes. Les travaux présentés dans la troisième partie de cette thèse montreront que cette approche permet également de décrire et de comprendre les résultats expérimentaux obtenus dans les aérogels de silice, en particulier avec l'hélium 4. Au préalable, et compte tenu de leur importance, il nous semble intéressant de discuter de manière plus approfondie certains aspects de la théorie. C'est pourquoi nous revenons maintenant sur la notion de paysage complexe, décrivons le phénomène d'avalanche à l'origine de l'hystérésis, et discutons les conditions de validité de la théorie de champ moyen pour décrire à la fois le comportement critique d'équilibre et les propriétés d'hystérésis.

### 1.2.1 Paysage complexe et avalanches

Le paysage de grand potentiel est un terme imagé pour décrire l'hypersurface définie par  $\Omega[\{\rho_i\}; T, \mu]$ , où les densités  $\{\rho_i\}$  sont les variables  $T$  et  $\mu$  des paramètres de contrôle (nous supposons que la distribution  $\{\eta_i\}$  et le paramètre  $y$  qui caractérisent respectivement la microstructure du solide et l'interaction solide-fluide sont fixés<sup>9</sup>). La première chose à remarquer est que la visualisation d'un tel paysage est problématique, car la dimension de l'espace des variables

<sup>9</sup>Bien entendu,  $y$  change si l'on adsorbe des gaz différents et le paysage est alors modifié (voir [67] pour une étude de l'influence de  $y$  dans le modèle du solide aléatoire).

$N$  est grande ( $10^4 - 10^6$ ), et tend vers l'infini dans la limite thermodynamique. Dans la suite, l'ensemble des variables  $\{\rho_i\}$  sera représenté par un seul axe, qui correspond plutôt à une coupe du paysage selon une direction particulière. Il est bon de garder à l'esprit qu'une telle simplification est le plus souvent trompeuse. Donnons un seul exemple. À chaque minimum du paysage peut être associé un bassin d'attraction, et une frontière qui le délimite. Pour un paysage à une dimension, le voisinage de la frontière n'occupe qu'un volume négligeable par rapport au volume total du bassin d'attraction. Ce n'est pas le cas dans un espace de grande dimension : la plus grande partie du volume du bassin d'attraction, comme pour tout objet de dimension  $N$ , se trouve au voisinage de sa frontière (à une distance qui diminue comme  $1/N$ ). Autrement dit, un point choisi au hasard dans l'espace des phases (variables) appartient presque toujours au voisinage d'une frontière, contrairement au cas des paysages en petites dimensions. Si la notion de paysage paraît difficile à se représenter, nous allons voir qu'elle est cependant utile.

L'allure du paysage change considérablement avec la valeur des paramètres  $T$  et  $\mu$ . Plaçons-nous d'abord à basse température (à une température  $T$  plus petite que  $T_h$ , la température à laquelle disparaît l'hystérésis) et examinons l'influence de  $\mu$ . Pour des valeurs extrêmes du potentiel chimique ( $\mu \ll \mu_{sat}$  ou  $\mu \approx \mu_{sat}$ ), le paysage est « simple », c'est-à-dire qu'il ne possède qu'un minimum. En revanche, dans le domaine de potentiel chimique correspondant à la boucle d'hystérésis, le paysage est complexe, avec un grand nombre de minima. Comment la variation en potentiel chimique modifie-t-elle si profondément le paysage ? En fait, comme  $\Omega[\{\rho_i\}; \mu] = F[\{\rho_i\}] - \mu \sum_i \rho_i$  (où  $F$  est l'énergie libre de Helmholtz du système), le changement de potentiel chimique correspond à une « inclinaison » du paysage défini par  $F$ , selon chaque direction  $\rho_i$ . Lors de cette transformation, certains minima subsistent, subissant seulement une déformation, d'autres disparaissent tandis que de nouveaux minima apparaissent. Pour des valeurs extrêmes du potentiel chimique, il est clair que le nombre de minima diminue. Ainsi, on peut comprendre qu'en dehors d'un certain domaine en potentiel chimique, qui correspond en fait à l'ouverture et à la fermeture de la boucle d'hystérésis, le paysage de grand potentiel soit « simple ».

L'effet de la température sur l'allure du paysage n'est pas facilement décrit à partir de l'équation 1.5. Cependant, on sait que pour des températures supérieures à  $T_c$ , la température critique du fluide pur, le paysage est « simple » quelque soit le potentiel chimique. Les études théoriques et expérimentales menées sur le RFIM [153] ou les antiferromagnétiques dilués [154] nous disent que l'irréversibilité apparaît en fait à une température inférieure à  $T_c$  (mais supérieure à la véritable température critique du système désordonné). Ces observations fournissent une autre interprétation du diagramme d'hystérésis. Un tel diagramme repère à chaque température les densités du fluide entre lesquelles le paysage de grand potentiel est complexe, et sépare donc le plan  $\rho - T$  en deux domaines où le paysage est soit complexe, soit simple. Au risque de se répéter, rappelons que cette division est sans rapport avec le diagramme de phase d'équilibre, qui dépend lui des propriétés du minimum absolu du paysage. Précisons enfin que jusqu'à présent, nous avons qualifié un paysage de complexe lorsqu'il possédait un « grand nombre » de minima locaux. En fait, on s'attend à ce que ce nombre augmente de manière exponentielle avec le nombre de variables microscopiques (ici les  $\rho_i$ ). Nous reviendrons sur cette question dans la dernière partie de ce travail, mais dans le cadre spécifique du RFIM à température nulle.

Voyons maintenant comment le système évolue lorsque le potentiel chimique varie, comme dans une expérience d'adsorption. Au potentiel chimique  $\mu'$ , le système se trouve dans un état

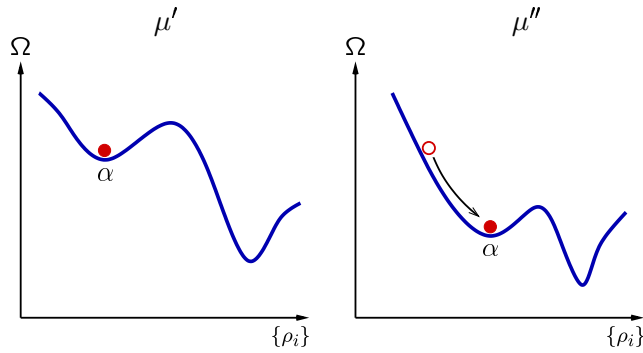


FIG. 1.3 – Illustration de la dynamique de température nulle. Au potentiel chimique  $\mu'$ , le système est bloqué dans un minimum noté  $\alpha$ . Au potentiel chimique  $\mu''$ , le paysage s'est déformé mais le système reste dans le minimum  $\alpha$ . L'évolution est ici réversible.

métastable (voir figure 1.3). À un potentiel légèrement supérieur  $\mu''$ , le paysage a changé, et la configuration initiale ne correspond plus à une solution de l'équation d'Euler-Lagrange, c'est-à-dire à un point stationnaire de la fonctionnelle. Au cours de la résolution itérative, le système « retombe » dans le minimum le plus proche. On peut dire que les minima occupés par le système aux potentiel  $\mu'$  et  $\mu''$  sont les mêmes (notés  $\alpha$ ) car on peut passer de l'un à l'autre par une déformation continue du paysage avec le potentiel chimique.

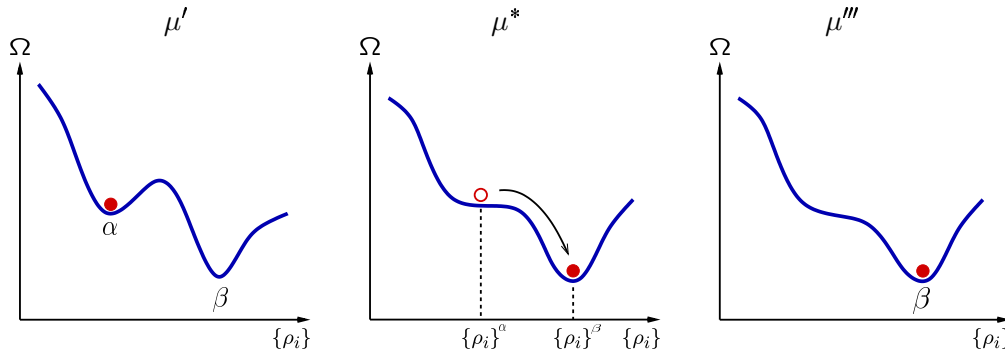


FIG. 1.4 – Illustration de la dynamique de température nulle. Le minimum  $\alpha$  dans lequel se trouvait le système au potentiel chimique  $\mu'$  disparaît au potentiel  $\mu^*$ . Le système « tombe » dans un nouveau minimum  $\beta$ . Au cours de cette « avalanche », qui est un événement irréversible, les densités  $\{\rho_i\}$  varient de manière discontinue.

Cependant, au potentiel  $\mu^*$ , le minimum  $\alpha$  disparaît, c'est-à-dire qu'il se transforme en un point stationnaire possédant au moins une direction marginale (une valeur propre nulle dans le Hessien  $\partial^2\Omega/\partial\rho_i\partial\rho_j$ ). La résolution itérative fait alors « rouler » le système dans le premier minimum trouvé dans la direction marginale (figure 1.4). Contrairement au cas précédent où le système demeurant dans le même minimum, les densités  $\{\rho_i\}$  variaient continûment avec  $\mu$ , l'évolution est ici discontinue, avec un saut aussi bien dans le grand potentiel que dans les densités (au moins une fraction d'entre elles). La discontinuité est visible en particulier dans la courbe d'adsorption, qui présente un saut au potentiel  $\mu^*$ . Un tel événement est appelé « avalanche ». Pour  $\mu^* < \mu < \mu'''$ , le système demeure dans le second minimum (noté  $\beta$ ). Supposons maintenant

que le potentiel chimique ait diminué de  $\mu'''$  à  $\mu'$ . Le système ne retombe pas dans l'état  $\alpha$  au potentiel  $\mu^*$ , mais demeure dans l'état  $\beta$  jusqu'au moment où celui-ci disparaît. Une nouvelle avalanche amène alors le système dans un état métastable  $\gamma$ . Remarquons que contrairement à ce que suggère un schéma unidimensionnel, l'état  $\gamma$  est a priori différent de l'état  $\alpha$ . S'il existe une avalanche qui fait passer le système de  $\alpha$  à  $\beta$ , rien n'assure en revanche qu'une avalanche effectuée le processus inverse, ne serait-ce que parce qu'au potentiel où l'état  $\beta$  perd sa stabilité, l'état  $\alpha$  peut très bien avoir déjà disparu. La conclusion essentielle est que l'hystérésis découle du phénomène d'avalanche. Un paysage complexe donne lieu à des isothermes irrégulières et discontinues à l'échelle microscopique, en raison des avalanches ; un paysage simple (quelque soit  $\mu$ ) assure une isotherme continue et réversible<sup>10</sup>. Il est essentiel de remarquer que l'hystérésis n'est pas due seulement à la complexité du paysage, mais aussi au fait que le système évolue selon une dynamique de température nulle.

Les avalanches que nous venons de définir sont l'analogie à température finie des avalanches observées dans le RFIM à température nulle, que nous avons décrites au chapitre I-3. Dans les deux cas, le paysage (d'énergie libre ou de grand potentiel) se déforme sous l'effet d'un paramètre extérieur (le champ magnétique  $H$  ou le potentiel chimique  $\mu$ ), et le système évolue selon la même dynamique : il ne quitte un état métastable que lorsque ce dernier disparaît.

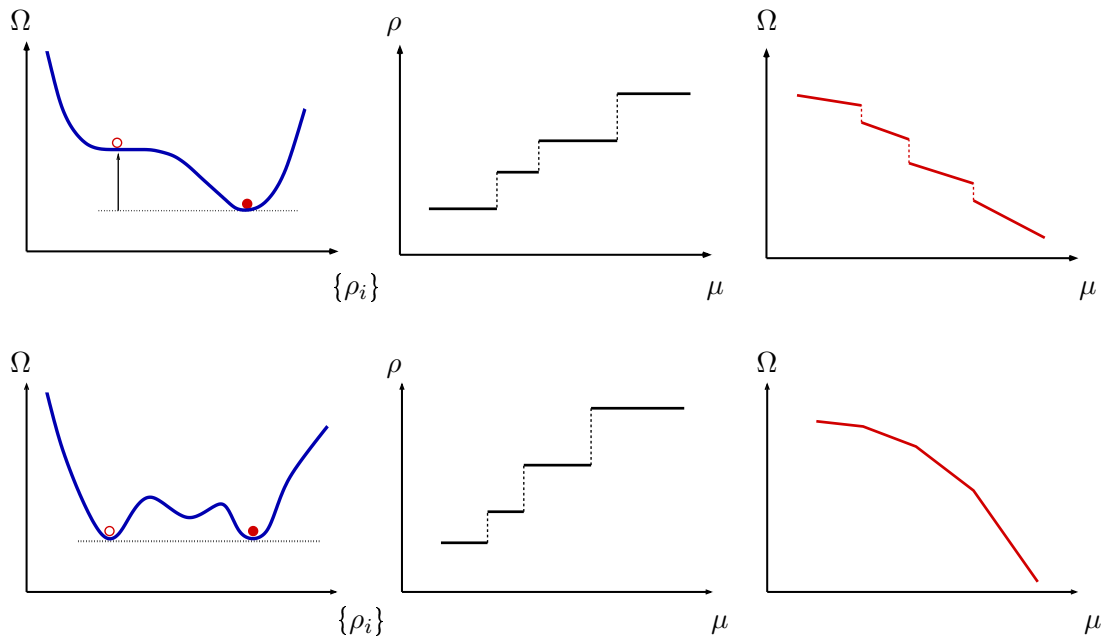


FIG. 1.5 – Comparaison entre une évolution par avalanche (en haut) et une évolution à l'équilibre (en bas). Dans le premier cas, chaque avalanche produit une discontinuité dans l'isotherme  $\rho(\mu)$  et dans le grand potentiel  $\Omega(\mu)$ . Dans le second cas, la courbe  $\rho(\mu)$  est aussi discontinue à l'échelle microscopique mais la courbe  $\Omega(\mu)$  est continue car le passage d'un état à un autre a lieu lorsque les grands potentiels sont égaux.

<sup>10</sup>Le caractère discontinu des isothermes à l'échelle microscopique n'est pas forcément visible dans la limite thermodynamique (ou lorsqu'on effectue une moyenne sur un grand nombre de réalisations) : comme dans le cas du RFIM, c'est seulement lorsqu'une avalanche concerne une fraction finie du système (avalanche dite « macroscopique ») qu'elle se traduira par un saut dans les isothermes quand  $N \rightarrow \infty$ .



La figure 1.5 souligne les différences entre l'évolution à l'équilibre en fonction de  $\mu$  et l'évolution hors d'équilibre associée aux avalanches. Dans les deux cas les densités  $\{\rho_i\}$  changent de manière discontinue (au moins à l'échelle microscopique), ce qui se traduit par un saut dans l'isotherme. Cependant, l'avalanche est par définition associée à une diminution du grand potentiel, et la fonction  $\Omega(\mu)$  est marquée par une discontinuité à chaque avalanche. À l'équilibre, le système ne passe d'un minimum à l'autre qu'au moment où les grands potentiels sont égaux, et la courbe  $\Omega(\mu)$  est continue bien que présentant un point anguleux à chaque saut d'un minimum à l'autre. La figure 1.5 permet de comprendre pourquoi l'équation de Gibbs  $\rho = -(1/N)\partial\Omega/\partial\mu$ , respectée le long de l'isotherme d'équilibre, est violée le long des isothermes d'adsorption ou des courbes de balayage (même dans le cas où toutes les avalanches le long de l'isotherme sont microscopiques). Il en est de même de toutes les relations de Maxwell reliant entre elles les dérivées de  $\Omega$  par rapport à  $\mu$  ou  $T$  [149]. C'est pourquoi on peut dire que la violation de ces équations représente une violation de la « cohérence thermodynamique ». C'est une conséquence importante de la présence du désordre car elle interdit de calculer  $\Omega$  par intégration de  $\rho(\mu)$ . Cette méthode d'intégration thermodynamique est très utilisée dans les simulations numériques pour déterminer le diagramme de phase d'équilibre des fluides adsorbés [11]. Dans la suite, nous nous servirons de cette propriété pour vérifier que l'isotherme déterminée en recherchant le minimum absolu parmi tous les états métastables calculés est une bonne approximation de l'isotherme d'équilibre (ce n'est qu'une approximation car nous ne calculerons qu'un nombre limité de ces états le long des courbes de balayage. La détermination de *tous* les états métastables est évidemment une tâche impossible dès que  $N$  est grand puisque leur nombre varie exponentiellement avec  $N$ ). Remarquons toutefois que la propriété de cohérence thermodynamique peut être vérifiée pour une infinité de chemins (ou d'histoires en  $\mu$ ) et n'est donc pas strictement caractéristique de l'équilibre. Il suffit en effet que l'évolution du système ne suive que des points stationnaires de la fonctionnelle, en passant d'un point à un autre lorsque leurs grands potentiels sont égaux (la nature du point stationnaire - minimum, point-selle ou maximum - n'intervient pas). Certaines méthodes numériques [42, 43, 155, 156] permettent ainsi de « suivre » les solutions au delà d'une spinodale locale (où une valeur propre du Hessien s'annule). Dans ce cas, la cohérence est parfaitement respectée mais la courbe complexe obtenue n'est pas accessible expérimentalement dans son intégralité (puisqu'elle contient des états instables).

## 1.2.2 Validité de l'approximation de champ moyen local

### Comportement critique

On a l'habitude de considérer que les propriétés critiques universelles (exposants, lois d'échelle) d'un système de particules ou de spins ne peuvent être obtenues exactement par une théorie de champ moyen. C'est en effet le cas pour les systèmes purs et les systèmes désordonnés dans lesquels l'effet des fluctuations thermiques à grande échelle jouent un rôle essentiel dès que l'on s'approche de la criticalité. Il n'en est pas de même en présence de champs aléatoires.

Pour le RFIM à l'équilibre, on sait en effet par des arguments du groupe de renormalisation (voir par exemple [157]) que le comportement critique est dominé par les fluctuations dues au désordre, celles-ci divergeant beaucoup plus fortement que les fluctuations thermiques (ceci se traduit par l'existence d'un point fixe à température nulle). En conséquence, on s'attend à re-

trouver à température finie les mêmes exposants qu'à température nulle (quand on s'approche du désordre critique), et le fait de négliger les fluctuations thermiques comme dans la théorie de champ moyen local n'empêche pas de décrire correctement les aspects universels du comportement critique (la valeur des quantités non-universelles comme la température de transition est en revanche affectée).

L'étude des fluides adsorbés au voisinage de la criticalité (à l'équilibre) n'est pas l'objet de notre travail (nous avons d'ailleurs remarqué dans le chapitre I-2 qu'il était fort improbable que le régime critique d'équilibre soit accessible expérimentalement). À la lumière de ce qui a été fait pour le RFIM dans le cadre de la théorie de champ moyen local [158], il est probable que cette étude nécessiterait un calcul plus exhaustif des états métastables. On s'attend en effet à ce qu'un certain nombre de solutions des équations d'Euler-Lagrange se mettent à contribuer aux propriétés thermodynamiques au voisinage de la criticalité : en d'autres termes, l'écart entre leurs énergies libres (plus précisément les  $\Omega^\alpha$ ) est d'ordre 1 et non plus d'ordre  $N$ . C'est ce phénomène qui est vraisemblablement responsable de l'échec de la méthode perturbative prévoyant la réduction dimensionnelle. Il faut alors, comme suggéré dans [158] réorganiser la théorie de champ moyen en sommant sur toutes ces solutions, pondérées par leur poids de Boltzmann, c'est-à-dire calculer  $\Omega = -(1/\beta) \ln(\sum_\alpha e^{-\beta\Omega^\alpha})$  (pour les verres de spins et le modèle de Sherrington-Kirkpatrick, cette méthode du « champ moyen pondéré » permet de faire le lien entre les équations TAP et la méthode des répliques [159]). Dans nos études, nous sommes toujours en dehors du régime critique, et nous avons seulement vérifié que les résultats obtenus (c'est-à-dire les isothermes d'équilibre) étaient essentiellement les mêmes en ne prenant en compte que la solution ayant le grand potentiel le plus bas ou en sommant sur toutes les solutions calculées.

Le cas des transitions hors d'équilibre (à l'adsorption et à la désorption) est plus important pour la suite et on peut s'attendre là aussi à ce que les fluctuations dues au désordre jouent le rôle essentiel. Nous pensons donc que les propriétés universelles du comportement critique prédites par notre approche sont indépendantes de la température<sup>11</sup>. Mais il s'agit toutefois d'une approximation dans la mesure où il ne peut y avoir de réelles transitions de phase hors d'équilibre à température finie à cause des processus activés. Ce n'est que sur une certaine échelle de temps (qui peut être très longue en pratique) que « tout se passe comme si » l'on observait une véritable transition<sup>12</sup>. C'est cette question cruciale des échelles de temps que nous discutons maintenant.

## Hystérésis et métastabilité

Comme nous l'avons déjà indiqué, la description théorique que nous utilisons est valable seulement sur une échelle de temps intermédiaire, assez longue pour atteindre l'état métastable le plus proche mais trop courte pour franchir les barrières et atteindre l'équilibre. Tout laisse à

<sup>11</sup>De ce point de vue, une comparaison entre les prédictions de la théorie de champ moyen local pour le RFIM à température finie et les résultats obtenus à température nulle aussi bien pour la transition d'avalanche que pour la transition de décrochage serait intéressante.

<sup>12</sup>C'est aussi le cas pour les transitions de phase dans les matériaux magnétiques et les transitions structurales observées dans les solides martensitiques. En toute rigueur, ces transitions ne sont jamais strictement « athermiques » [160].

penser que c'est bien cette échelle de temps intermédiaire qui est adaptée à la description des phénomènes d'adsorption. On peut en effet distinguer dans les expériences trois temps caractéristiques associés à un changement du potentiel chimique ou de la pression. Le premier est le temps de retour à l'équilibre thermodynamique  $\tau_{eq}$ , au delà duquel les isothermes deviendraient réversibles. Le deuxième est le temps  $\tau_{met}$  nécessaire pour atteindre un état de « quasi-équilibre » (c'est-à-dire un nouvel état métastable), au delà duquel les propriétés du système, notamment la densité du fluide adsorbé, atteignent un plateau. Le dernier est le temps  $\tau_{obs}$  associé à la variation des paramètres extérieurs imposée par l'expérimentateur. Dans toutes les expériences qui nous intéressent (effectuées à une température inférieure à la température d'hystérésis  $T_h$ ),  $\tau_{eq}$  est si grand qu'il ne peut être mesuré : on a donc  $\tau_{eq} \gg \tau_{obs}$ . De plus, toutes les boucles d'hystérésis évoquées dans ce travail sont obtenues dans la limite quasi-statique, dite encore « adiabatique » ( $\tau_{met} \ll \tau_{obs}$ ), c'est-à-dire qu'après toute variation de potentiel chimique, le système dispose d'un temps suffisant pour que ses propriétés se stabilisent. Cette condition est assez facile à respecter dans les expériences d'adsorption usuelles où il suffit d'attendre quelques minutes [161]. Nous avons vu dans le chapitre I-2 que  $\tau_{met}$  peut en revanche atteindre plusieurs heures dans les aérogels, notamment aux hautes porosités. Dans ce cas, la patience de l'expérimentateur est mise à rude épreuve afin d'assurer la fin de la relaxation vers un état quasi-stationnaire avant tout nouveau changement en potentiel chimique (il faut par ailleurs que la température de l'échantillon reste constante). Ainsi, de manière générale, les expériences d'adsorption vérifient les conditions

$$\tau_{met} \ll \tau_{obs} \ll \tau_{eq} \quad (1.8)$$

Cette séparation des échelles de temps est la justification principale à l'utilisation d'une approximation de champ moyen et à la dynamique utilisée. Les fluctuations thermiques sont insuffisantes pour faire disparaître l'hystérésis et les isothermes sont parfaitement reproductibles expérimentalement : cela indique que l'essentiel de la phénoménologie peut être reproduite en négligeant l'effet de ces fluctuations. Les états de quasi-équilibre, qui peuvent être très nombreux à l'intérieur des boucles d'hystérésis comme le montrent les courbes de balayage, peuvent être alors traités comme des états métastables à durée de vie infinie. Les fluctuations thermiques ont certainement une influence sur la valeur quantitative des grandeurs non-universelles comme la température d'hystérésis  $T_h$  ou la largeur des boucles, mais on peut penser qu'aux échelles de temps considérées, elles ne modifient ni la nature ni les propriétés générales des processus impliqués dans l'adsorption ou la désorption [125, 152]. Par ailleurs, notre description théorique respecte la condition d'évolution quasi-statique puisque l'on garde  $\mu$  constant au cours de la résolution itérative des équations d'Euler-Lagrange tant que la solution n'est pas atteinte.

Dans le cadre d'un modèle où prédominent les effets du désordre décrits en termes de champs aléatoires, la présence de métastabilité et d'hystérésis n'est pas une surprise. L'exemple du RFIM nous apprend que les champs aléatoires piègent les interfaces entre domaines (ici liquides et gazeux) et ralentit considérablement la dynamique de relaxation vers l'équilibre. En effet, dans une région corrélée sur une distance  $\xi$ , la hauteur  $B$  des barrières d'énergie à franchir varie comme  $\xi^\psi$ , où  $\psi$  est de l'ordre de l'unité [99, 162]. Le temps typique pour franchir une barrière étant proportionnel au facteur d'Arrhenius  $\exp(B/k_B T)$ , le temps de relaxation à l'échelle  $\xi$  varie donc comme  $\tau(\xi) \sim \exp(\xi^\psi/k_B T)$ <sup>13</sup>. C'est cette croissance exponentielle des temps de relaxation

<sup>13</sup>Inversement, au bout d'un temps  $t$ , la longueur de corrélation croît comme  $(\ln t)^{1/\psi}$ . Ainsi, une étude récente

qui justifie l'utilisation de la théorie de champ moyen sur l'échelle de temps expérimentale. Remarquons néanmoins que la présence de désordre n'est pas une condition sine qua non à l'apparition de temps de relaxation très longs. Un calcul de la barrière de nucléation associée à la condensation capillaire dans un pore unique montre ainsi que celle-ci diverge lorsqu'on s'approche de la transition [164]. Le gaz reste donc métastable sur des temps extrêmement longs. Ceci explique sans doute les observations expérimentales dans les solides de très faible porosité et les matériaux ordonnés.

La validité de la théorie de champ moyen local et la prédominance des phénomènes de métastabilité dans les solides désordonnés sont aussi confirmées par des études de simulation. En particulier, une étude très complète du modèle de gaz sur réseau appliqué au Vycor [152] montre que la forme des boucles d'hystérésis et leur évolution avec  $T$  et  $y$  prédites par la théorie sont très similaires à celles obtenues dans une simulation Monte Carlo<sup>14</sup>. Les simulations montrent par ailleurs que la relaxation vers l'équilibre se ralentit considérablement quand on s'éloigne du cas  $y = 1/2$  où il n'y a pas de champs aléatoires : ni l'algorithme usuel de Métropolis ni l'algorithme de cluster de Wolff [165] ne permettent d'équilibrer le système et il devient nécessaire de recourir à des algorithmes plus sophistiqués. Pour  $y = 0.7$  et  $T/T_c = 0.5$  (un cas pour lequel l'utilisation de l'algorithme de Wolff est encore possible), les simulations mettent en évidence le régime d'activation thermique, qui autorise le franchissement des barrières d'énergie. L'étude des fluctuations de densité à l'équilibre montrent que le système reste bloqué dans le même état pendant un temps assez long, et ne transite que rarement vers d'autres états voisins. Le temps de relaxation associé devient très grand dès que l'on entre dans la région d'hystérésis, comme observé expérimentalement.

Une autre question importante est discutée dans [152], celle de l'influence du transfert de masse. En effet, si le Hamiltonien du gaz sur réseau peut s'exprimer sous la forme d'un modèle d'Ising modifié, les comportements dynamiques d'un fluide et d'un système magnétique ne sont pas pour autant identiques. En particulier, il suffit de retourner les spins pour modifier localement l'aimantation. En revanche, pour augmenter localement la densité de fluide, un apport de particules est nécessaire et ce transport de matière n'a pas d'équivalent dans le système magnétique. Dans un fluide réel, le transport de masse a lieu à partir de la surface externe du solide et s'effectue par diffusion, ce qui n'est pas pris en compte dans les calculs théoriques ou les simulations effectuées dans l'ensemble grand canonique où les particules sont créées ou annihilées instantanément quelle que soit leur position à l'intérieur du solide. Sur réseau, la contrainte de conservation de la masse peut être respectée en utilisant une dynamique de Kawasaki au lieu de la dynamique de Glauber usuelle<sup>15</sup>. L'étude menée dans [152] montre que cette contrainte a pour effet de ralentir encore plus les temps de relaxation : lorsque le paramètre de contrôle extérieur est changé, il y a d'abord un rapide régime limité par la diffusion, suivi d'un « quasi-équilibre » qui demeure inchangé sur une échelle de temps supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle

---

par diffusion de neutrons aux petits angles de CO<sub>2</sub> dans un aérogel à 96% [163] montre que la longueur de corrélation associée aux fluctuations de densité au voisinage du point critique liquide-gaz ne dépasse guère la longueur de corrélation de l'aérogel.

<sup>14</sup>Les boucles sont en revanche trop proches de  $\mu_{sat}$  : les fluctuations thermiques jouent quand même un rôle quantitatif.

<sup>15</sup>Dans la dynamique de Kawasaki [166], on choisit au hasard un site de fluide où  $\tau_i = 1$  et on tente un échange avec un site de fluide voisin où  $\tau_i = 0$  en utilisant le critère de Métropolis.

du régime diffusif. C'est précisément ce qui est observé expérimentalement.

Il n'est par ailleurs pas évident que les états métastables visités par le système soient les mêmes dans un calcul grand canonique et dans un calcul prenant en compte le processus réel de transport de masse. Il semble pourtant que tel est le cas si l'on en croit l'étude d'un modèle moléculaire de xérogel (voir figure I-1.8) faite à la fois par simulation Monte Carlo grand canonique et dynamique moléculaire [167], le solide étant en contact physique avec un réservoir de gaz. La relaxation vers les états de quasi-équilibre est plus lente dans la dynamique moléculaire, mais les isothermes obtenues dans les deux situations sont remarquablement identiques. Il semble en fait que dans le Monte Carlo grand canonique, la création de particules durant l'adsorption s'effectue essentiellement dans les régions de faible densité et en particulier à l'interface entre la phase gazeuse et les domaines déjà condensés (les autres tentatives d'insertion de particules ont une probabilité d'acceptation beaucoup plus faible). La destruction de particules durant la désorption a aussi lieu dans ces mêmes régions. Les états métastables visités (et donc les isothermes) sont donc très similaires à ceux obtenus par la dynamique moléculaire. Un tel calcul mériterait certainement d'être répété pour d'autres systèmes et sur des échelles de temps plus longues. Mais c'est une indication importante que la métastabilité décrite dans une approche négligeant le transport de masse a bien un sens physique.

## Annexe : Résolution itérative des équations d'Euler-Lagrange

Pour mettre en œuvre la dynamique de température nulle, nous avons résolu les équations d'Euler-Lagrange en utilisant une méthode d'itération. À partir des densités initiales  $\rho_i$  (correspondant au potentiel chimique précédent), on détermine les potentiels effectifs  $v_i$ , et les nouvelles densités  $\rho'_i$  :

$$\rho'_i = \frac{\eta_i}{1 + \exp(-\beta v_i)} \quad \text{avec} \quad v_i = \mu + w_{ff} \sum_{j/i} (\rho_j + y(1 - \eta_j)) \quad (1.9)$$

L'itération est répétée jusqu'à atteindre un point fixe  $\{\rho_i^*\}$ . Outre sa simplicité, l'avantage majeur de cette méthode est de ne converger que vers les minima [168], et jamais vers les autres types de points stationnaires. Parce que cette propriété est cruciale, nous en donnons ici la démonstration, tirée de [148].

En exprimant le potentiel effectif sous la forme

$$v_i = -\frac{\partial\Omega}{\partial\rho_i} + \frac{1}{\beta} \ln \frac{\rho_i}{1 - \rho_i}, \quad (1.10)$$

et en ne considérant que les sites non occupés par le solide, on peut réécrire la procédure d'itération directement en fonction du grand potentiel

$$g^{-1}(\rho'_i) - g^{-1}(\rho_i) = -\alpha \frac{\partial\Omega}{\partial\rho_i} \quad (1.11)$$

où

$$g^{-1}(u) = \frac{1}{\beta} \ln \frac{u}{1 - u} \quad (1.12)$$

et  $\alpha = 1$ . La fonction  $g$  est ici fixée ( $g(u) = [1 + e^{-\beta u}]^{-1}$ ), mais le raisonnement qui suit reste valable pour toute fonction  $g$  bijective et strictement croissante (de même pour  $\alpha$  qui vaut ici 1 mais pourrait prendre toute valeur strictement positive, ce paramètre permettant de contrôler le mélange entre les anciennes et nouvelles valeurs des  $\rho_i$ ). L'équation 1.11 montre qu'un point de la procédure d'itération est un point stationnaire du grand potentiel, et vice versa.

On peut alors relier la stabilité de la procédure d'itération aux propriétés du Hessien de  $\Omega$ ,  $L_{ij} = \partial^2\Omega/\partial\rho_i\partial\rho_j$ . Considérons une configuration  $\rho_i = \rho_i^* + \delta\rho_i$  infiniment proche du point fixe  $\rho^* = \{\rho_i^*\}$ . Après une itération, les nouvelles densités vérifient  $\rho'_i = \rho_i^* + \delta\rho'_i$ . En utilisant l'équation 1.11 qui se réécrit  $\rho'_i = g(g^{-1}(\rho_i) - \alpha\partial\Omega/\partial\rho_i)$ , on obtient :

$$\frac{\delta\rho'_i}{d_i^*} = \sum_j K_{ij}(\rho^*) \frac{\delta\rho_j}{d_j^*} \quad (1.13)$$

où  $d_i^* = g' \circ g^{-1}(\rho_i^*)$  ( $g'$  est la dérivée de  $g$ ) et  $K_{ij}$  est une matrice symétrique réelle dont les éléments sont

$$K_{ij}(\rho^*) = \delta_{ij} - \alpha d_i^* L_{ij}(\rho^*) d_j^* \quad (1.14)$$

que l'on peut noter  $\mathbf{K} = \mathbf{1} - \alpha\mathbf{DLD}$ , où  $\mathbf{D}$  est la matrice diagonale définie positive  $D_{ij} = \delta_{ij}d_i^*$ . L'itération de l'équation 1.14 ne peut converger vers le point fixe que si les valeurs propres de la matrice  $\mathbf{K}$  sont en valeur absolue strictement inférieures à 1. Cela implique que

$$\alpha \lambda_{min} > 0 \quad \text{et} \quad \alpha \lambda_{max} < 2 \quad (1.15)$$

où  $\lambda_{min}$  et  $\lambda_{max}$  désignent respectivement les valeurs propres minimale et maximale de la matrice **DLD**. Si  $\alpha$  est positif, la première inégalité montre que la procédure d'itération converge si le Hessien est défini positif, autrement dit si le point stationnaire est un minimum. La seconde égalité n'est a priori pas vérifiée dans le cas général. Ceci indique que si les itérations convergent seulement vers des minima, il n'est pas exclu que certains minima restent hors de portée. Cependant, dans le cas du modèle de Sherrington-Kirkpatrick (pour  $N$  fini) et pour  $\alpha = 1$ , il est observé numériquement [148] que lorsqu'un minimum disparaît, les valeurs propres extrêmes de **K** sont égales en valeur absolue mais de signe opposée, de telle sorte que les deux inégalités 1.15 perdent leur validité simultanément. Il semble donc que, au moins dans ce cas, la condition 1.15 soit vérifiée en pratique.

La recherche des minima du grand potentiel par une méthode de gradient assure qu'à chaque étape le grand potentiel diminue selon la ligne de plus grande pente. Quelle est l'évolution du grand potentiel au cours de la résolution itérative? Nous avons constaté que dans toutes les situations examinées,  $\Omega$  diminue à chaque itération. Même si une telle propriété semble difficilement démontrable, elle apparaît empiriquement vérifiée. La résolution itérative permet donc de mettre en œuvre une dynamique de température nulle où le système relaxe vers le minimum local le plus proche. Notons que dans la pratique le processus d'itération a été modifié de manière à réduire le temps de résolution (voir l'article 1 de la partie III). L'algorithme modifié donne des résultats identiques au processus d'itération simple, et tout laisse penser que les propriétés de convergence sont les mêmes.

Enfin, il est utile de signaler une propriété importante associée à la résolution itérative des équations de champ moyen local. Pour une réalisation du solide  $\{\eta_i\}$ , considérons deux configurations du fluide  $a$  et  $b$  telles que  $\rho_i^a \leq \rho_i^b$  pour tout site  $i$  du réseau. En raison de la convexité de la fonction exponentielle, cette relation d'ordre est préservée au cours des itérations, autrement dit à toute itération  $n$ ,  $\rho_i^{a,(n)} \leq \rho_i^{b,(n)}$ . Cette propriété est similaire à la « no-passing rule » du RFIM hors d'équilibre à température nulle [104]. Une première conséquence est qu'en partant d'une configuration initiale vide (resp. pleine), c'est-à-dire où  $\rho_i = 0 \forall i$  (resp.  $\rho_i = 1$ ), on obtient la solution dont la densité moyenne  $\rho = (1/N) \sum_i \rho_i$  est la plus petite (resp. la plus grande). Les courbes  $\rho_{min}(\mu)$  et  $\rho_{max}(\mu)$  coïncident avec les isothermes d'adsorption et de désorption, et comme la densité moyenne de toutes les autres solutions est comprise entre  $\rho_{min}$  et  $\rho_{max}$ , on ne peut trouver des états métastables qu'à l'intérieur de la boucle d'hystérésis. Nous reviendrons sur cette question dans la dernière partie de ce travail. La deuxième conséquence de la « no-passing rule » est la propriété de « return point memory », démontrée également dans le cas du RFIM à  $T = 0$  : lorsque le chemin en potentiel chimique inclut la séquence  $\mu_A \rightarrow \mu_B \rightarrow \mu_C \rightarrow \mu_B$  (avec  $\mu_A < \mu_C < \mu_B$ ), les deux configurations au potentiel chimique  $\mu_B$  sont totalement identiques. Cette propriété peut être vérifiée expérimentalement (voir par exemple [116]).

## Chapitre II-2

# Aérogels : structure et modélisation

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Aérogels de silice</b>	<b>71</b>
2.1.1	Synthèse	71
2.1.2	Structure des aérogels	73
2.1.3	Propriétés macroscopiques et applications	75
<b>2.2</b>	<b>Modélisation des aérogels basiques</b>	<b>76</b>
2.2.1	Algorithme d'agrégation de « clusters » limitée par diffusion (DLCA)	76
2.2.2	Caractérisation géométrique	79

---

Nous avons vu dans le chapitre précédent comment le fluide adsorbé dans un matériau poreux peut être représenté par un modèle de gaz sur réseau. Nous nous intéressons maintenant à la modélisation de l'aérogel. En raison de leurs propriétés exceptionnelles, notamment leurs très hautes porosités et l'existence de corrélations fractales dans leur structure, les aérogels ont suscité de nombreux travaux [169,170]. Le cas des aérogels de silice est l'un des plus étudiés. Nous résumerons d'abord leur procédé de synthèse, avant d'évoquer les propriétés structurales mises en évidence expérimentalement. Nous verrons ensuite comment modéliser la structure de l'aérogel grâce à un algorithme d'agrégation de « clusters » limitée par diffusion (DLCA) ; en reproduisant le processus de formation des aérogels, l'algorithme DLCA en donne une représentation très réaliste. Enfin, nous essaierons de caractériser la géométrie des aérogels modélisés.

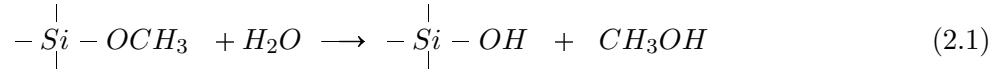
## 2.1 Aérogels de silice

### 2.1.1 Synthèse

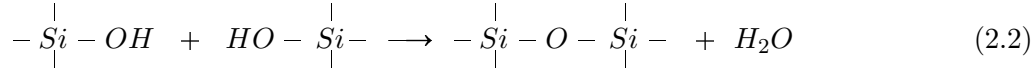
La synthèse des aérogels comporte essentiellement deux étapes : d'abord un procédé sol-gel puis un séchage hypercritique. Du tétraméthoxylane (TMOS) ou tétraéthoxylane (TEOS) est dissous dans un mélange d'eau et d'éthanol, dont le pH est fixé par l'ajout d'une base ou d'un



acide. Le TMOS subit alors une hydrolyse schématisée par l'équation-bilan



Les groupes  $Si-OH$  sont instables et se combinent dans une réaction de polymérisation :



À la fin de la réaction, toutes les molécules de TMOS ont été hydrolysées puis polymérisées, et forment un squelette de silice ( $SiO_2$ ) qui s'étend partout dans la solution. L'ensemble est appelé alcogel. La cinétique des réactions d'hydrolyse et de polymérisation dépend beaucoup du pH de la solution. En milieu acide, l'hydrolyse est très rapide et quasiment complète avant même le début de la polymérisation ; l'alcogel résultant est composé de longs brins de silice connectés de manière aléatoire. En milieu basique, les constantes de temps des réactions 2.1 et 2.2 sont similaires ; il se forme d'abord des petites sphères de silice, qui vont ensuite s'agréger pour former le gel. La nature de la catalyse, acide, neutre ou basique (et probablement la valeur exacte du pH) influe donc sur le processus de formation du gel, et sur les propriétés de sa structure.

La fraction volumique occupée par le squelette de silice, et dès lors la porosité du futur aérogel, sont déterminées par la quantité de solvant dans la solution initiale. Pour le processus que nous venons de décrire, la porosité finale de l'aérogel est toujours comprise entre 86% et 98%. Pour obtenir des gels de porosité supérieure, il est nécessaire de recourir à une polymérisation en deux étapes : dans un premier temps, le TMOS est hydrolysé en milieu acide, mais dans une quantité d'eau insuffisante pour l'hydrolyse totale, il en résulte la formation d'oligomères de silice de petites tailles uniquement, qui ne permettent pas la formation du gel. Dans un second temps, ces oligomères sont placés dans un autre solvant, en milieu basique, et avec une quantité d'eau suffisante pour former le gel. De la sorte, des porosités de 99.8% ont pu être atteintes [171].

L'obtention d'un aérogel à partir d'un alcogel nécessite des précautions particulières dans l'élimination du solvant. En effet, en laissant simplement le solvant s'évaporer, il se forme une interface liquide-gaz, qui exerce sur le gel des forces capillaires suffisantes pour déformer de manière irréversible la structure et la briser localement. En particulier, les plus grandes cavités sont susceptibles de se recroqueviller au passage du ménisque, et l'ensemble de la structure s'écroule sur elle-même. Cependant, si l'évaporation est réalisée de manière contrôlée et suffisamment lente, le nombre de fractures reste limité, et le squelette de silice garde son caractère monolithique. Le matériau ainsi obtenu est un xérogel, dont la porosité est inférieure à 90%, car les plus grands vides ont disparu.

Un aérogel s'obtient en éliminant le solvant d'un alcogel sans modifier la structure du gel de silice. Une telle opération requiert un séchage hypercritique : l'alcogel est d'abord chauffé au dessus de la température critique du solvant puis la pression est abaissée jusqu'à son extraction complète, avant refroidissement. De la sorte, le gel de silice n'est pas affecté par la formation d'un ménisque et conserve l'essentiel de sa structure. Il est néanmoins courant que le séchage hypercritique provoque quelques fractures et parfois un rétrécissement de l'échantillon. Le chauffage du gel à haute température n'est pas sans inconvénient. D'une part, il peut entraîner une certaine redistribution de la silice du gel ; d'autre part, il empêche l'inclusion dans la silice de certaines espèces (catalyseur par exemple), qui ne résisteraient pas aux conditions hypercritiques.

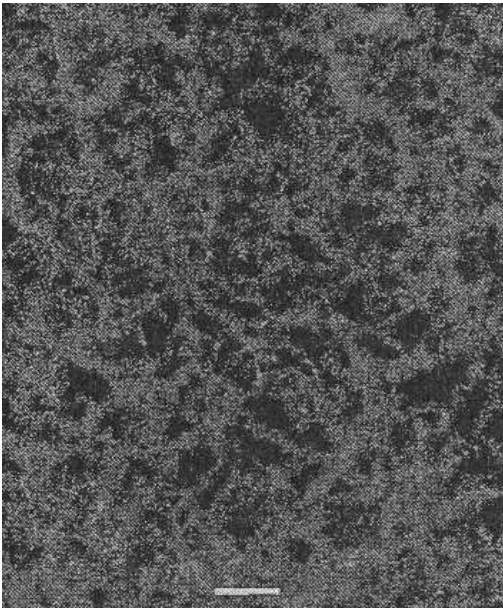


FIG. 2.1 – Visualisation par TEM d'un aérogel de très haute porosité (99.6%). L'échelle est indiquée par le trait blanc qui mesure 50 nm. D'après [172].

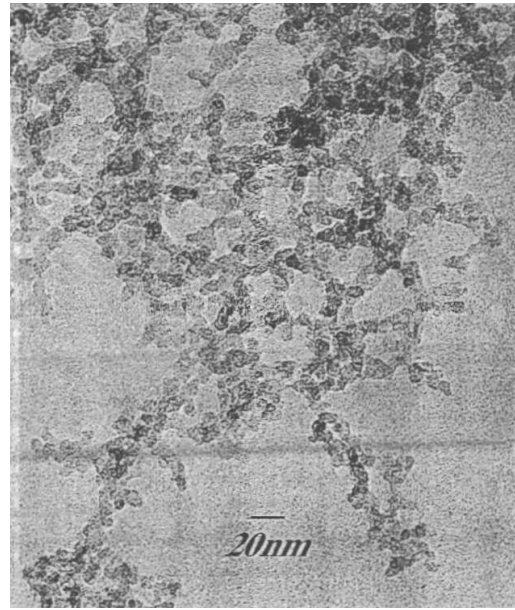


FIG. 2.2 – Visualisation par TEM d'un aérogel de porosité 95%. On distingue ici les particules de silice qui forment la structure de l'aérogel. D'après [70].

C'est pourquoi le solvant alcoolique est quelquefois remplacé par du gaz carbonique, dont la température critique est bien plus basse.

### 2.1.2 Structure des aérogels

La visualisation directe de la structure des aérogels est possible par microscopie électronique à transmission (TEM). La figure 2.1 montre l'exemple d'un aérogel de porosité extrêmement élevée (99.6%). En raison du procédé utilisé (une couche d'un mélange carbone-platine est déposée sur l'aérogel puis la silice est éliminée), la résolution est de l'ordre de 10 nm. La structure observée est difficile à décrire : des brins de silice, d'aspect compliqué, sont enchevêtrés de manière aléatoire. Une étude stéréoscopique a permis d'évaluer la taille des cavités, qui varie de 10 à plus de 200 nm. Dans cet intervalle, on ne distingue aucune longueur caractéristique. La visualisation d'un aérogel basique<sup>16</sup> de porosité 95% est reproduite dans la figure 2.2. Ici, on distingue clairement des particules de silice, de forme approximativement sphérique, et de taille comprise entre 5 et 10 nm. Ces particules sont agrégées de manière irrégulière.

Une description plus quantitative de la structure des aérogels est possible grâce à des mesures de diffusion, aux rayons X ou neutrons. La figure 2.3 montre les intensités mesurées par diffusion de neutrons aux petits angles pour des aérogels neutre, acide et basique [173]. La caractéristique la plus originale est l'existence de corrélations fractales, révélées par un régime linéaire dans la courbe  $I(q)$  tracée en échelle log-log. En effet, pour un objet fractal de dimension  $D_f$ , l'intensité diffusée  $I(q)$  décroît algébriquement avec le vecteur d'onde, plus précisément  $I(q) \sim q^{-D_f}$ . Le

<sup>16</sup> « aérogel basique » est un raccourci employé dans la suite pour « aérogel synthétisé en milieu basique ».

régime fractal s'étend sur deux décades au plus; il est limité par deux longueurs de coupure, minimale et maximale, que l'on notera respectivement  $d$  et  $\xi_g$ . Aux petits vecteurs d'onde ( $q \ll 1/\xi_g$ ), la structure apparaît comme homogène et l'intensité tend vers une constante indépendante de  $q$  (régime de Guinier). La longueur  $d$  donne la taille des unités les plus petites qui composent la structure. S'il s'agit de particules, l'intensité diffusée aux grands vecteurs d'onde ( $q \gg 1/d$ ) révèle éventuellement les propriétés de leur surface. De manière générale [174], une surface de dimension fractale  $D_s$  est caractérisée par  $I(q) \sim q^{6-D_s}$ .

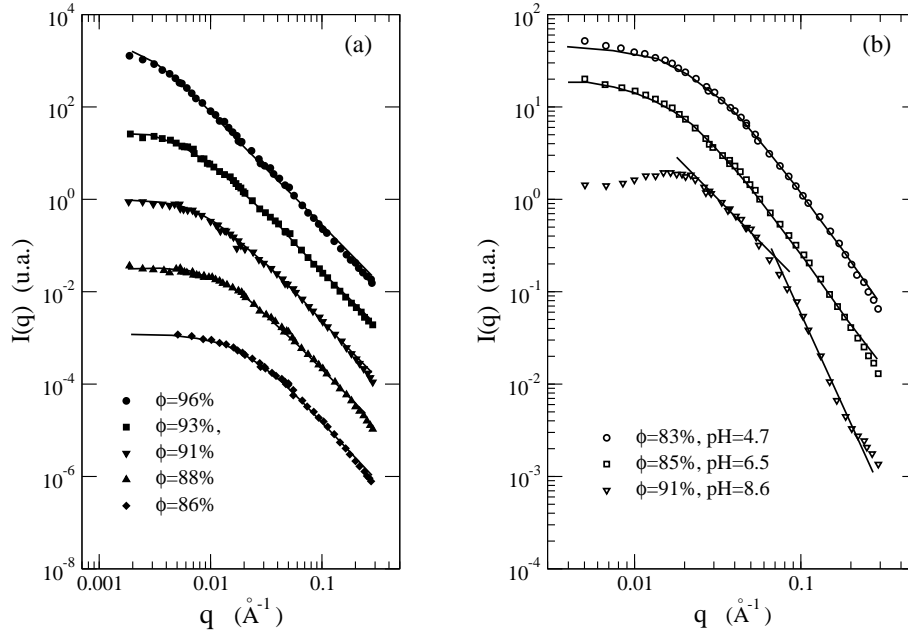


FIG. 2.3 – (a) Intensité diffusée par des aérogels neutres. Chaque ligne correspond à un ajustement selon la formule 2.3. Le régime fractal est bien visible aux porosités les plus hautes. (b) Intensité diffusée par des aérogels acides et basique. Les lignes courbes montrent des ajustements selon la formule 2.3. Les deux droites montrent le régime fractal et le régime de Porod. Toutes les courbes ont été décalées pour la lisibilité des figures. D'après [173].

Dans les aérogels neutres, en particulier aux porosités élevées, l'ensemble des courbes expérimentales peut être ajusté par une fonction de la forme

$$I(q) \sim \xi_g^2 \frac{\sin [(D_f - 1) \tan^{-1}(q\xi_g)]}{(1 + q^2\xi_g^2)^{(D_f-1)/2}} \quad (2.3)$$

Cette fonction décrit à la fois le régime de Guinier et le régime fractal, ainsi que le « crossover » entre les deux qui se produit pour une longueur  $\xi_g$ . La dimension fractal  $D_f$  déterminée par ajustement change peu avec la porosité et reste proche de 2.4; en revanche,  $\xi_g$  varie de 10 à 400 nm. Dans les aérogels les plus légers, le régime fractal s'étend au moins jusqu'à  $q \approx 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ , suggérant pour  $d$  une taille presque moléculaire.

Dans le cas des aérogels basiques, la courbe  $I(q)$  comporte trois régimes distincts. Aux grands vecteurs d'onde, l'intensité décroît comme  $q^{-4}$ , ce qui traduit la diffusion par une surface lisse (c'est-à-dire dont la dimension « fractale »  $D_s$  est égale à 2); ce régime de Porod indique que

la surface des particules sphériques observées par TEM est sans aspérité. L'évaluation de la longueur  $d$  à partir de  $I(q)$  donne une valeur de l'ordre de quelques nanomètres (une valeur souvent citée dans la littérature [175], mais notons cependant que la visualisation directe de la figure 2.2 indique des valeurs supérieures). Par ailleurs, le régime fractal, qui occupe à peine une décade ici, donne une dimension fractale proche de 1.9, nettement plus petite que pour les aérogels acides et neutres ; la structure des aérogels basiques est donc particulièrement « lâche » et « ouverte ».

En conclusion, on voit que la structure de l'aérogel dépend largement de ses conditions de synthèse. En particulier, la dimension fractale est plus petite pour les aérogels basiques. Le caractère fractal est observable seulement aux porosités les plus hautes, lorsque l'intensité diffusée montre une portion linéaire sur une décade au moins. Pour des aérogels plus denses, décrire l'aérogel comme un solide à la structure fractale serait abusif.

### 2.1.3 Propriétés macroscopiques et applications

Bien que la première synthèse des aérogels remonte à 1930, c'est seulement dans les années 80 que leur étude a connu ses développements les plus importants. En témoigne une série de conférences entièrement dédiées aux aérogels et à leurs applications (International Symposium on Aerogels). Il est vrai qu'à de nombreux égards, les aérogels sont des matériaux exceptionnels [176].

Leur porosité est bien sûr la plus élevée parmi tous les matériaux poreux. Un aérogel de 99.8% est aussi le plus léger des solides, et sa masse est comparable à celle de l'air qu'il contient. La grande surface spécifique des aérogels (au moins  $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) peut les rendre particulièrement efficaces dans les usages traditionnels des matériaux poreux, depuis la catalyse jusqu'au filtrage. Leur haute porosité leur confère par ailleurs des propriétés optiques particulières, notamment la transparence et un indice de réfraction particulièrement bas. Cette propriété a motivé l'une des premières utilisations des aérogels, dans la détection des particules par effet Cherenkov. Du côté des propriétés mécaniques, l'aérogel se caractérise par un module d'Young qui varie en loi de puissance avec la porosité. De plus, la vitesse du son est une des plus basses parmi tous les solides (inférieure à  $100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Enfin, la conductivité thermique des aérogels de haute porosité est plus basse que pour tous les autres solides, ce qui en fait des isolants très performants et motive leur première utilisation commerciale (comme on l'a vu au chapitre I-2, cette propriété est sans doute un inconvénient dans les expériences d'adsorption). Mentionnons pour finir un usage quelque peu exotique des aérogels dans le domaine spatial [177]. L'utilisation d'aérogel a permis de récupérer sans les détériorer des poussières cosmiques, de taille comprise entre 0.1 et  $100 \mu\text{m}$  et se déplaçant à grande vitesse (typiquement  $10 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ). La structure extrêmement diluée du solide permet de ralentir les particules assez progressivement pour éviter leur fusion ou évaporation, tandis que la transparence permet de localiser les particules piégées.

En dépit de ces propriétés remarquables, l'utilisation des aérogels reste aujourd'hui limitée à des applications très spécifiques. Les obstacles à un usage plus large sont considérables : d'une part la difficulté et le coût de la synthèse restent élevés, en particulier pour des blocs monolithiques, d'autre part l'aérogel est mécaniquement fragile. De nouveaux développements sont en cours dans la classe des aérogels organiques, qui étudient la possibilité de réaliser des supercondensateurs, des électrodes de piles à combustible ou des matériaux super-isolants.

## 2.2 Modélisation des aérogels basiques

Une partie des travaux théoriques concernant les aérogels se sont appuyés sur une représentation très schématique du solide, en supposant que les détails de la microstructure n'ont que peu d'influence sur les phénomènes étudiés (transitions de phase liquide-gaz ou superfluide de l'hélium). Par exemple, seul le caractère désordonné de la structure est pris en compte. Ainsi l'aérogel a été modélisé par un ensemble connecté de segments de longueur aléatoire, et orientés selon l'une des trois directions orthogonales [178]. La structure est générée en partant d'un unique segment, qui croît d'une longueur aléatoire, avant de se diviser en deux branches, qui croissent à leur tour de façon identique; le processus s'arrête dès que la porosité voulue est atteinte. Dans une autre étude [179], l'aérogel est modélisé comme un agrégat infini au seuil de percolation (dont la dimension fractale est proche de celle des aérogels neutres). D'autres modélisations négligent entièrement le caractère désordonné de l'aérogel. Ainsi, dans une étude des propriétés d'adsorption [180], l'aérogel est assimilé à une structure de type « cage d'écureuil », c'est-à-dire un assemblage régulier de cylindres formant des cages cubiques. Une telle structure ne comporte que deux longueurs caractéristiques (le diamètre des cylindres et la taille des cages). L'objectif est d'examiner l'effet de parois solides de forme convexe sur le processus d'adsorption. Enfin, pour étudier la déformation de l'aérogel au cours de l'adsorption, l'aérogel a été représenté par un ensemble de particules solides, formant des « colliers » qui sont entrelacés en un treillis régulier [181]. C'est là encore une description assez sommaire.

### 2.2.1 Algorithme d'agrégation de « clusters » limitée par diffusion (DLCA)

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I-2, les boucles d'hystérésis mesurées dans différents types d'aérogels (neutres ou basiques) ne sont pas identiques. Il semble donc important de prendre en compte la microstructure de l'aérogel pour comprendre les propriétés d'adsorption. C'est pourquoi nous avons utilisé une modélisation plus réaliste des aérogels. En fait, c'est le processus de formation lui-même qui est modélisé. Dans le cas des aérogels basiques, qui sont les aérogels les plus fréquemment utilisés dans les expériences d'adsorption, c'est un algorithme DLCA qui semble le mieux à même de reproduire ce processus. Initialement placées au hasard, des particules sont animées d'un mouvement de diffusion. Tout contact entre deux particules crée entre elles une liaison définitive; les agrégats ainsi formés diffusent également, mais d'autant moins vite qu'ils sont grands. Le processus s'achève lorsque toutes les particules se sont rassemblées en un unique agrégat.

L'algorithme DLCA [182, 183] est défini aussi bien dans le continu que sur le réseau. Nous donnons ici les détails de l'algorithme dans sa version discrète. Sur un réseau contenant  $N$  sites, muni de conditions aux limites périodiques,  $N(1 - \phi)$  particules sont placées au hasard, sachant qu'il y a au plus une particule par site. À un stade ultérieur, les particules se sont rassemblées en agrégats. On note  $n_i$  le nombre de particules dans l'agrégat  $i$ . À chaque étape de l'algorithme, un agrégat  $i$  est tiré au sort avec une probabilité

$$p_i = \frac{n_i^{-\alpha}}{\sum_i n_i^{-\alpha}} \quad (2.4)$$

où  $\alpha$  est une constante positive. L'agrégat choisi est alors déplacé d'un pas sur le réseau dans une direction choisie au hasard. De la sorte, chaque agrégat effectue une marche aléatoire dont

le coefficient de diffusion est fixé par  $\alpha$ . Si l'agrégat  $i$  entre en contact avec un second agrégat  $j$  (c'est-à-dire qu'une particule de l'agrégat  $i$  et une particule de l'agrégat  $j$  se trouvent sur des sites voisins), tous deux sont regroupés dans un nouvel agrégat<sup>17</sup>. Un autre agrégat est alors tiré au hasard. Le processus est répété tant qu'il reste plusieurs agrégats. L'agrégat final s'étend sur toute la largeur du réseau, quelle que soit la direction considérée. La figure 2.4 montre la configuration des particules, et l'allure des agrégats, à différents stades du processus DLCA pour un aérogel de porosité 99%. Il est frappant de voir à quel point la structure finale diffère d'un placement aléatoire des particules (qui correspond à l'état initial).

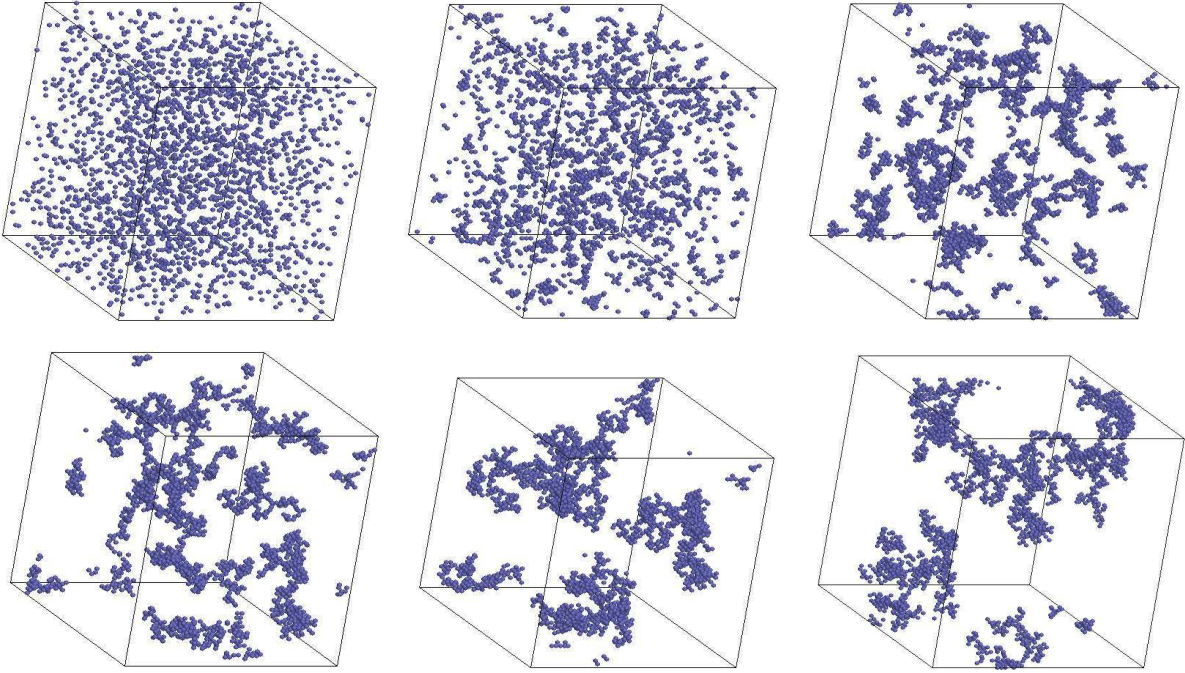


FIG. 2.4 – Visualisation du processus DLCA. Initialement placées au hasard, les particules s'agrègent jusqu'à former un agrégat unique. Le nombre d'agrégats vaut successivement 2500, 1000, 100, 25, 10 et 1 (l'amas est entièrement connecté en raison des conditions aux limites périodiques). La porosité de l'aérogel obtenu est 99%.

La valeur de  $\alpha$  détermine le coefficient de diffusion des agrégats en fonction du nombre de particules  $n_i$  qui les composent. À un stade intermédiaire du processus d'agrégation [184, 185], les agrégats formés ont une structure fractale : leur rayon de giration  $R_g$  croît comme  $R_g \sim n_i^{1/D_f}$ , avec  $D_f \approx 1.75$ . Si l'on suppose un coefficient de diffusion inversement proportionnel à la taille caractéristique (donnée par  $R_g$ ), comme c'est le cas pour un objet compact, on obtient  $\alpha = -1/D_f \approx -0.55$ . En fait, la structure de l'agrégat final dépend très peu de la valeur précise de  $\alpha$ , du moment qu'elle est inférieure à 0.5. Ceci n'exclut pas que d'autres grandeurs, telles que la distribution de taille d'agrégats aux stades intermédiaires du processus d'agrégation, soient sensibles à la valeur de  $\alpha$ .

La structure obtenue au terme du processus DLCA permet une description fidèle des aérogels

<sup>17</sup>Lorsqu'un agrégat entre en contact avec plusieurs autres, seul l'un d'entre eux, tiré au hasard, est rattaché au premier.

basiques, comme le montrent les travaux menés à Montpellier [186,187]. Cette conclusion repose principalement sur la comparaison entre l'intensité diffusée par un aérogel réel et celle calculée avec l'aérogel construit par DLCA. L'algorithme est ici mis en oeuvre dans sa version continue. Les particules sont des sphères, dont le diamètre est pris comme unité de longueur. Leur position initiale est fixée par un processus d'addition séquentielle. Le déplacement des agrégats s'effectue uniquement dans trois directions orthogonales et sur une distance unité. Lorsqu'un agrégat vient en percuter un autre, son déplacement est ajusté de manière à réduire le contact à un seul point (les particules sont impénétrables). Remarquons que contrairement au cas discret, la version continue permet facilement de prendre en compte la polydispersité des particules.

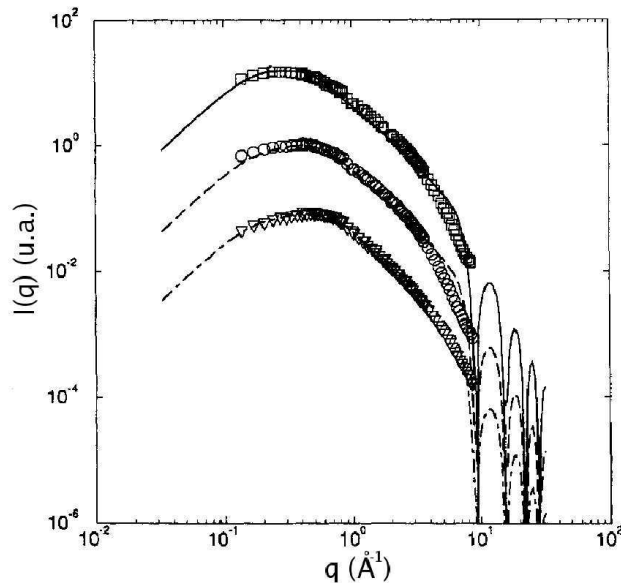


FIG. 2.5 – Comparaison entre l'intensité diffusée par un aérogel basique (symboles) et l'intensité diffusée par une structure DLCA (lignes). Seuls deux paramètres ajustables sont utilisés. La porosité vaut 96.7, 95.7 et 95% (de bas en haut). Les courbes sont décalées pour rendre la figure plus lisible. D'après [187].

Pour calculer l'intensité qui serait diffusée par l'aérogel modèle, il convient de multiplier le facteur de structure  $S(q)$  par le facteur de forme d'une particule (ici de forme sphérique). Le facteur de structure  $S(q)$  est obtenu à partir de la transformée de Fourier de  $g(r) - 1$  où  $g(r)$  est la fonction de corrélation de paires (définie un peu plus loin). Les courbes  $I(q)$  obtenues pour des aérogels de porosité 95 à 96.7% sont représentées dans la figure 2.5. Elles font intervenir seulement deux paramètres ajustables, une constante multiplicative pour l'intensité et le diamètre des particules. Changer les valeurs de ces deux paramètres ne modifie pas l'allure de la courbe mais entraîne une simple translation selon chacun des axes. L'ajustement aux courbes expérimentales est très satisfaisant, et donne pour diamètre des particules 4.6 nm. Notons que malgré la porosité élevée, les courbes expérimentales et théoriques montrent un régime fractal beaucoup moins net que dans le cas des aérogels neutres. Dans les courbes théoriques, les oscillations aux grands  $q$  sont un artefact de la monodispersité des particules. L'accord entre théorie et expérience demeure néanmoins satisfaisant, au moins pour les porosités étudiées. En effet, l'algorithme DLCA néglige plusieurs aspects qui sont sûrement présents expérimentalement : non seulement la polydispersité mais aussi la possibilité de mouvements de rotation diffusifs des agrégats, ainsi que leur éventuelle restructuration.

Concluons par deux remarques. L'algorithme DLCA permet non seulement d'étudier l'agrégat final mais aussi le phénomène d'agrégation lui-même. Il est donc possible d'étudier la forme

et la taille des agrégats au cours du processus [184,185]. Là encore, le calcul de l'intensité diffusée permet de comparer avec l'expérience. Par ailleurs, la synthèse des aérogels neutres et acides est sans doute mieux modélisée par un algorithme RLCA (« reaction-limited cluster-cluster aggregation »).

### 2.2.2 Caractérisation géométrique

Examinons à présent les propriétés structurales des aérogels obtenues par DLCA. Comme la modélisation du système fluide-poreux, présentée dans le chapitre précédent, est déjà sur réseau, c'est la version discrète de l'algorithme qui est utilisée. Nous utilisons un réseau cubique centré, de taille  $L$  généralement comprise entre 25 et 200. Le nombre total de sites sur le réseau est  $L = 2N^3$ . Comme toujours, le pas du réseau, noté  $a$ , est pris comme distance unité ( $a$  correspond à la longueur du côté d'une maille élémentaire contenant deux sites, la distance entre proches voisins est donc  $a\sqrt{3}/2$ ).

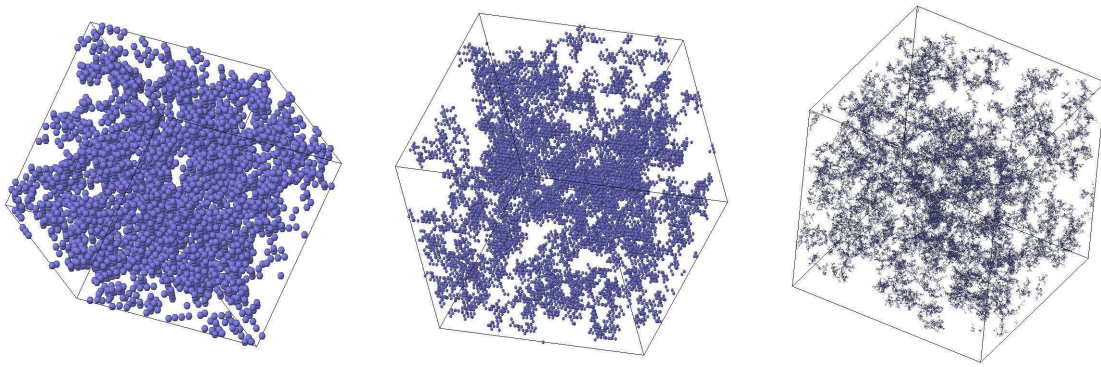


FIG. 2.6 – Aérogels de porosité 87, 95 et 99% construits sur des réseaux de taille  $L = 25, 50$  et  $200$ .

La figure 2.6 montre des aérogels de porosité 87, 95 et 99%, construits sur des réseaux de tailles respectives 25, 50 et 200. À mesure que la porosité augmente, la structure apparaît comme hétérogène sur des longueurs de plus en plus grandes ; un aérogel de porosité 99% contient donc de grands « vides » qui sont complètement absents dans les aérogels plus denses. Il faut aussi remarquer que l'espace poral de l'aérogel ne peut guère se décrire en termes de pores reliés par des constriction. Ceci est particulièrement net aux porosités les plus hautes. Enfin, on voit mal quelles zones du solide pourraient être assimilées à une paroi, alors que la définition d'un pore, quelle que soit sa forme, suppose toujours une surface bien définie. Les agrégats de particules, au lieu de constituer une paroi, forment plutôt une multitude d'anfractuosités.

Pour une caractérisation plus quantitative de la structure du gel, on peut d'abord s'intéresser à l'environnement local des sites, qu'ils soient occupés par une particule de solide (sites dits « solides ») ou non (sites dits « vides »). Le tableau 2.1a donne les proportions de sites solides qui comptent dans leur voisinage un nombre  $n$  de sites solides. Les résultats dépendent peu de la porosité ; pour environ un tiers des particules,  $n = 2$  et pour un autre tiers,  $n = 3$ . Ceci indique que même à haute porosité, une description de l'aérogel en termes de filaments (comparable à un « collier de perles » de particules) est seulement approximative. En effet, pour de longues chaînes



$n$	$P(n)$
1	12-13
2	29-32
3	31
4	16-19
5	5-7
(a) 6-8	0-1

	$\phi$ (%)			
$n$	99	95	90	87
0	97	83	65	55
1	2	10	19	24
2	-	5	10	12
3	-	2	4	5
4	-	-	1	2

TAB. 2.1 – Environnement local des sites « solides » (a) et « vides » (b). Le tableau (a) donne le pourcentage de sites « solides » qui possèdent  $n$  sites « solides » parmi leurs proches voisins. Le tableau (b) donne le même pourcentage pour les sites « vides » à différentes porosités  $\phi$ . Les pourcentages inférieurs à l’unité ne sont pas indiqués.

faiblement connectées, la valeur moyenne de  $n$  serait très proche de 2. Contrairement aux sites solides, l’environnement des sites vides change beaucoup avec la porosité (tableau 2.1b). Dans un aérogel de porosité 99%, l’immense majorité des sites vides n’est pas en contact avec l’aérogel ; le « manchon », défini comme l’ensemble des sites vides possédant au moins une particule de solide dans leur voisinage, est presque négligeable. Il n’en est pas de même pour un aérogel de porosité 87%, dans lequel près de la moitié des sites vides font partie du manchon, et un nombre significatif d’entre eux est en contact avec deux particules de solide. Même si elles sont purement locales, ces différences de structure auront des répercussions très nettes sur le processus d’adsorption.

La structure globale de l’aérogel peut être caractérisée par la fonction de corrélation de paires  $g(r)$ , qui est proportionnelle au nombre moyen de particules solides qui se trouvent à une distance  $r$  d’une particule solide<sup>18</sup>. Plus précisément, le nombre de particules contenues dans une couronne sphérique de rayon  $r$  et d’épaisseur  $dr$ , est donné par  $4\pi r^2 \rho g(r)$ , où  $\rho$  est la densité moyenne en particules (les détails sur le calcul de  $g(r)$  sur le réseau seront précisés dans l’article 4 de la partie III). Pour obtenir des courbes assez précises, il est nécessaire de prendre une moyenne sur un grand nombre de réalisations de l’aérogel ; ce nombre de réalisations est d’autant plus grand que la taille du réseau est petite et la porosité élevée.

La figure 2.7a représente les fonctions de corrélation calculées pour des aérogels dont la porosité varie de 87% à 99%. Ces courbes appellent trois remarques. On constate d’abord que pour  $\phi \leq 95\%$ ,  $g(r)$  devient très proche de 1 dès que  $r$  dépasse 15, indiquant des corrélations faibles au delà de cette distance. Une taille de réseau  $L = 100$  est donc suffisante pour correctement décrire la structure de l’aérogel. Ce n’est pas le cas pour les aérogels de porosité 97, 98 et surtout 99%, qui présentent des corrélations significatives même pour  $r = 50$  ; c’est pourquoi un réseau plus grand ( $L = 200$ ) est ici nécessaire. On constate ensuite que  $g(r)$  possède un minimum nettement visible à une distance notée  $\xi_g$  : c’est une longueur caractéristique de la structure qui croît avec  $\phi$ . Enfin, pour les plus hautes porosités, le tracé de  $g(r)$  en échelle log-log montre pour  $r \leq \xi_g$ , une partie linéaire, qui traduit l’existence de corrélations fractales dans la position des particules de solide (figure 2.7b). Malgré l’irrégularité des courbes aux petites distances, artefact induit par le réseau, la pente des droites (qui vaudrait pour un fractal pure  $3 - D_f$ ) permet d’estimer

<sup>18</sup>La structure de l’aérogel est homogène et isotrope, et  $g$  ne dépend que du module de  $\mathbf{r}$ .

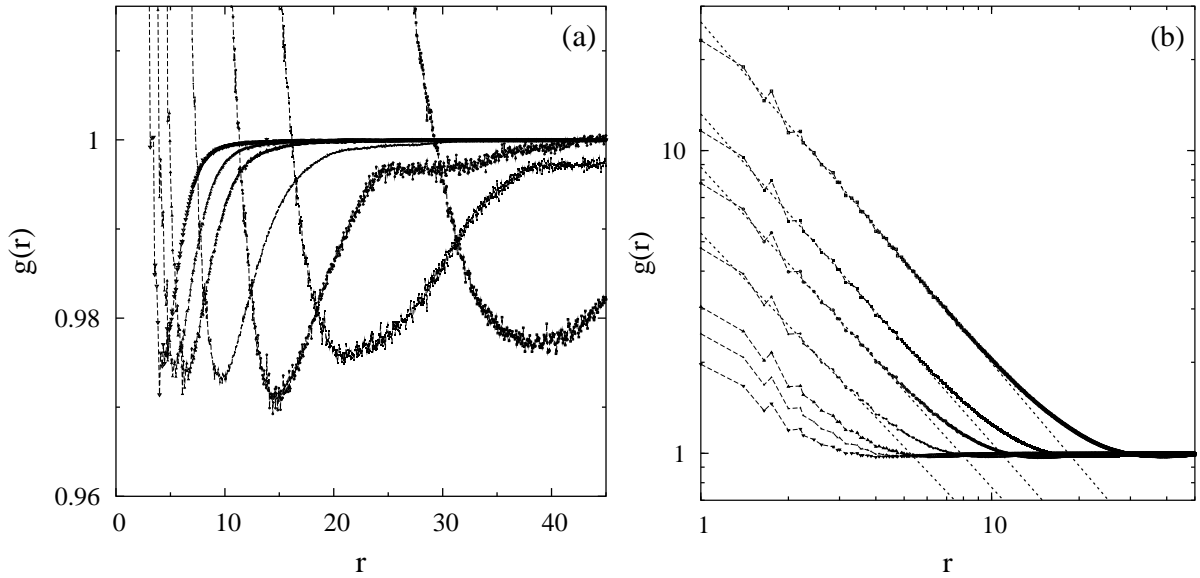


FIG. 2.7 – Fonction de corrélation  $g(r)$  pour des aérogels de porosité 87, 90, 92, 95, 97, 98 et 99% (de gauche à droite). La moyenne porte sur 500 réalisations de taille  $L = 100$  pour  $\phi \leq 95\%$ ; pour les porosités supérieures,  $L = 200$  et la moyenne porte sur trois réalisations au moins. La figure (a) montre la région autour du minimum de  $g(r)$ . La figure (b), en échelle log-log, montre le régime fractal qui existe pour les porosités les plus hautes. La dimension fractale  $D_f$  est donnée par la pente des droites ( $3 - D_f$ ) et vaut 2.16, 2.01, 2 et 1.88 (de gauche à droite).

la dimension fractale  $D_f$ ; les valeurs de  $D_f$  sont comprises entre 2 et 1.8, et diminuent lorsque  $\phi$  augmente.

À partir de ces résultats, on peut schématiser la structure du gel comme un arrangement aléatoire de « blobs » de rayon  $\xi_g$ . Au cours du processus DLCA, les agrégats grossissent indépendamment avant d'entrer en contact pour une taille  $\xi_g$ . A la différence d'objets compacts, les blobs peuvent largement s'interpénétrer, de sorte que  $g(r)$  ne montre pas d'oscillations bien marquées après le premier minimum, comme ce serait le cas dans un fluide de sphères dures. Pour les porosités les plus élevées, on peut parler de corrélations fractales à l'intérieur des blobs; dans ce cas,  $\xi_g$  correspond à la longueur de coupure haute du régime fractal (qui est mise en évidence dans les expériences de diffusion comme on l'indiqué précédemment). Plus généralement,  $\xi_g$  s'interprète comme une longueur de corrélation. En supposant les blobs effectivement fractals (c'est-à-dire que le nombre de particules croît comme  $\xi_g^{D_f}$ ), on obtient  $\xi_g \sim (1 - \phi)^{1/(D_f - 3)}$ . Cette relation est bien vérifiée comme en témoigne la figure 2.8. Un tel résultat est plutôt surprenant car pour  $\phi = 0.87$ , la structure de l'aérogel n'a quasiment plus de caractère fractal. Une analyse plus approfondie de la structure de l'aérogel [188] a récemment suggéré l'existence de corrélations « cachées », invisibles dans  $g(r)$ , qui se manifestent peut-être ici. La dimension fractale déduite de la figure 2.8 et de la formule ci-dessus vaut  $D_f \approx 1.85$ .

La dimension fractale généralement acceptée pour les structures générées par DLCA est  $D_f = 1.75$  [189]. Les valeurs trouvées ici sont toutes supérieures mais diminuent lorsque la porosité augmente (une tendance aussi observée dans [190]). Il est probable que la valeur 1.75 est asymptotique, c'est-à-dire qu'elle est atteinte seulement dans la limite d'une « dilution »

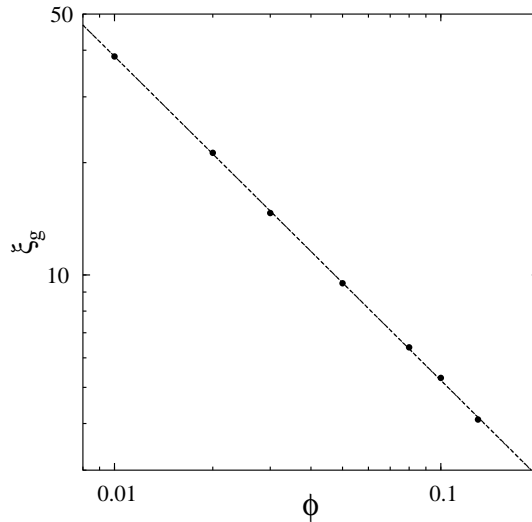


FIG. 2.8 – Longueur de corrélation  $\xi_g$  de l'aérogel en fonction de la porosité  $\phi$ . La droite est un ajustement qui permet d'estimer la dimension fractale  $D_f \approx 1.85$  (voir texte).

infinie (lorsque la porosité tend vers 100%).

À partir des mesures de diffraction [82, 191], la longueur de corrélation dans un aérogel basique de porosité 98%, est estimée comprise entre 65 et 130 nm. Les simulations donnent  $\xi \approx 21$ , (exprimée en pas du réseau  $a$ ). On en déduit pour  $a$  une valeur comprise entre 3 et 6 nm, et un diamètre<sup>19</sup> des particules de silice entre 2.7 et 5.4 nm. Ces valeurs sont cohérentes avec celles citées dans la littérature, autour de 3 nm [175, 187, 191] (mais un peu inférieures à celles déduites de la figure 2.2).

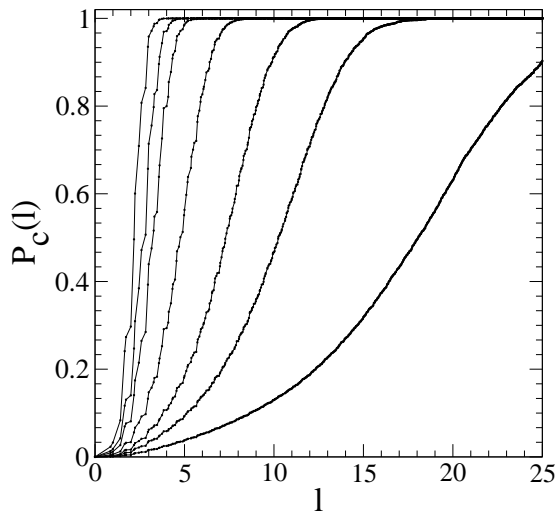


FIG. 2.9 – Distribution cumulée de la taille des cavités dans des aérogels de porosité 87, 90, 92, 95, 97, 98 et 99% (de gauche à droite).

Dans la perspective d'une étude du phénomène d'adsorption, on peut essayer de caractériser géométriquement la structure de l'aérogel, en calculant par exemple la distribution des distances entre un site vide et le site solide le plus proche. C'est ce qui est proposé dans l'article 1 de la partie III. Une approche plus précise consiste à déterminer la distribution de la taille des « cavités ». Une méthode pour calculer cette distribution dans les matériaux poreux désordonnés a été proposée dans [61] et appliquée au cas du Vycor puis de l'aérogel [141]. Sur réseau, la

<sup>19</sup>On suppose ici que les particules de solide sont de forme sphérique et sont au contact lorsqu'elles occupent deux sites proches voisins ; sur le réseau cubique centré, le diamètre des particules est donc  $d = a\sqrt{3}/2$ .

procédure est la suivante : on calcule d'abord pour chaque site sa distance  $r$  à l'aérogel. Une sphère de rayon  $r$  est ensuite tracée autour de chaque site. On associe alors à chaque site une longueur  $l$ , définie comme le rayon de la plus grande sphère à laquelle il appartient, et on détermine la distribution  $P(l)$ . Pour un pore de géométrie simple, la distribution  $P(l)$  redonne la taille caractéristique du pore (notons cependant que cette méthode ne dit rien sur la forme précise des cavités). La figure 2.10 donne la distribution cumulée  $P_c(l) = \int_0^l P(l')dl'$  pour des aérogels de différentes porosités. On constate que la distribution dépend beaucoup de la porosité et qu'elle devient extrêmement large dans l'aérogel à 99%. Cela a des conséquences importantes pour les phénomènes d'adsorption. Notons pour terminer que la taille moyenne des cavités  $\bar{l} = \int lP(l)dl$  est proportionnelle à  $\xi_g$  (avec un coefficient proche de 0.5), comme le montre la figure 2.10. Il semble donc qu'il suffit de deux longueurs pour caractériser les propriétés structurales de l'aérogel : le diamètre des particules  $d$  et la longueur de corrélation  $\xi_g$ .

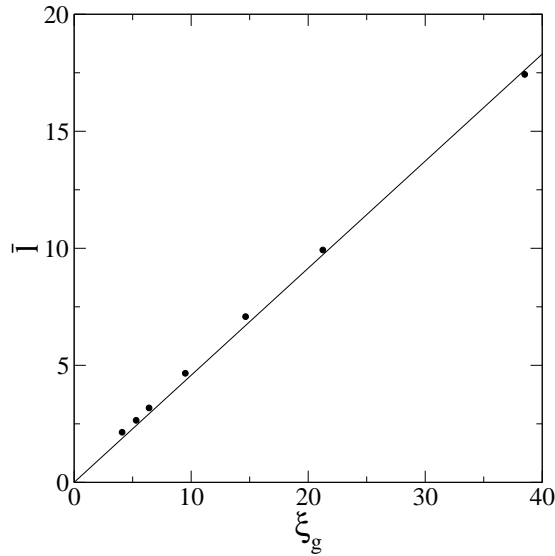


FIG. 2.10 – Taille moyenne des cavités  $\bar{l}$  en fonction de la longueur de corrélation de l'aérogel  $\xi_g$ . La droite a pour pente 0.46.



Troisième partie

Résultats



Cette troisième partie qui constitue le coeur notre travail regroupe quatre articles en anglais dont la rédaction s'étale sur les deux dernières années.

Le premier article intitulé *Local mean-field study of capillary condensation in silica aerogels*, décrit quelques uns des principaux résultats de notre approche : i) le changement de la forme des boucles d'hystérésis à basse température en fonction de la porosité du gel, en accord avec les observations expérimentales du groupe de M. Chan avec l'hélium 4 ii) son interprétation en terme de transitions de phase hors d'équilibre dont la nature diffère à l'adsorption et à la désorption iii) la mise en évidence d'une véritable transition de phase d'équilibre dans les gels les plus dilués (l'isotherme d'équilibre étant obtenue de manière approchée à partir des boucles de balayage puis analysée par une étude en taille finie) iv) la démonstration numérique que la cohérence thermodynamique (plus précisément, l'équation de Gibbs reliant la densité du fluide adsorbé à la dérivée du grand potentiel par rapport au potentiel chimique) est violée le long des boucles d'hystérésis.

Le deuxième article intitulé *Mechanisms for gas adsorption and desorption in silica aerogels : the effect of temperature* s'intéresse plus particulièrement, comme son titre l'indique, à l'influence de la température sur les mécanismes d'adsorption et de désorption (dans le premier article, une seule température était considérée). Sont discutés successivement : i) l'évolution des boucles d'hystérésis avec la température, une fois encore en accord avec les résultats expérimentaux obtenus aussi bien par le groupe de M. Chan, que par celui de J. Beamish au Canada et celui de P.E. Wolf et L. Puech à Grenoble ii) le changement de morphologie des événements de condensation élémentaires (avalanches) durant le processus d'adsorption, qui explique la modification de la forme de l'isotherme iii) les différents mécanismes à la désorption, de la cavitation à haute température à la transition de dépiégeage à basse température, en passant par un régime intermédiaire de type « percolation d'invasion ». Le rôle essentiel joué par la surface extérieure de l'échantillon est particulièrement mis en évidence.

Le troisième article intitulé *Helium condensation in aerogel : avalanches and disorder-induced phase transition* revient beaucoup plus en détail sur les propriétés des avalanches à l'adsorption et sur la transition de phase hors d'équilibre caractérisée par l'apparition d'une avalanche macroscopique comme dans le RFIM à température nulle. Le calcul précis des propriétés des avalanches à température finie n'est nullement évident et il a nécessité la mise au point d'une procédure numérique élaborée. Sont successivement étudiés : i) l'évolution de la distribution de taille des avalanches en fonction de la température et de la porosité, mettant en évidence, à une certaine température, un comportement en loi de puissance dans les aérogels les plus dilués ii) l'évolution de la taille des avalanches le long de l'isotherme d'adsorption, le résultat essentiel étant que des avalanches de toutes tailles se produisent à un potentiel chimique donné (résultat en complète contradiction avec le modèle des pores indépendants) iii) l'évolution de la forme des avalanches,



mettant en évidence l'existence d'avalanches sphériques à la fin du processus d'adsorption (ce qui permet de tester sans ambiguïté la validité de l'équation de Kelvin macroscopique) iv) et enfin, le comportement de « scaling » des isothermes au voisinage de la transition critique, ce qui permet d'estimer les exposants et la ligne critique associés.

Dans le dernier article, intitulé *Gas adsorption/desorption in silica aerogels : a theoretical study of scattering properties*, nous calculons les corrélations dans le fluide adsorbé dans le but d'aider à l'interprétation des expériences de diffusion aux petits angles. On souhaite en particulier comprendre comment les différents mécanismes qui régissent l'adsorption et la désorption se traduisent dans les propriétés de structure et donc, indirectement, dans l'intensité diffusée. Seule l'influence de la température dans un gel de porosité intermédiaire est étudiée, mais les travaux précédents permettent de spéculer raisonnablement sur l'influence de la porosité. Les principaux résultats obtenus sont : i) la mise en évidence à basse température de corrélations dans le fluide de portée beaucoup plus grande que la longueur de corrélation de l'aérogel (aussi bien à l'adsorption qu'à la désorption) ii) la mise en évidence de corrélations fractales à la désorption, comme déjà observé dans d'autres solides mésoporeux tel que le Vycor. Nous terminons en calculant ce que serait l'intensité diffusée dans une expérience de SAXS. Il semble que nos prédictions soient en accord qualitatif avec les résultats expérimentaux disponibles.

Le lecteur notera certaines variations dans les notations utilisées dans les différents articles et nous le prions de nous en excuser. Plus gênant sans doute est le changement de définition de la température réduite entre les articles 2 d'un côté et 3 et 4 de l'autre. Pour unifier les échelles, il convient de diviser par deux toutes les températures de l'article 2. On pourra aussi noter une certaine évolution au cours du temps de notre interprétation des expériences effectuées par M. Chan et coll. avec l'hélium 4. Au départ, nous avons pensé, comme beaucoup d'autres, que les isothermes mesurées ne présentaient pas d'hystérésis au voisinage de  $T_c$  et qu'une véritable transition de phase d'équilibre liquide-vapeur avait été mise en évidence. À la lumière des travaux expérimentaux plus récents, il semble que tel n'est pas le cas. D'où une appréciation différente de ces résultats dans le premier article et dans les articles suivants. Quoi qu'il en soit, on remarquera que c'est surtout le phénomène d'hystérésis qui nous a préoccupé au cours de ce travail.

**Local mean-field study of capillary condensation in silica aerogels**

F. Detcheverry, E. Kierlik, M. L. Rosinberg, and G. Tarjus

*Laboratoire de Physique Théorique des Liquides, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France*

(Received 10 June 2003; published 17 December 2003)

We apply local mean-field (i.e., density functional) theory to a lattice model of a fluid in contact with a dilute, disordered gel network. The gel structure is described by a diffusion-limited cluster aggregation model. We focus on the influence of porosity on both the hysteretic and the equilibrium behavior of the fluid as one varies the chemical potential at low temperature. We show that the shape of the hysteresis loop changes from smooth to rectangular as the porosity increases and that this change is associated with disorder-induced out-of-equilibrium phase transitions that differ in adsorption and in desorption. Our results provide insight in the behavior of  $^4\text{He}$  in silica aerogels.

DOI: 10.1103/PhysRevE.68.061504

PACS number(s): 64.70.Fx, 64.60.-i, 75.60.Ej

**I. INTRODUCTION**

The influence of quenched disorder on phase transitions and critical phenomena continues to be the focus of intensive experimental and theoretical research activity. Major effects are expected and actually observed when the disorder couples linearly to the order parameter of the system, a situation that is realized when a fluid or a fluid mixture is confined within a porous glass or is in contact with the interconnected strands of a gel. A dilute rigid network is a particularly interesting medium from a theoretical perspective because exclusion (i.e., confinement) effects do not play a dominant role, so that the random-field Ising model (RFIM) may be a useful framework to interpret the experimental observations [1].

A striking example of the influence of a gel network on fluid phase behavior is provided by the thermodynamic studies of Chan and co-workers on  $^4\text{He}$  in silica aerogels of varying porosity. Silica aerogels are highly porous, fractal-like solids made of a tenuous network of  $\text{SiO}_2$  strands interconnected at random sites. In a 95% porosity aerogel, specific heat and adsorption (vapor-pressure isotherm) measurements [2] performed in the vicinity of the critical temperature of the pure fluid ( $T_c = 5.195$  K) show evidence of a phase separation between a low-density “vapor” phase (presumably composed of  $^4\text{He}$  vapor plus a liquid film around the silica strands [3]) and a high-density “liquid” phase filling the whole pore space. The first-order transition appears to terminate at a sharply defined critical point that is only 31 mK below  $T_c$ , which suggests that the system is in a weak random-field regime. The coexistence boundary in the presence of aerogel is, however, much narrower than in the pure system. Subsequently, similar results were obtained with  $\text{N}_2$  in the same aerogel, using light scattering and vapor-pressure isotherms [4]. Since out-of-equilibrium and hysteretic effects due to domain formation are generally observed in random-field systems below the critical temperature of the pure system (as illustrated by the behavior of binary mixtures in aerogels [5] and diluted antiferromagnets in a magnetic field [6]), it is noteworthy that no hysteresis is present in the measurements performed in Refs. [2,4]. The gel-fluid system has thus reached equilibrium within the time scale of the experiments, which is indeed found much longer than the

characteristic time of activated dynamics [4]. The situation changes, however, at lower temperatures and the adsorption of  $^4\text{He}$  in a 98% porosity aerogel is clearly hysteretic at 3.60 K and 2.34 K [7,8]. Both adsorption and desorption isotherms display a vertical step at well-defined pressures, but draining occurs at a lower pressure than filling [9]. The shape of the hysteresis loop, moreover, depends on the porosity of the aerogel: in an aerogel of 87% porosity,  $^4\text{He}$  adsorbs and desorbs gradually at 2.42 K and there is no signature of a “liquid-vapor” phase coexistence [see Fig. 4(c) in Ref. [8]]. Such hysteretic behavior is reminiscent of capillary condensation in a low-porosity solidlike Vycor glass where one observes a rapid increase of the adsorbed quantity at a pressure below the bulk saturated vapor pressure, but no sharp vertical step in the adsorption isotherms [10]. The mechanism for hysteresis in porous substrates has prompted much discussion in the literature and various explanations have been proposed, focusing either on single-pore metastability of the van der Waals type or on network pore-blocking effects [11]. Since both models seem completely inadequate to describe light aerogels, the  $^4\text{He}$  experiments raise several questions: what is the scenario for the change in the shape of the hysteresis loops [12]? Do filling and draining obey different mechanisms? What is the true equilibrium behavior when hysteresis is present?

These questions are addressed in the present work where we build on our earlier studies of capillary condensation in disordered porous solids [13–15], but focusing on aerogels. We are mainly interested in the influence of the porosity on the hysteretic behavior of sorption isotherms. This is partly motivated by theoretical studies of the zero-temperature RFIM which predict the existence of a disorder-induced out-of-equilibrium phase transition in the hysteresis loop [16]. The first experimental observations of this phase transition have been recently reported in the literature [17], and we argue that the change in the  $^4\text{He}$  adsorption isotherm from sharp to smooth can be interpreted within the same framework. We propose a different scenario for draining and we relate the observed behavior to an out-of-equilibrium phase transition associated with the depinning of the liquid-vapor interface. The approach we develop is similar to that used previously for calculating the irreversible behavior of spin glasses, random-field ferromagnets, and diluted antiferro-

magnets [18]; it consists in studying the evolution of the free-energy surface (more precisely, the grand-potential surface  $\Omega$ ) as the external driving field (here, the pressure  $P$  of the external vapor or, equivalently, the chemical potential  $\mu$ ) is changed.  $\Omega$  is a functional of the local fluid density and is treated in the mean-field approximation. At low temperatures this multidimensional free-energy landscape is characterized by a large number of local minima in which the system may be trapped. The main physical assumption underlying our description is that thermally activated processes play a negligible role on the time scale of the experiments (in other words, the dynamics is similar to that at  $T=0$ ). The evolution of the system then proceeds either continuously by the deformation of the local minimum in which the system is trapped or when this latter becomes unstable by a jump to another minimum (avalanche); the response to the driving field is then discontinuous and irreversible. Since it is impossible to perform such a study for a continuous model because of computational limitations (especially when finite-size scaling analysis is required near phase transitions), we adopt a lattice-gas description that incorporates at a coarse-grained level the geometric and energetic disorder of the gel-fluid mixture [19]. Previous work has shown that many of the phenomena observed in experiments on fluids in disordered porous solids can be reproduced qualitatively by such simple lattice models [13–15,20]. As in other studies of phase transitions in aerogel [21,22], we model the solid by a fractal structure obtained by diffusion-limited cluster-cluster aggregation.

The paper is organized as follows. In Sec. II, we introduce the lattice model and discuss some important features of the aerogel structure. In Sec. III, we present the local mean-field theory and describe the numerical procedure. The results for the adsorption, desorption, and equilibrium isotherms in 87% and 95% porosity aerogels at  $T/T_c=0.45$  are given in Sec. IV. The final section presents a summary and conclusion.

## II. LATTICE MODEL AND AEROGEL STRUCTURE

The lattice model used in this work describes the solid as a collection of fixed impurities that exert a random yet correlated (by the connectivity of the strands) external field on the atoms of the fluid. The Hamiltonian is given by [23,24]

$$\mathcal{H} = -w_{ff} \sum_{\langle ij \rangle} \tau_i \tau_j \eta_i \eta_j - \mu \sum_i \tau_i \eta_i - w_{sf} \sum_{\langle ij \rangle} [\tau_i \eta_j (1 - \eta_j) + \tau_j \eta_i (1 - \eta_i)], \quad (1)$$

where  $\tau_i=0,1$  is the usual fluid occupation variable ( $i=1, \dots, N$ ) and  $\eta_i=1,0$  is a quenched random variable that characterizes the presence of gel particles on the lattice (when  $\eta_i=0$ , site  $i$  is occupied by the gel);  $w_{ff}$  and  $w_{sf}$  denote, respectively, the fluid-fluid and solid-fluid attractive interactions,  $\mu$  is the fluid chemical potential, and the double summations run over all distinct pairs of nearest-neighbor (nn) sites. One can thus vary the gel porosity,  $p$

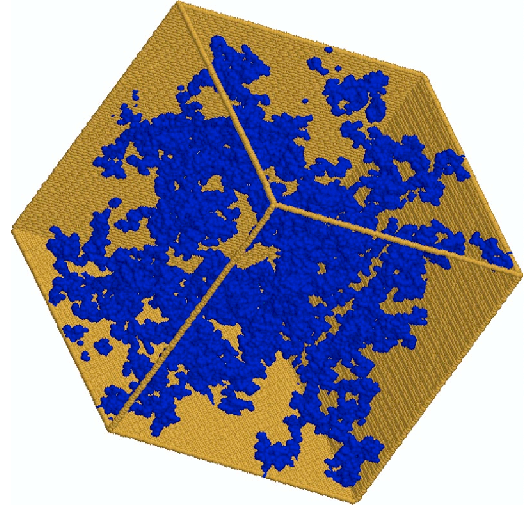


FIG. 1. Three-dimensional realization of a 98% porosity DLCA aerogel on a bcc lattice of size  $L=100$  with periodic boundary conditions.

$=(1/N)\sum_i \eta_i$ , by changing the number of solid sites or modify the “wettability” of the solid surface by changing the ratio  $y=w_{sf}/w_{ff}$ . For  $y=1/2$ , the model reduces to a site diluted Ising model, as can be seen by transforming the fluid occupation variable  $\tau_i$  to an Ising spin variable,  $s_i=2\tau_i-1$  [24]: preferential adsorption of the liquid phase onto the gel is thus modeled by  $y>1/2$ . Random fields are generated in the system when  $y \neq 1/2$ , and the fluctuating part of the field acting on spin  $s_i$  is proportional to the number of solid particles that occupy the nearest neighbors of site  $i$  [24]. This a discrete random variable that can take the values  $0,1, \dots, c$ , where  $c$  is the coordination number of the lattice, and whose probability distribution is strongly porosity dependent.

Gel configurations (i.e., sets  $\{\eta_i\}$ ) are generated by a standard on-lattice diffusion-limited cluster-cluster aggregation (DLCA) algorithm [25] adapted to a body-centered-cubic (bcc) lattice with periodic boundary conditions. The choice of the bcc lattice will be motivated in Sec. IV B. The DLCA algorithm mimics the growth process of base-catalyzed aerogels used in helium experiments, and it has been shown to reproduce the main structural features of these aerogels measured from scattering experiments [26]. A typical example of a 98% porosity DLCA aerogel on a lattice of linear size  $L=100$  is shown in Fig. 1 (from now on, we take the lattice constant  $a$  as the unit length; the total number of sites in the lattice is thus  $N=2L^3$ ). One can clearly see the fractal-like character of the gel network that results from the aggregation mechanism.

More quantitative information on the structural properties of the gel can be extracted from the two-point correlation function  $g(r)$ . Each curve shown in Fig. 2 corresponds to a different porosity  $p$  and results from an average over several simulations in a box of size  $L=100$  (for  $p=0.87, 0.92, 0.95$ ) or  $L=200$  (for  $p=0.97, 0.98, 0.99$ ). Only the most dilute samples exhibit a true intermediate regime described by the power-law behavior  $g(r) \approx r^{-(3-d_f)}$  revealing the fractal character of the intracluster density-density correlations [27]. For  $p=0.99$ , one finds  $d_f \approx 1.87$ , a value that lies in the range 1.7–1.9 expected for DLCA in three dimensions. Note,

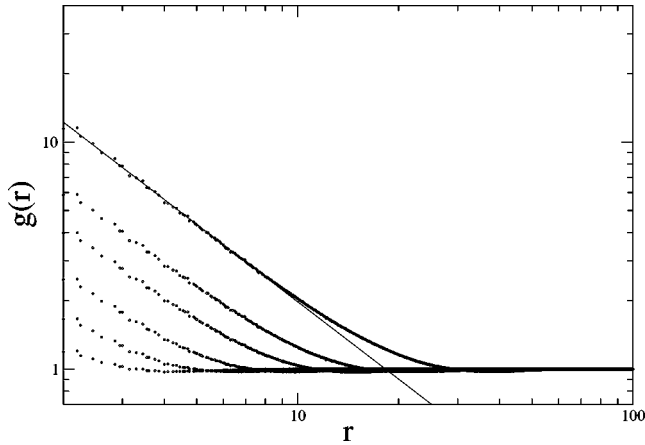


FIG. 2. Log-log plot of the aerogel correlation function  $g(r)$  for  $p=0.99, 0.98, 0.97, 0.95, 0.92,$  and  $0.87$  (from top to bottom). The solid line is a fit with slope  $-1.13$  that corresponds to the fractal regime for  $p=0.99$  (the unit length is the lattice constant  $a$ ).

however, that the fractal dimension decreases with increasing porosity [28], so that the asymptotic value must be somewhat smaller. Another estimation of  $d_f$  can be obtained from the average cluster size  $\xi_G$  by assuming that  $\xi_G$  varies as  $\rho_G^{-1/(3-d_f)}$ , where  $\rho_G=1-p$  is the gel concentration. As suggested in Ref. [26],  $\xi_G$  can be estimated from the location of the first minimum of  $g(r)$  (which is hardly visible on the scale of Fig. 2). The plot of  $\xi_G$  versus  $\rho_G$  shown in Fig. 3 yields  $d_f \approx 1.85$ . Since the correlation length is in the range  $650-1300 \text{ \AA}$  for a 98% base-catalyzed aerogel [3,29] and  $\xi_G(\rho_G=0.02) \approx 21$  in the simulation, one can estimate that the lattice constant  $a$  corresponds to about  $30-60 \text{ \AA}$ . This is consistent with the coarse-grained picture of a gel site representing a  $\text{SiO}_2$  particle with a diameter of about  $30 \text{ \AA}$ .

Another relevant length scale is the size of the largest cavity in the aerogel [30]. Figure 4 shows the distribution  $P(n)$  of nearest distances  $n$  from an empty site to the aerogel as a function of porosity (the integer “distance”  $n$  is defined

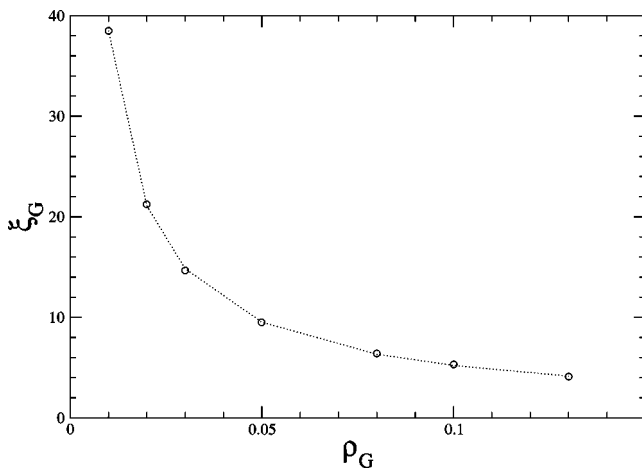


FIG. 3. Average cluster size  $\xi_G$  [estimated from the location of the first minimum of  $g(r)$ ] as a function of the gel concentration  $\rho_G=1-p$ . The dashed line corresponds to the power-law fit  $\xi_G = 0.707\rho_G^{-0.868}$ .

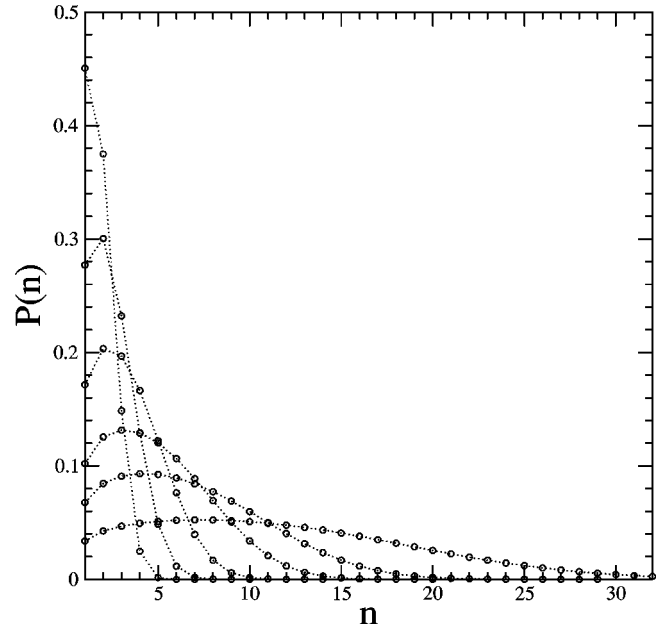


FIG. 4. Distribution  $P(n)$  of nearest distances from an empty site to the gel (see the text). From right to left:  $p=0.99, 0.98, 0.97, 0.95, 0.92, 0.87$  (the dashed lines are guides to the eye).

here as the length of the shortest path on the lattice from an empty site to a gel site;  $n=1$  means that the empty site is nn of a gel site). The plot is the normalized histogram of these distances and  $\sum_1^n P(n')$  gives the probability of being closer than  $n$  to the aerogel. One can see that the size of the largest cavity is  $n \approx 32$  for a 99% aerogel and decreases to  $n \approx 10$  for a 95% aerogel and to  $n \approx 5$  for a 87% aerogel. It is noticeable that the distribution changes significantly when decreasing the porosity from 95% to 87%. In the former case,  $P(n)$  has its maximum at  $n=2$  and there is a significant proportion of empty sites that are not in the immediate vicinity of the gel. In the latter case,  $P(n)$  is monotonic and strongly peaked at  $n=1$ , which indicates that most of the empty sites are very close to the gel. We shall see in Sec. IV A that these differences have important implications on the behavior of the fluid during adsorption.

It is clear from Fig. 3 that the minimum system size necessary to describe correctly collective effects occurring inside the aerogel on long length scales (such as a sharp condensation event in the *whole* pore space) depends strongly on the porosity. For instance, a box of linear size  $L=100$  is not large enough to represent the whole pore space of a 99% aerogel because it does not contain a sufficient number of connected fractal aggregates (a problem that cannot be cured by merely increasing the number of realizations). Within the framework of local mean-field theory, it is however impossible to simulate much larger lattices because the computational time and the memory storage requirement become prohibitive (at finite temperature, the local fluid densities are continuous variables, which forbids the use of bits algorithms). In the present work, we consider 95% and 87% aerogels for which we can investigate the statistics of collective events while working with lattices of reasonable size (between  $L=25$  and  $L=100$ ).

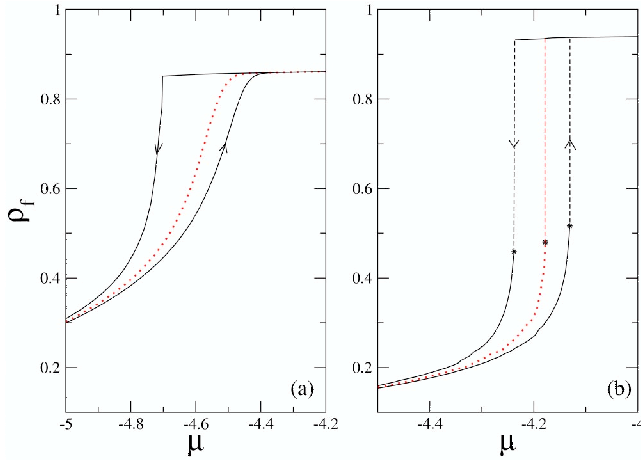


FIG. 5. Hysteresis loops in the 87% (a) and 95% (b) model aerogels calculated at  $T/T_c=0.45$ . Equilibrium isotherms are indicated by the dotted lines ( $w_{ff}$  is taken as the energy unit).

Since it has been shown previously that the interface between the porous solid and the bulk gas may have a dramatic effect on the desorption process [15], two different setups are considered. In the first one, the system is periodically replicated in all directions so that no interfacial effects are taken into account. In the second setup an interface is created by placing a slab of vapor of width  $L_b=10$  (the gas “reservoir”) in contact with one of the [100] faces of the simulation box. Periodic boundary conditions are then imposed in the  $y$  and  $z$  directions and reflective boundary conditions in the  $x$  direction (obtained by reflecting the lattice at the boundaries).

In order to completely specify the model, one must also fix the value of the interaction parameter  $y$ . As shown previously [15], the shape of the hysteresis loops changes with  $y$ . Since it is meaningless in a coarse-grained picture to compute  $y$  from the actual values of the fluid-fluid and solid-fluid van der Waals interactions, we have chosen its value so as to reproduce approximately the height of the hysteresis loop in the 87% aerogel at low temperature. Specifically, the results presented in this work are calculated with  $y=2$ , a value for which the filling of the 87% aerogel at the lower closure point of the hysteresis loop is roughly the same as in the experiment at  $T=2.42$  K (i.e., at  $T/T_c \approx 0.45$ ). This corresponds to about 1/3 of the filling reached at the plateau just before saturation, as can be seen in Fig. 4(c) of Ref. [8] [see also Fig. 5(a) below]. All calculations are done at this single reduced temperature (recall that  $kT_c/w_{ff}=c/4=2$  in the mean-field approximation).

### III. LOCAL MEAN-FIELD THEORY (LMFT) AND NUMERICAL PROCEDURE

For the present model, the LMFT consists in solving the self-consistent equations for the thermally averaged fluid densities  $\rho_i(\{\eta_i\}) = \langle \tau_i \eta_i \rangle_T$  obtained from minimizing the mean-field grand-potential functional [13]

$$\begin{aligned} \Omega(\{\rho_i\}) = & k_B T \sum_i [\rho_i \ln \rho_i + (\eta_i - \rho_i) \ln(\eta_i - \rho_i)] \\ & - w_{ff} \sum_{\langle ij \rangle} \rho_i \rho_j - \mu \sum_i \rho_i \\ & - w_{sf} \sum_{\langle ij \rangle} [\rho_i(1 - \eta_j) + \rho_j(1 - \eta_i)]. \end{aligned} \quad (2)$$

The variational procedure  $\delta\Omega/\delta\rho_i=0$  gives a set of  $N$  coupled nonlinear equations

$$\rho_i = \frac{\eta_i}{1 + \exp\left[-\beta\left(\mu + w_{ff} \sum_{j/i} [\rho_j + y(1 - \eta_j)]\right)\right]}, \quad (3)$$

where  $\beta=1/(k_B T)$  and the sum runs over the  $c$  nearest neighbors of site  $i$ . At low temperature, these equations may have several solutions, and the grand potential corresponding to solution  $\{\rho_i^\alpha\}$  is given by [14]

$$\Omega^\alpha = k_B T \sum_i \eta_i \ln\left(1 - \frac{\rho_i^\alpha}{\eta_i}\right) + w_{ff} \sum_{\langle ij \rangle} \rho_i^\alpha \rho_j^\alpha. \quad (4)$$

By using an iterative method to solve Eqs. (3), one only finds solutions that are only local minima of the grand-potential surface, i.e., metastable states [18].

For a given realization of the aerogel, the sorption isotherms [i.e., the curves  $\rho_f=(1/N)\sum_i \rho_i(\{\eta_i\}, \mu)$ ] are obtained by increasing or decreasing the chemical potential in small steps  $\delta\mu$ . At each subsequent  $\mu$ , the converged solution at  $\mu - \delta\mu$  (on adsorption) or at  $\mu + \delta\mu$  (on desorption) is used to start the iterations. The isotherms are then averaged over a number of gel realizations depending on the system size. In order to determine the equilibrium isotherms, we have also searched for additional solutions of Eqs. (3) inside the hysteresis loop by performing scanning trajectories, as explained below in Sec. IV C.

To accelerate the convergence of the numerical procedure, we have introduced the following two modifications in the iteration algorithm. First, the local densities  $\rho_i$  are updated during each iteration step, i.e., the new value of  $\rho_i$  is substituted into the right hand side of Eqs. (3) before waiting for the rotation through the indices  $i$  to be completed. Second, at each iteration step, fluid sites are sorted into two groups, “active” and “passive,” according to the relative change in the local density. At the beginning of the calculation, all sites are active and the procedure stops when all sites are passive. At each iteration only active sites are considered and their new density is calculated using Eqs. (3). If  $|\rho_i^{(n)} - \rho_i^{(n-1)}|/\rho_i^{(n-1)} < 10^{-6}$ , where  $n$  denotes the  $n$ th iteration, the site  $i$  becomes passive; otherwise it remains active and its nearest neighbors become (or remain) active (some sites can thus be passive during a few iterations and become active again).

The advantage of this algorithm is that the number of active sites may quickly become a small fraction of the total number of sites, which of course significantly reduces the overall computation time. For instance, the number of active

sites is only  $O(L^2)$  when a planar liquid-vapor interface propagates through the system. We have checked that the numerical results are not different (to the precision of the calculations) from those obtained without updating or with using a more standard convergence criterion, such as in our previous studies of fluid adsorption in random matrices [13–15]. Convergence (to an accuracy of  $10^{-6}$ ) typically requires between  $10^2$  and  $10^3$  iterations, and several CPU hours on a 2.4 GHz workstation are needed to calculate a single adsorption isotherm in a system of linear size  $L = 100$  (using a step  $\delta\mu/w_{ff} = 10^{-2}$  or  $10^{-3}$  to increment the chemical potential). The search for equilibrium isotherms is much more time consuming (see below in Sec. IV C) and has been made possible by using parallel computation on a Beowulf cluster of 24 processors.

**IV. RESULTS AND DISCUSSION**

The results of the present study are summarized in Fig. 5 that shows the adsorption, desorption, and equilibrium isotherms calculated for the 87% and 95% model aerogels for  $y=2$  and  $T/T_c=0.45$  (from now on,  $\mu$  is in units of  $w_{ff}$ , the fluid-fluid interaction parameter). These curves result from the detailed numerical analysis described in the following and correspond to the thermodynamic limit. The most striking feature is the change in the shape of the hysteresis loop from smooth to rectangular as the porosity increases. This change is similar to that observed experimentally by Chan and co-workers [see Figs. 4(b) and 4(c) in Ref. [8]]. As is explained below, we predict that the three isotherms (adsorption, desorption, and equilibrium) are discontinuous in the 95% aerogel (at least within mean-field theory where thermal fluctuations are neglected). The underlying physical mechanisms are, however, quite different.

**A. Adsorption**

We first examine the adsorption process. Calculations performed in the presence and in the absence of a gel/reservoir interface yield isotherms that are almost indistinguishable (except for the smallest system sizes), confirming the conclusion reached in our previous work [15] that adsorption does not depend on the existence of a free surface. This is also in line with the results of previous calculations done in single slitlike or cylindrical pores [31].

In Figs. 6(a) and 6(b) are shown some adsorption isotherms calculated in 87% and 95% porosity samples of linear size  $L=50$  and  $L=100$ , respectively (this corresponds to roughly the same ratio  $L/\xi_G \approx 10$ ). In both cases, we focus on the region where the adsorption is the steepest (see Fig. 5). At lower coverages, the isotherms look gradual and smooth in the two systems, but as  $\mu$  increases, they consist of little steps of varying sizes. In the 87% aerogel, the size of these “avalanches” remains small all the way up to the slowly increasing plateau that extends to saturation. On the other hand, in the 95% aerogel, the size of the jumps tends to increase with  $\mu$  and in most of the samples there is a large final avalanche after which the filling is almost complete [there are however some rare realizations where the last

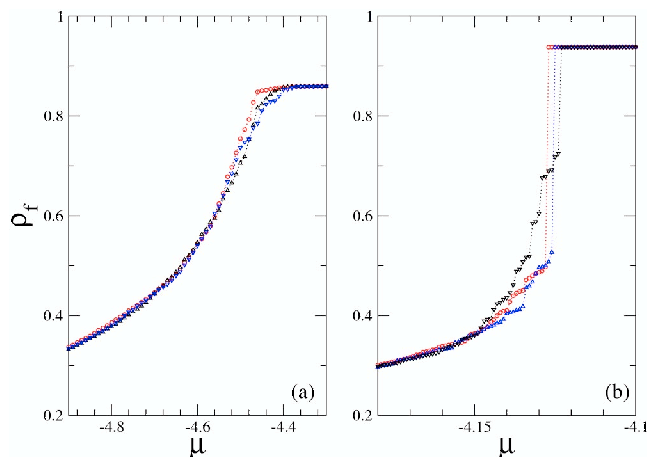


FIG. 6. Representative adsorption isotherms in 87% (a) and 95% (b) aerogels. System sizes are  $L=50$  (a) and  $L=100$  (b). Notice the change in the scale of the x axis between the two figures.

jump is not much larger than the preceding ones, as illustrated by one of the isotherms in Fig. 6(b)].

In order to better visualize the underlying microscopic mechanism, we show in Figs. 7 and 8 some cross sections of typical 87% and 95% porosity samples for different values of the chemical potential along the isotherms (here, the size of both systems is  $L=100$ ). One can see that in both aerogels the first stage of the adsorption process is the formation of a liquid layer that coats the aerogel strands. Then, as  $\mu$  increases, the film thickens and condensation occurs in the smallest crevices defined by neighboring gel strands. In the 87% aerogel, it is difficult to discriminate between these two filling processes because the available empty space is small, as illustrated by Fig. 4. For the same reason, the vapor bubbles that remain in the system at  $\mu=-4.5$  are isolated,

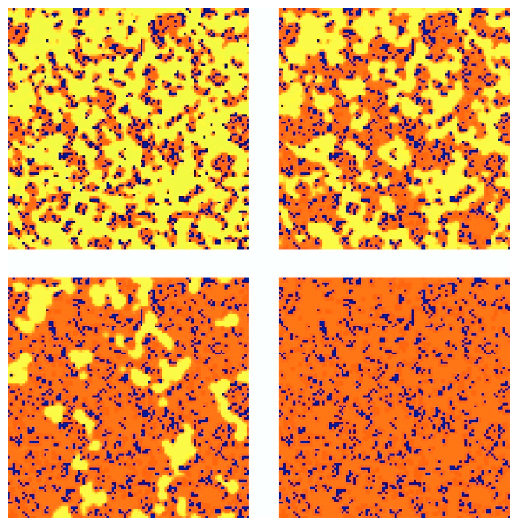


FIG. 7. Cross section of a 87% aerogel sample on adsorption at  $\mu=-5, -4.64, -4.5,$  and  $-4.35$  ( $L=100$ ). Gel sites are shown in black and fluid density is shown as various degrees of gray (or red in the online version). As explained in the text, one can actually distinguish only two regions corresponding, respectively, to  $\rho_i \leq 0.05$  [light gray] and  $\rho_i \geq 0.95$  [dark gray].

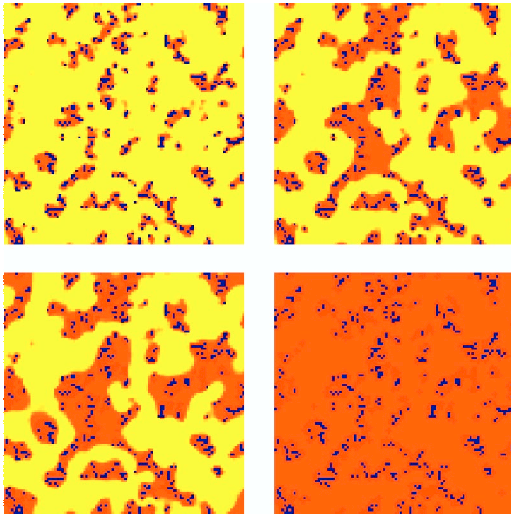


FIG. 8. Same as Fig. 7 for a 95% sample at  $\mu = -4.5$ ,  $-4.16$ ,  $-4.13$ , and  $-4.125$  ( $L = 100$ ). This is one of the samples shown in Fig. 5(b).

and, as they shrink in size, the adsorption continues gradually until the solid is completely filled with liquid. This is precisely the scenario described in Ref. [8] from the experimental observations with  $^4\text{He}$ . This is also similar to what happens in a low-porosity glass such as Vycor [32]. On the contrary, in the 95% sample, one clearly distinguishes the small capillary condensation events that occur in some regions of the aerogels (compare the figures for  $\mu = -4.16$  and  $\mu = -4.13$ ) and the major final event that corresponds to the filling of a large void space spanning the whole sample (as  $\mu$  is increased from  $-4.13$  to  $-4.125$ ). Note that the local liquid-vapor interfaces inside the gel are very sharp at this low temperature, which explains why one can only distinguish two different regions in Figs. 7 and 8. Indeed, as illustrated in Fig. 9 for the lighter aerogel, it is found that the distribution of  $\rho_i$ 's is bimodal, with most of the fluid sites having a density lower than 0.05 or larger than 0.95 (the distribution is similar in the 87% porosity aerogel with just a little more intermediate densities).

From these results (see, for instance, the cross section of the 95% aerogel at  $\mu = -4.13$ ), there is no indication that the radius of curvature of the liquid-vapor interface is concave and uniform throughout the sample just before the major condensation event, as was suggested in Ref. [8]. This makes unlikely any interpretation in terms of a traditional capillary condensation model based, for instance, on the application of the Kelvin equation [3,33]. Indeed, condensation in the remaining void space is itself triggered by a condensation event that occurs in one (or several) small region of the aerogel and that induces further condensation in the system. This collective behavior in the form of avalanches of varying sizes is similar to that of the Gaussian RFIM at  $T = 0$  proposed by Sethna and co-workers to describe the Barkhausen effect in low- $T$  ferromagnetic materials [16]. Increasing slowly the chemical potential of the adsorbed fluid is equivalent to increasing adiabatically the applied field in a ferromagnet, and changing the porosity of the aerogel modifies the amount of quenched disorder in the system. In the

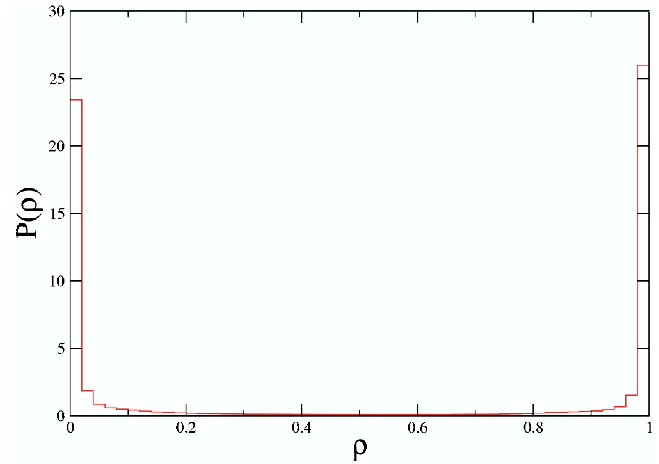


FIG. 9. Histogram of the local fluid densities  $\rho_i$  in the 95% aerogel sample of Fig. 8 at  $\mu = -4.13$ .

RFIM, the amount of disorder is controlled by the width of the random-field distribution: only small avalanches are observed for large disorder, resulting in a smooth hysteresis loop, whereas one macroscopic avalanche produces a discontinuity in the magnetization for small disorder [16,34]. The transition between these two regimes for a certain value of the disorder corresponds to a critical out-of-equilibrium phase transition at which the distribution of avalanches follows a power law.

The existence of a major condensation event in most of the 95% samples of size  $L = 100$  therefore suggests that there is one macroscopic (i.e., infinite) avalanche in the thermodynamic limit, corresponding to a finite jump in the adsorption isotherm. However, this can be only confirmed by performing a finite-size scaling analysis of the isotherms obtained after averaging over many gel realizations. We indeed observe significant sample-to-sample fluctuations both in the location and the height of the largest jump. Such average isotherms are shown in Fig. 10. For the 87% aerogel, there is

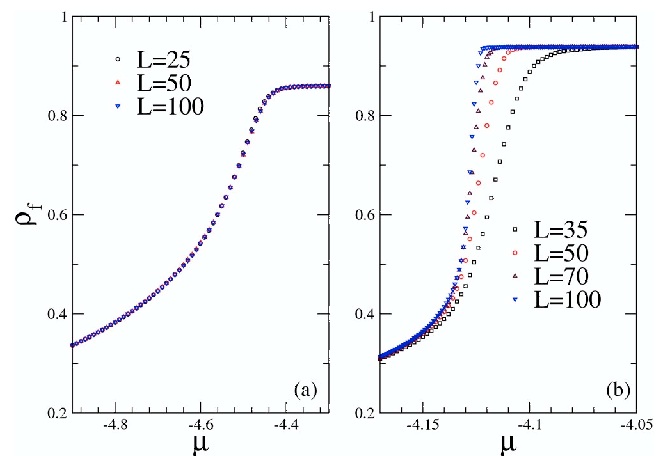


FIG. 10. Average adsorption isotherms in 87% (a) and 95% (b) aerogels for different system sizes. The number of gel realizations ranges from 500 ( $L = 35$ ) to 20 ( $L = 100$ ) for the 87% aerogel and from 2000 ( $L = 35$ ) to 300 ( $L = 100$ ) for the 95% aerogel.

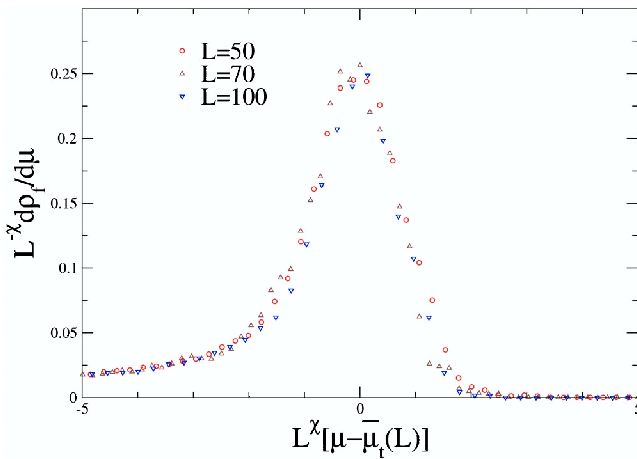


FIG. 11. Scaling plot of the compressibility curves  $d\rho_f/d\mu$  during adsorption in the 95% aerogel with  $\chi=1.22$  [ $\bar{\mu}_t(L)=-4.123$ ,  $-4.126$ , and  $-4.128$  for  $L=50$ ,  $70$ , and  $100$ , respectively; extrapolation to  $L\rightarrow\infty$  gives  $\mu_t=\lim_{L\rightarrow\infty}\bar{\mu}_t(L)\approx-4.131$ ].

obviously no size dependence and we can safely conclude that the adsorption is gradual in the thermodynamic limit. On the contrary, in the lighter aerogel, the isotherms look steeper and steeper as the system size is increased and the results suggest that there is indeed a discontinuity when  $L\rightarrow\infty$  (the isotherm corresponding to  $L=35$  is shown here for completeness, but this size is probably too small to describe properly a 95% aerogel). As we discussed elsewhere [14] in the case of fluid equilibrium behavior in purely random solids, one expects that the maximal slope of the isotherms should scale as  $L^{3/2}$  at a first-order transition [assuming that the location of the largest jump fluctuates around its mean value  $\bar{\mu}_t(L)$  with a variance  $\delta\mu_t(L)^2\propto L^{-3}$ ]. As shown in Fig. 11, one can obtain a reasonably good collapse of the  $L=50$ ,  $70$ , and  $100$  irreversible “compressibility” curves  $d\rho_f/d\mu$  by using the scaling variable  $L^\chi\{\mu-\bar{\mu}_t(L)\}$  with  $\chi\approx 1.22$ .

There are at least two possible explanations for the discrepancy with the expected value  $\chi=3/2$ . First, the system sizes could still be too small so that too many gel realizations would have a nontypical behavior, with several avalanches of similar heights (note that in a coarse-grained picture of a 95% gel-fluid system where a region of size  $\xi_G$  is represented by a single effective spin, there would be only about  $10^3$  such effective spins in a sample of size  $L=100$ ). Second, one may be close to the critical value  $p_c$  of the disorder, i.e., the critical value of the porosity for  $\gamma=2$  and  $T/T_c=0.45$ , for which the infinite avalanche first appears. Studies of the  $T=0$  RFIM have shown, moreover, that the critical region is unusually large [16]. The value  $\chi=1.22$  is compatible with the predictions of Sethna and co-workers, with  $\chi=\beta\delta/\nu\approx 2-\eta$  [35], although one cannot also exclude that the exponents differ from those of the conventional RFIM because of the presence of impurities [36]. In any case, it seems reasonable, on the basis of the present calculations, to predict the existence of a phase transition with most probably a discontinuity in the adsorption isotherm in the thermodynamic limit, as shown in Fig. 5(b).

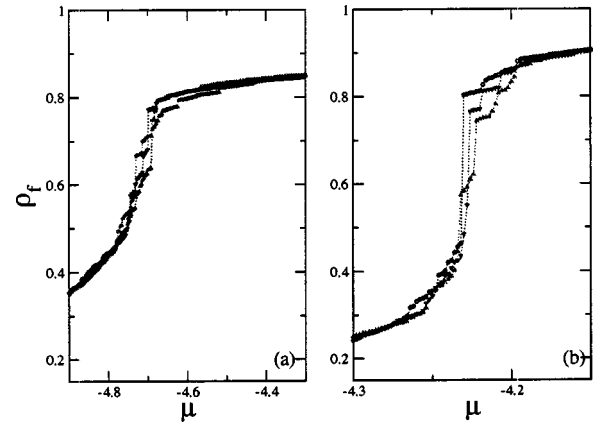


FIG. 12. Desorption isotherms in 87% (a) and 95% (b) aerogels. System sizes are  $L=50$  (a) and  $L=100$  (b).

### B. Desorption

As discussed elsewhere [15], fluid desorption in disordered porous solids can take place via several different mechanisms, depending on the temperature and on the structural and energetic properties of the solid (in Ref. [15], however, only the influence of the interaction parameter  $\gamma$ , i.e., of the wetting properties of the adsorbed fluid, was described). In a first mechanism, desorption is due to the appearance of vapor bubbles in the bulk of the material, bubbles that grow, coalesce, and eventually extend over the whole pore space. The mass adsorbed then decreases continuously. In the other mechanisms, draining of the solid starts from the surface, and the desorption is associated with the penetration of a vapor-liquid interface which was previously pinned by the irregularities of the solid structure for  $\mu$  larger than some threshold value  $\mu_c$  (the “depinning” threshold). The desorption curve is then either gradual or discontinuous, depending on whether the growth of the vapor domain is isotropic and percolationlike (self-similar), or compact (self-affine). In those cases the transition is however always critical because the scale of the rearrangements of the interface diverges as  $\mu\rightarrow\mu_c^+$ . This is very similar to the physics of fluid invasion in porous media [37], although we are considering here a single compressible fluid, and of field-driven domain wall motion in disordered magnets [38].

In order to find what are the relevant mechanisms in the 87% and 95% aerogels for  $\gamma=2$  and  $T/T_c=0.45$ , we have studied the two systems in the presence and in the absence of the interface with the gas reservoir. In the latter case, we find that emergence of vapor bubbles in the bulk of the solid only occurs at low values of the chemical potential ( $\mu\approx-5.27$  and  $\mu\approx-5.25$  for 87% and 95% aerogels, respectively), very close to the value  $\mu_{spi}=-5.249$  corresponding to the liquid (mean-field) spinodal of the bulk fluid at  $T/T_c=0.45$ . This shows that the perturbation induced by the solid is too small to displace significantly the liquid spinodal. On the other hand, the contact with the ambient vapor at the surface of the gel has a major influence, as illustrated in Fig. 12 by typical desorption isotherms calculated in the presence of a free surface. One can see that when decreasing the chemical potential all the curves exhibit a pronounced drop much before



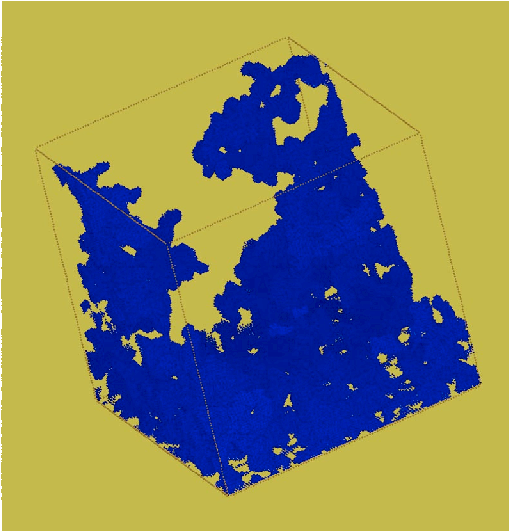
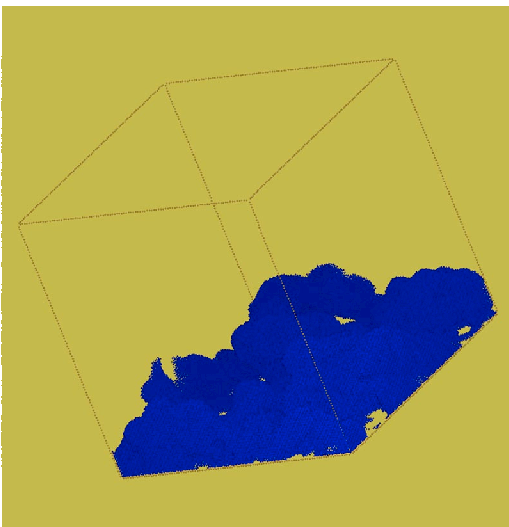


FIG. 13. Invading vapor domain  $V_i$  (in dark) in a 87% aerogel at  $\mu = -4.706$  ( $L = 100$ ). 10% of the fluid has drained out. The gas reservoir located at the bottom of the box and the aerogel are not shown.

vapor bubbles appear in the bulk of the material. This is a clear indication that the mechanism of desorption is due to the surface.

The isotherms shown in Fig. 12 consist of many steps of varying size, but it also appears that one step is significantly larger than the other ones in most of the 95% samples, a feature that is not present in the isotherms of the 87% aerogel. This suggests that the growth morphology of the invading vapor domain may change with the porosity. This is confirmed by the snapshots displayed in Figs. 13 and 14 that show the invading vapor domain in two typical 87% and 95% samples when about 10% of the fluid has drained out of the aerogel. This is just after the onset of the sharp drop in the isotherms. As in the case of adsorption, we find that the distribution of  $\rho_i$ 's is bimodal in this range of chemical potentials, with most of the fluid sites having a density lower



96  
FIG. 14. Same as Fig. 13 but for a 95% aerogel at  $\mu = -4.220$ .

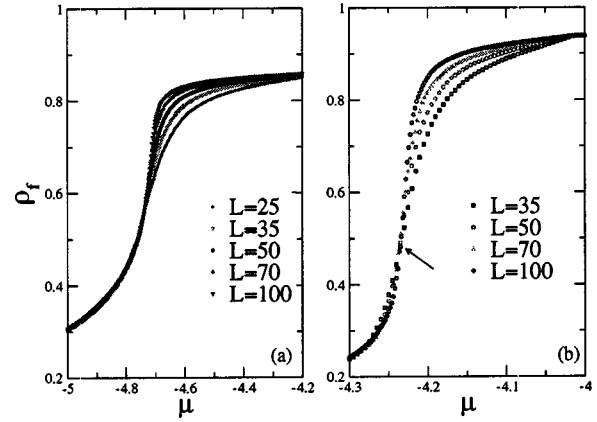


FIG. 15. Average desorption isotherms in 87% (a) and 95% (b) aerogels for different system sizes. The number of gel realizations ranges from 1000 ( $L = 25$ ) to 100 ( $L = 100$ ) for the 87% aerogel and from 1000 ( $L = 35$ ) to 200 ( $L = 100$ ) for the 95% aerogel. The arrow in (b) indicates the common intersection of the curves.

than 0.05 or larger than 0.95. One can thus identify unambiguously the emptied sites. Although the volume occupied by the vapor is the same in the two samples (about 200 000 sites), the morphology of the domain is remarkably different. In the 87% aerogel, the vapor domain exhibits an intricate isotropic structure that resembles that produced in invasion percolation. In contrast, the domain looks compact with a self-affine interface in the lighter aerogel. This is very similar to the two regimes observed in the  $T = 0$  RFIM when an interface separating two magnetic domains is driven by an external field [40]: when the disorder is large, the interface forms a self-similar pattern with a large-scale structure characteristic of percolation, whereas the growth is compact and the domain wall forms a self-affine fractal surface at intermediate degrees of disorder (note that the use of the body-centered cubic lattice has allowed us to suppress the faceted growth regime that is observed at  $T/T_c = 0.45$  in the 95% porosity aerogel on the simple cubic lattice [39]; this regime is an artifact of the lattice description).

In order to confirm the existence of two growth regimes and to determine the actual behavior in the thermodynamic limit, a finite-size scaling analysis of the desorption isotherms is required. Average isotherms calculated for different system sizes are shown in Fig. 15. By analogy with the problem of a driven interface in the  $T = 0$  RFIM, one expects that the total volume  $V_i(\mu)$  of the invading vapor domain shows a power-law divergence at the depinning threshold  $\mu_c$ . Then, assuming that the only relevant length scales near  $\mu_c$  are the system size  $L$  and a single correlation length  $\xi \sim [(\mu - \mu_c)/\mu_c]^{-\nu}$ , the dependence of  $V_i$  on system size should be described by the scaling form  $L^{D_f}g(x)$ , where  $D_f$  is the fractal dimension characterizing the domain and  $g$  is a universal function of the scaling variable  $x = L^{1/\nu}(\mu - \mu_c)/\mu_c$  [40].

In both aerogels, one observes important finite-size effects (see Fig. 15), but, unfortunately, they are not only due to the existence of a diverging correlation length in the system but also due to boundary effects. There is indeed an initial re-

gime in which desorption is due to the draining of large crevices at the surface of the gel where the fluid is in direct contact with the ambient vapor. For a given porosity, the number of these crevices is proportional to  $L^2$  and the contribution to the fluid density is thus proportional to  $1/L$ . It turns out that this initial regime extends to rather low values of the chemical potential ( $\mu \approx -4.6$  and  $\mu \approx -4.15$  for the 87% and 95% aerogels, respectively), so that the scaling region around the depinning threshold is too small to be studied properly and to extract the values of the critical exponents (such an effect is not present in the numerical studies of domain growth in the standard  $T=0$  RFIM [38] because there is a different random field on *each* site of the lattice and no equivalent of the crevices). We note, however, that the curves in Fig. 15(b) have a common intersection at  $\mu \approx -4.24$ , in contrast with those in Fig. 15(a). This is consistent with the scaling ansatz for the volume of the invading vapor domain with  $D_f=3$  for the 95% aerogel and  $D_f < 3$  for the 87% aerogel. We thus conclude that the desorption seems to be discontinuous in the first case and gradual (percolation-like) in the second one.

This leads to the isotherms shown in Fig. 5. Their shape resembles that of the experimental curves in Figs. 4(b) and 4(c) of Ref. [8]. The minor differences can be rationalized: the experimental isotherm in the 87% aerogel [Fig. 4(c) in Ref. [8]] does not exhibit a sharp kink at  $\mu_c$ , but this rounding may be due to the activated processes that are neglected in the present treatment; Fig. 4(b) in Ref. [8] corresponds to a 98% aerogel, which probably explains why the shape of the hysteresis is more rectangular than in the present Fig. 5(b).

### C. Equilibrium

In order to determine the equilibrium isotherms, one has to find, for each value of  $\mu$ , the lowest lying state(s) among all the metastable states obtained from Eqs. (3). A complete enumeration of these states is, however, an impossible numerical task, and like in previous work [13,14], we have only calculated a limited number of states that, hopefully, can provide a good approximation of the equilibrium isotherm. This can be checked *a posteriori* by using the Gibbs adsorption equation  $\rho_f = -\partial(\Omega/N)/\partial\mu$ , which is only satisfied by the equilibrium curve [13]. In Refs. [13,14], we searched for metastable states inside the hysteresis loop by starting the iterative procedure with initial configurations corresponding to uniform fillings of the lattice (with  $\rho_i^{(0)} = \rho$  varying between 0 and  $1-p$ ). This method, however, does not converge in dilute aerogels because the structure is very inhomogeneous and correlated, at least for distances smaller than  $\xi_G$ . It is then likely that all metastable fluid configurations are also very inhomogeneous and cannot be reached iteratively from initial uniform fillings. We have thus searched for metastable states by calculating desorption and adsorption scanning curves, i.e., by performing incomplete filling or draining of the aerogel and then reversing the sign of the evolution of the chemical potential. For convenience, these (very long) calculations are done in systems with periodic boundary conditions in all directions, i.e., in the absence of an interface with the reservoir [41].

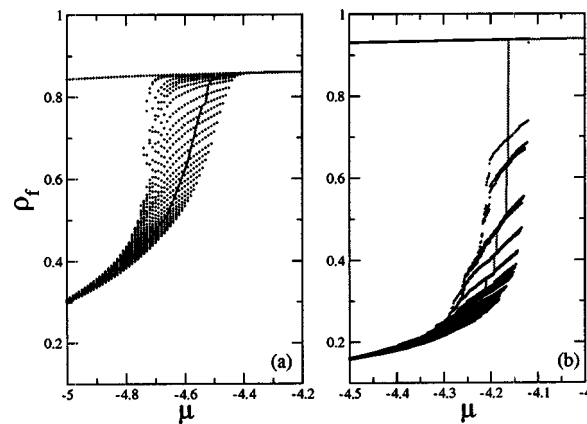


FIG. 16. Typical desorption scanning curves (points) and equilibrium isotherms (solid lines) in 87% (a) and 95% (b) aerogels ( $L=70$ ).

Some typical desorption scanning curves are shown in Figs. 16(a) and 16(b). In both cases, the top curve is the major desorption branch, and by comparing with the isotherms shown in Figs. 12 or 15, it is clear that the part of this branch extending to low  $\mu$ 's and corresponding to liquidlike metastable states that are isolated from the other states is an artifact coming from the absence of the interface with the reservoir. We also notice that there are no scanning curves in the upper part of the hysteresis loop for the 95% sample. This is because there is a jump in the adsorption isotherm and, thus, there are no intermediate states from which desorption can be started. Therefore the states contained in this region of the plane  $(\rho_f, \mu)$  cannot be reached by performing scanning trajectories [42]. (Further work is clearly needed to determine if there are no metastable states at all in this region or if the states can be obtained, by other means, for instance, by changing the temperature.)

Figure 16 also shows the approximate equilibrium isotherms obtained by selecting, for each value of  $\mu$ , the state  $\alpha$  that gives the lowest value of the grand potential, as calculated from Eq. (4). We have checked that taking into account the additional metastable states obtained from the adsorption scanning curves did not change significantly the results (as in Ref. [14], we have also checked that keeping all solutions with a weighting factor equal to the Boltzmann factor gives the same isotherms). As illustrated in Figs. 17(b) and 18(b), the Gibbs adsorption equation is very well verified along these curves. This indicates that we have indeed obtained a good approximation of the true equilibrium isotherms. In contrast, thermodynamic consistency is strongly violated along the adsorption and desorption branches [see Figs. 17(a) and 18(a)]. The presence of  $(\delta)$  peaks in  $\partial\Omega/\partial\mu$  also shows that the grand potential  $\Omega$  changes discontinuously (as the fluid density  $\rho_f$ ) during adsorption and desorption in a single finite sample. On the other hand,  $\Omega$  is continuous (but  $\rho_f$  is discontinuous) along the equilibrium isotherm, as already noticed in Ref. [14].

One can see from Figs. 16(a) and 16(b) that the equilibrium behavior is different in the 87% and 95% porosity aero-

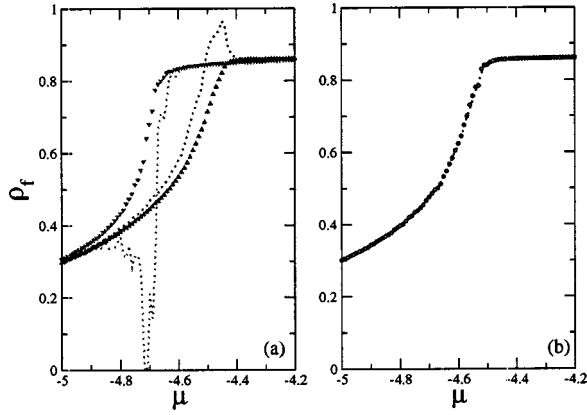


FIG. 17. Check of thermodynamic consistency along the adsorption, desorption, and equilibrium isotherms for a 87% porosity aerogel ( $L=70$ ). (a) Adsorption and desorption and (b) equilibrium. Symbols: average fluid density  $\rho_f$ . Dashed curves: related quantity obtained by differentiating the corresponding grand potential with respect to the chemical potential.

gels. In particular, there is a large final jump in the isotherm of Fig. 16(b). The same feature exists in all samples, but in order to conclude on the actual behavior in the infinite system one has again to analyze the size dependence of the average isotherms. This is shown in Fig. 19. For the 87% aerogel, there is almost no size dependence and it is clear that no transition occurs when  $L \rightarrow \infty$ . On the other hand, for the 95% aerogel, the isotherms become steeper as  $L$  increases and there is a rather well defined common intersection at  $\mu_t \approx -4.17$ . This is a clear indication that a phase transition does occur in the thermodynamic limit. However, we have not succeeded in obtaining a satisfactory collapse of the isotherms using the scaling reduced variable  $L^{3/2}[\mu - \mu_t(L)]/\mu_t(L)$  as was done in Ref. [14] in the case of a random solid. The origin of this problem is still unclear, but we suspect that the system sizes are again too small. Indeed, we note that the maximal slope increases rather weakly between  $L=35$  and  $L=70$ , but has a size dependence consistent with the exponent  $3/2$  between  $L=70$  and  $L=100$ . We thus conclude that our results are consistent with a discontinuous jump in the thermodynamic limit, as indicated in Fig.

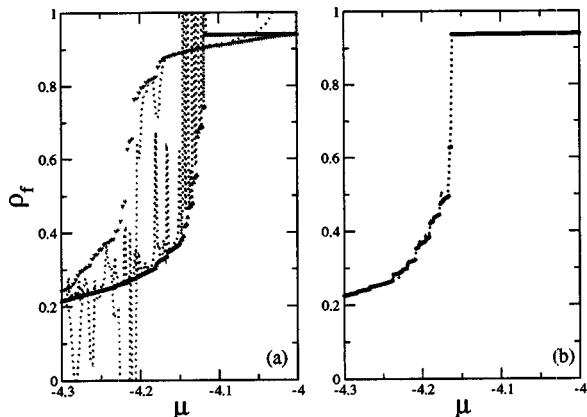


FIG. 18. Same as Fig. 17 but for a 95% aerogel.

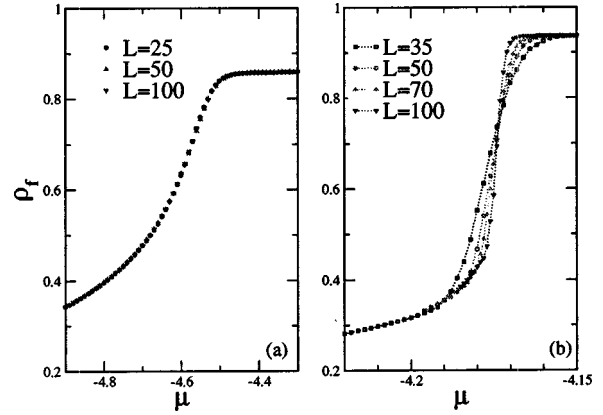


FIG. 19. Average equilibrium isotherms in 87% (a) and 95% (b) aerogels for different system sizes. The number of gel realizations ranges from 500 ( $L=25$ ) to 20 ( $L=100$ ) for the 87% aerogel and from 2000 ( $L=35$ ) to 200 ( $L=100$ ) for the 95% aerogel.

5(b). This corresponds to a true equilibrium liquid-vapor phase separation in the system.

V. SUMMARY AND CONCLUSION

In this paper, we have proposed an interpretation of the hysteretic behavior observed in the experiments of  $^4\text{He}$  adsorption in light silica aerogels. The overall shape of the experimental hysteresis loops is well described by our theoretical model and we have been able to reproduce the dramatic influence of porosity. In this interpretation, the disordered character of the aerogel structure plays an essential role, the porosity  $p$  being the tunable parameter that controls the amount of disorder in the system. The history-dependent behavior is thus associated with the presence of many metastable states in which the system may be trapped and that prevent thermal equilibration at low temperatures. The most important conclusion of our study is that adsorption and desorption obey to different mechanisms and may be gradual or discontinuous, depending on the porosity. Adsorption is insensitive to the presence of the interface between the solid and the external vapor, and the change in the shape of the isotherm from smooth to discontinuous as  $p$  increases from 87% to 95% has been related to the appearance of an infinite avalanche occurring in the bulk of the system, similar to what happens in the  $T=0$  RFIM below the critical disorder [16]. In contrast, desorption is triggered by the presence of the outer surface and an associated depinning transition. The change in the shape of the isotherm is then related to a change in the morphology of the invading vapor domain from percolationlike to compact (note however that the mechanism may be different in aerogels of lower porosity [43]).

One must keep in mind that our calculations are based on local-mean-field theory in which disorder-induced fluctuations are properly accounted for but thermal fluctuations are neglected. This appears to be a reasonable assumption at very low temperatures where the time scale associated with thermally activated processes is much larger than the experimental time scale. In this case, both the adsorption and de-

sorption branches are metastable and we have shown that the true equilibrium isotherm (which probably cannot be reached experimentally) is somewhere in between: this isotherm also changes from gradual to discontinuous as  $p$  increases. The situation is different at higher temperature (in the vicinity of  $T_c$ ) since true equilibrium behavior without hysteresis has been observed experimentally [2,4]. It will be of interest, therefore, to study the influence of temperature on the hysteretic behavior and to understand how the dynamics of relaxation towards equilibrium changes with  $T$  (see, e.g., Ref. [44] for a recent study of the relaxation behavior associated with capillary condensation in a lattice model of Vycor).

Finally, we suggest that the scenario for filling and draining described in this work could be tested in more detail by performing experiments in a series of aerogels of gradually increased porosity. If our interpretation of the adsorption process in terms of avalanches is correct, there should exist a value of the porosity for which the isotherm becomes critical and the distribution of avalanche sizes follows a power law with well-defined critical exponents [16]. Using superfluid

instead of normal  $^4\text{He}$  could perhaps allow us to observe distinct avalanche events in the aerogel and to study their statistical properties. Such a study has been performed recently in the nanoporous material nucleopore by a capacitance technique [45]. One could also check that the draining of the aerogel starts from the surface and that the growth of the invading vapor domain obeys different regimes. Related studies have been for instance carried out in Vycor using ultrasonic attenuation and scattering techniques [32,46]. Such experiments would give a definite answer to the long-standing question about the nature of hysteresis in fluid adsorption in disordered porous media.

## ACKNOWLEDGMENTS

The Laboratoire de Physique Théorique des Liquides is the UMR 7600 of the CNRS. We thank R. Jullien for providing us with his lattice DLCA algorithm to build the model aerogel.

- 
- [1] F. Brochard and P.G. de Gennes, *J. Phys. (France) Lett.* **44**, L785 (1983); P.G. de Gennes, *J. Phys. Chem.* **88**, 6469 (1984).
- [2] A.P.Y. Wong and M.H.W. Chan, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2567 (1990).
- [3] L.B. Lurio, M. Mulders, M. Paerkau, M. Lee, S.G.J. Mochrie, and M.H.W. Chan, *J. Low Temp. Phys.* **121**, 591 (2000).
- [4] A.P.Y. Wong, S.B. Kim, W.I. Goldburg, and M.H.W. Chan, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 954 (1993).
- [5] A.E. Bailey, B.J. Frisken, and D.S. Cannell, *Phys. Rev. E* **56**, 3112 (1997).
- [6] See, e.g., D. P. Belanger in *Spin Glasses and Random Fields*, edited by A. P. Young (World Scientific, Singapore, 1998), p. 251.
- [7] M.H.W. Chan, *Czech J. Phys. Suppl.* **S6**, 2915 (1996).
- [8] D.J. Tulimieri, J. Yoon, and M.H.W. Chan, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 121 (1999).
- [9] It was recently reported, using a capacitive technique [J. R. Beamish and T. Herman, *Physica B* **329**, 340 (2003)], that hysteresis is present in the sorption isotherms of  $^4\text{He}$  in a 95% porosity aerogel up to  $T=5.155$  K and that the adsorption remained gradual at all temperatures below  $T_c$ . It is not yet clear whether these results, which challenge those of Ref. [2], are due to an insufficient equilibration of the system (very slow thermal relaxation in the coexistence region was indeed observed) or to a different preparation process of the aerogel. Hysteretic behavior in the same range of temperatures has also been found using a low-frequency mechanical oscillator [G. Gabay *et al.*, *J. Low Temp. Phys.* **121**, 585 (2000)].
- [10] D. H. Everett, in *The Solid-Gas Interface*, edited by E. A. Flood (Marcel Dekker, New York, 1967), Vol. 2, p. 1055.
- [11] P.C. Ball and R. Evans, *Langmuir* **5**, 714 (1989).
- [12] We consider here hysteretic cycles that are observed at very slow flow rates on filling and on draining when the system exhibits no explicit time dependence (after some transient time). This corresponds to the so-called rate-independent limit.
- [13] E. Kierlik, P.A. Monson, M.L. Rosinberg, L. Sarkisov, and G. Tarjus, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 055701 (2001).
- [14] E. Kierlik, P.A. Monson, M.L. Rosinberg, and G. Tarjus, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 9295 (2002).
- [15] M.L. Rosinberg, E. Kierlik, and G. Tarjus, *Europhys. Lett.* **62**, 377 (2003).
- [16] J.P. Sethna, K. Dahmen, S. Kartha, J.A. Krumhansl, B.W. Roberts, and J.D. Shore, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3347 (1993); O. Perkovic, K. Dahmen, and J.P. Sethna, *ibid.* **75**, 4528 (1995); e-print cond-mat/9609072; K. Dahmen and J.P. Sethna, *Phys. Rev. B* **53**, 14 872 (1996); O. Perkovic, K. Dahnen, and J.P. Sethna, *ibid.* **59**, 6106 (1999).
- [17] A. Berger, A. Inomata, J.S. Jiang, J.E. Pearson, and S.D. Bader, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4176 (2000); J. Marcos, E. Vives, L. Manosa, M. Acet, E. Duman, M. Morin, V. Novak, and A. Planes, *Phys. Rev. B* **67**, 224406 (2003).
- [18] C.M. Soukoulis, K. Levin, and G.S. Grest, *Phys. Rev. B* **28**, 1495 (1983); H. Yoshizawa and D.P. Belanger, *ibid.* **30**, 5220 (1984); C. Ro, G.S. Grest, C.M. Soukoulis, and K. Levin, *ibid.* **31**, 1682 (1985); G.S. Grest, C.M. Soukoulis, and K. Levin, *ibid.* **33**, 7659 (1986); E.P. Raposo and M.D. Coutinho-Filho, *ibid.* **57**, 3495 (1998).
- [19] See V. Krakoviack, E. Kierlik, M.L. Rosinberg, and G. Tarjus, *J. Chem. Phys.* **115**, 11 289 (2001) for a different treatment of liquid-vapor phase separation in aerogels using integral equation theory and the replica formalism in the continuum. This method, however, does not allow the study of the hysteretic behavior.
- [20] H.-J. Woo, L. Sarkisov, and P.A. Monson, *Langmuir* **17**, 7472 (2001).
- [21] K. Uzelac, A. Hasmy, and R. Jullien, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 422 (1995); C. Vasquez, R. Paredes, A. Hasmy, and R. Jullien, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 170602 (2003).
- [22] R. Salazar, R. Toral, and A. Chakrabarti, *J. Sol-Gel Sci Technol.* **15**, 175 (1999).

- [23] E. Pitard, M.L. Rosinberg, G. Stell, and G. Tarjus, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4361 (1995).
- [24] E. Kierlik, M.L. Rosinberg, G. Tarjus, and E. Pitard, *Mol. Phys.* **95**, 341 (1998).
- [25] P. Meakin, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1119 (1983); M. Kolb, R. Botet, and R. Jullien, *ibid.* **51**, 1123 (1983).
- [26] A. Hasmy, E. Anglaret, M. Foret, J. Pelous, and R. Jullien, *Phys. Rev. B* **50**, 6006 (1994).
- [27] It is possible, however, that long-range correlations in the connectivity of the gel network exist that are not captured by the two-point function  $g(r)$  [21]. This, for instance, may explain that no crossover to bulklike critical behavior is observed in the superfluid transition of  $^4\text{He}$  in aerogel [J. Yoon *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1461 (1998)].
- [28] M. Lach-hab, A.E. Gonzalez, and E. Blaisten-Barojas, *Phys. Rev. E* **57**, 4520 (1998).
- [29] G. Lawes, S.C.J. Kingsley, N. Mulders, and J. Parpia, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4148 (2000).
- [30] J.V. Porto and J.M. Parpia, *Phys. Rev. B* **59**, 14 583 (1999).
- [31] U. Marini Bettolo Marconi and F. van Swol, *Phys. Rev. A* **39**, 4109 (1989); A. Papadopoulou, F. van Swol, and U. Marini Bettolo Marconi, *J. Chem. Phys.* **97**, 6942 (1992).
- [32] J.H. Page, J. Liu, B. Abeles, E. Herbolzheimer, H.W. Deckman, and D.A. Weitz, *Phys. Rev. E* **52**, 2763 (1995).
- [33] A. I. Golov, I. B. Berkutov, S. Babuin, and D. J. Cousins, *Physica B* **329**, 258 (2003).
- [34] F.J. Perez-Reche and E. Vives, *Phys. Rev. B* **67**, 134421 (2003).
- [35] Strictly speaking, the disorder-induced critical transition studied by Sethna and co-workers [16] only exists at  $T=0$ . In LMFT, however, and more generally when thermal fluctuations can be neglected, this is again a well-defined transition and it is reasonable to assume that is characterized by the  $T=0$  critical exponents. It is then easy to check that the finite-size scaling exponent  $\chi$  identifies with the combination  $\beta\delta/\nu$  of the exponents introduced in Ref. [16]. This is based on the hypothesis that close to  $p_c$  (for  $p \geq p_c$ ) and  $\mu_c = \mu_c(p_c)$  the discontinuous change in  $\rho_f$  is described by the scaling form  $\Delta\rho_f(L,p,\mu) = r^\beta F_-(rL^{1/\nu}, |h|/r^{\beta\delta})$ , where  $r = (p - p_c)/p_c$ ,  $h = \mu - \mu_c$ , and  $F_-$  is a universal scaling function. Defining a new universal scaling function  $\tilde{F}_-(rL^{1/\nu}, |h|L^{\beta\delta/\nu}) = (rL^{1/\nu})^\beta F_-(rL^{1/\nu}, |h|/r^{\beta\delta})$ , this can be rewritten as  $\Delta\rho_f(L,p,\mu) = L^{-\beta/\nu} \tilde{F}_-(rL^{1/\nu}, |h|L^{\beta\delta/\nu})$ . Hence,
- $\partial\Delta\rho_f(L,p,\mu)/\partial\mu \propto L^{2-\eta} \partial\tilde{F}_-(rL^{1/\nu}, |h|L^{\beta\delta/\nu})/\partial h$  with  $2-\eta = (\beta\delta - \beta)/\nu$ . According to Ref. [16], one has  $1/\nu = 0.71 \pm 0.09$ ,  $\beta = 0.035 \pm 0.028$ ,  $\beta\delta = 1.81 \pm 0.32$ , and  $\eta = 0.73 \pm 0.28$ . Note that in Fig. 11, we have neglected the dependence on the distance to  $p_c$  and used  $\chi = \beta\delta/\nu = 2 - \eta$ . In fact, according to Ref. [34], the scaling behavior of the magnetization jump in the  $T=0$  RFIM could be more complicated than the one predicted by Sethna and co-workers.
- [36] B. Tadic, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3843 (1996).
- [37] M. Cieplak and M.O. Robbins, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2042 (1988).
- [38] See, e. g., B. Koiller and M.O. Robbins, *Phys. Rev. B* **62**, 5771 (2000), and references therein.
- [39] In the absence of gel, there is no threshold for the onset of motion of the initial liquid-vapor interface parallel to the [100] plane of the bcc lattice, i.e., the interface moves along the  $x$  axis for  $\mu < \mu_{sat} = -4$  at all temperatures. The actual self-affine interface, however, has various orientations at short-length scale. We found numerically that, at  $T/T_c = 0.45$ , a portion of the interface parallel to the [110] plane starts to move at  $\mu = -4.11$ . Since the drop in the desorption isotherms of Fig. 12 occurs at lower values of  $\mu$ , the pinning of the interface is due to disorder and not to lattice effects.
- [40] H. Ji and M.O. Robbins, *Phys. Rev. B* **46**, 14 519 (1992).
- [41] In the thermodynamic limit, the boundary condition (presence or absence of an interface) is not expected to influence the equilibrium phase behavior in the bulk of the material. As we have seen before, this reasoning does not apply to metastable states and out-of-equilibrium behavior.
- [42] The presence of a jump in the adsorption isotherm also implies that there are no adsorption scanning curves in the upper part of the hysteresis loop. Indeed, in the absence of interface with the reservoir, these curves are obtained by re-adsorbing from the metastable states located along the last desorption scanning curve.
- [43] F. Detcheverry, E. Kierlik, M. L. Rosinberg, and G. Tarjus (unpublished).
- [44] H.-J. Woo and P.A. Monson, *Phys. Rev. E* **67**, 041207 (2003).
- [45] M.P. Lilly and R.B. Hallock, *Phys. Rev. B* **64**, 024516 (2001); M.P. Lilly, A.H. Wootters, and R.B. Hallock, *ibid.* **65**, 104503 (2002).
- [46] E.S. Kikkinides, M.E. Kainourgiakis, K.L. Stefanopoulos, A.Ch. Mitropoulos, A.K. Stubos, and N.K. Kanellopoulos, *J. Chem. Phys.* **112**, 9881 (2000).

# Mechanisms for Gas Adsorption and Desorption in Silica Aerogels: The Effect of Temperature

F. Detcheverry, E. Kierlik, M. L. Rosinberg,\* and G. Tarjus

Laboratoire de Physique Théorique des Liquides, Université Pierre et Marie Curie,  
4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

Received May 10, 2004. In Final Form: June 18, 2004

We present a theoretical study of the adsorption and desorption mechanisms of fluids in silica aerogels, focusing on the effect of temperature. We adopt a coarse-grained lattice description in which the gel structure is generated by a diffusion-limited cluster–cluster aggregation algorithm and the fluid configurations are computed using local mean-field (i.e., density functional) theory. Our calculations reproduce qualitatively the changes in the shape of the hysteresis loops observed with  $^4\text{He}$  in gels of varying porosity. We study in detail the morphology of the condensation and evaporation events that correspond to the irreversible processes (avalanches) which are at the origin of the hysteresis. Depending on porosity and temperature, these avalanches may be localized, involve regions that extend beyond the gel correlation length, or even span the entire sample. This makes difficult the characterization of aerogels based on analyzing sorption isotherms.

## I. Introduction

Silica aerogels are glassy materials which have a unique set of physical properties and find many applications ranging from wastewater treatment to capture of comet particles.<sup>1</sup> One of their main characteristics is the very open nature and the interconnectedness of their “pore” network which makes them effective materials for gas-phase catalysts, microfiltration membranes, adsorbents, and so forth. They are also widely used in scientific experiments to study the influence of random impurities on phase transitions and critical phenomena.<sup>2</sup> Like other mesoporous solids, aerogels are often characterized with low-temperature gas/vapor adsorption (e.g., nitrogen at 77.4 K), a method that suffers from fewer drawbacks than other conventional characterization tools when applied to very low-density materials.<sup>3</sup> The adsorption of gases in mesoporous solids is generally described in terms of capillary condensation, which refers in the adsorption literature to the steep rise observed in the adsorption isotherms at pressures  $p$  below  $p_{\text{sat}}$ , the saturated vapor pressure of the bulk gas.<sup>4,5</sup> This corresponds to the rapid filling of the pore volume by liquid, a phenomenon which is usually hysteretic, as desorption proceeds differently than adsorption and at a lower pressure. Capillary condensation in a single, infinitely long pore refers to the shift of the bulk gas–liquid transition due to confinement and is interpreted at the macroscopic level on the basis of the Kelvin equation. Microscopic statistical mechanical theories and simulations indicate that this transition can occur only below a certain capillary critical temperature  $T_{\text{cc}}$  that depends on both pore geometry and size.<sup>6</sup> In the mean-field description of the phenomenon, hysteresis is

then related to the metastability of the confined fluid, like in a subcritical van der Waals fluid, and it disappears at  $T_{\text{cc}}$ .

Mesoporous solids are routinely modeled as a collection of independent pores of simple geometry but varying sizes. In this picture, which may be valid for a material with a regular structure like MCM-41, there are no connections between the pores which all have free access to the gas reservoir. Assuming for instance pores of cylindrical shape and using the existing descriptions of fluid behavior in a single pore, a pore size distribution (PSD) is then computed so as to reproduce the experimental sorption isotherms. This modeling is clearly more doubtful when applied to amorphous solids such as porous glasses where the pores are connected into an intricate three-dimensional network. In this case, the tortuosity of the pore structure makes a unique geometry (slit or cylinder) unable to describe accurately a whole adsorption isotherm, and the extracted PSD may not be faithfully related to the actual microstructure of the material.<sup>7</sup> Also, the accessibility of the pores to the external surface of the material can be important, and percolation concepts are often invoked to explain the sharp drop observed in the desorption isotherms.<sup>8</sup>

The case of silica aerogels is even more problematic. Consider for instance base-catalyzed aerogels which are made of small particles that have aggregated at random in a locally fractal-like structure. The resulting open space is not easily described as a collection of well-defined cavities, since neither simple regular geometry nor characteristic void size appears. In the lightest aerogels, the structure is so dilute that no “pore” (in the sense of a portion of space enclosed by solid walls) can actually be defined. In such a situation, the fluid still experiences adsorption onto the solid substrate but no confinement effect (not to speak about “pore-blocking”<sup>8</sup>). However, since they can be prepared with a wide range of porosity, aerogels offer a unique opportunity to study adsorption

(1) Hrubesh, L. W. *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *225*, 335.

(2) Chan, M.; Mulders, N.; Reppy, J. *Phys. Today* **1996**, August, 30.

(3) Scherer, G. W. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, *77*, 321. Note however that serious equilibration problems may occur, as discussed by: Reichenauer, G.; Scherer, G. W. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *167*, 285.

(4) Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed.; Academic Press: London, 1982.

(5) Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids*; Academic Press: London, 1999.

(6) See, e.g.: Gelb, L.; Gubbins, K.; Radhakrishnan, R.; Sliwinski-Bartkowiak, M. *Rep. Prog. Phys.* **1999**, *62*, 1573 and references therein.

(7) Figueroa-Gerstenmaier, S.; Bonet Avalos, J.; Gelb, L.; Gubbins, K.; Vega, L. F. *Langmuir* **2003**, *19*, 8592.

(8) Neimark, A. V. *Sov. Phys.-Tech. Phys.* **1986**, *31*, 1338. Mason, G. *Proc. R. Soc. London* **1988**, *415*, 453. Seaton, N. *Chem. Eng. Sci.* **1991**, *46*, 1895. Guyer, R. A.; McCall, K. R. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 18.

and desorption mechanisms in disordered mesoporous materials. Several experiments are available that reveal the dramatic influence of both porosity and temperature on the hysteretic behavior of the adsorbed fluid. In particular, the use of  $^4\text{He}$  as an adsorbate allows one to study a significant range of reduced temperatures  $T/T_c$  (between  $T_\lambda = 2.17$  K, the lambda transition temperature, and  $T_c = 5.19$  K, the liquid–gas critical temperature). Like in other mesoporous glasses,<sup>6,9</sup> a hysteresis loop is observed, that shrinks in height and width with increasing temperature. A remarkable feature is that the shape also changes with porosity and temperature. For instance, the loop is rectangular in a 98% aerogel at  $T = 2.34$  K but triangular (of H2 type in the IUPAC classification<sup>4,5</sup>) in an 87% aerogel at  $T = 2.42$  K.<sup>10</sup> Increasing temperature from  $T = 4.71$  to 5.08 K yields a similar trend in a 95% aerogel.<sup>11</sup> In this low-density gel, the existence of a vertical step in the adsorption isotherms, together with the absence of hysteresis in the heat capacity between cooling and warming near  $T_c$ , was interpreted as a signature of gas–liquid phase coexistence.<sup>12</sup> This interpretation is challenged, however, by more recent adsorption experiments<sup>13,14</sup> that show hysteresis with finite-slope adsorption isotherms at all temperatures below  $T_c$ . Although some useful insights are also provided by recent optical measurements,<sup>11</sup> the fundamental mechanisms underlying adsorption phenomena in aerogels remain poorly understood and controversial. There seem to be two different scenarios, hysteretic capillary condensation on one hand (like in more standard mesoporous solids with a narrow range of pore sizes) and genuine liquid–gas transition on the other hand.

In fact, it should be clear that one cannot understand gas adsorption in aerogels by relying on a pore-based model (even including network effects) since the very notion of a pore is questionable. Instead, the complicated gel structure must be taken into account from the outset. Since the linear dimension of the void space between the  $\text{SiO}_2$  aggregates may range from a few to several hundred nanometers, simulations at a molecular scale have a prohibitive computational cost and remain out of reach. One then has to resort to a coarse-grained description that incorporates the essential physical ingredients, in particular the energetic and geometric disorder of the solid. Such a modeling of  $^4\text{He}$  in an aerogel based on a lattice model was presented in a previous work<sup>15</sup> and analyzed using local mean-field (i.e., density functional) theory. Recent theoretical studies<sup>16–20</sup> have shown that this description can provide a comprehensive understanding

of the phenomenology of capillary condensation in disordered porous solids. In this framework, metastability and hysteresis are not introduced at a single-pore level or via a network model but arise naturally as a consequence of the randomness of the solid structure. This latter induces for the fluid a complex free-energy landscape with a large number of local minima, each corresponding to a metastable state in which the system may be trapped. Hysteresis may then occur with or without an underlying phase transition, at odds with the standard van der Waals picture of metastability.

The study of ref 15 focused on the influence of the gel porosity at low (but fixed) reduced temperature  $T/T_c$ . Our main result was to show that in very dilute gels the adsorbed fluid may undergo phase transitions not only at equilibrium but also out of equilibrium, on both filling and draining. This is not the case in gels of lower porosity where the perturbation induced by the solid is strong enough to suppress the transition on the adsorption branch and to change its nature for desorption, which results in a different loop shape. In the present paper, we build on this earlier work, but now focusing on the effect of temperature. How can one explain the observed changes in the shape of the hysteresis loop? What are the mechanisms at work on adsorption and desorption? Are there gas or liquid “domains” that behave independently? These are the main questions that we address. It turns out that all phenomena cannot be rationalized by a single mechanism. This might be true for other disordered mesoporous materials.

The paper is organized as follows. In section II, we review the model and the local mean-field theory (LMFT). In section III, an overview of our results is presented. A detailed discussion of the adsorption and desorption mechanisms is given in sections IV and V. Finally, in section VI, we summarize our findings and conclude.

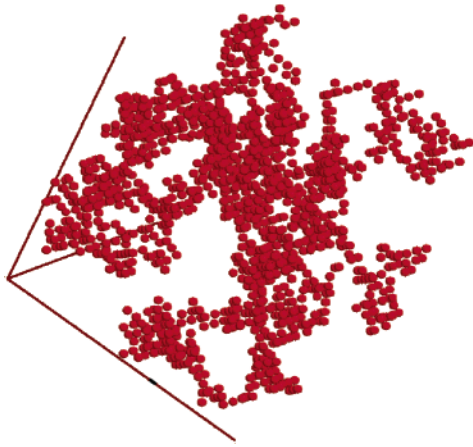
## II. Lattice-Gas Model and LMFT Theory

The lattice-gas model and the local mean-field theory were described in substantial detail in ref 15, and we will only briefly repeat the key points here.

We consider a three-dimensional lattice in which each of the  $N$  sites may be occupied by a fluid or by a solid particle. Multiple occupancy of a site is forbidden, and only nearest-neighbor (nn) interactions are taken into account. Fluid particles can equilibrate with a reservoir that fixes their chemical potential  $\mu$  and the temperature  $T$ , whereas the solid particles are quenched and distributed so as to model the microstructure of silica aerogels. This is obtained by a standard on-lattice diffusion-limited cluster–cluster aggregation (DLCA) algorithm<sup>21</sup> that simulates the growth mechanism of actual base-catalyzed aerogels. Starting from a random configuration, solid particles perform random walks on the lattice, stick to each other whenever they meet, and form clusters; the process goes on until a single aggregate is left. The DLCA algorithm has been shown to reproduce the main structural features of aerogels measured from small-angle neutron and X-ray scattering experiments, in particular the fractal character at high porosity.<sup>22</sup> Figure 1 illustrates the intricacy of the gel structure obtained with this algorithm.

- (9) Ball, P.; Evans, R. *Langmuir* **1989**, *5*, 714.  
 (10) Tullimieri, D. J.; Yoon, J.; Chan, M. H. W. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 121.  
 (11) Lambert, T.; Gabay, C.; Puech, L.; Wolf, P. *J. Low Temp. Phys.* **2004**, *134*, 293.  
 (12) Wong, A. P. Y.; Chan, M. H. W. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 2567.  
 (13) Gabay, C.; Despetis, F.; Wolf, P.; Puech, L. *J. Low Temp. Phys.* **2000**, *121*, 585.  
 (14) Beamish, J.; Herman, T. *Physica B* **2003**, *329*, 340. Beamish, J.; Herman, T. *J. Low Temp. Phys.* **2004**, *134*, 339.  
 (15) Detcheverry, F.; Kierlik, E.; Rosinberg, M. L.; Tarjus, G. *Phys. Rev. E* **2003**, *68*, 61504.  
 (16) Kierlik, E.; Rosinberg, M. L.; Tarjus, G.; Viot, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1201. Kierlik, E.; Monson, P.; Rosinberg, M. L.; Sarkisov, L.; Tarjus, G. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 055701. Kierlik, E.; Monson, P.; Rosinberg, M. L.; Tarjus, G. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 9295.  
 (17) Rosinberg, M. L.; Kierlik, E.; Tarjus, G. *Europhys. Lett.* **2003**, *62*, 377.  
 (18) Woo, H. J.; Sarkisov, L.; Monson, P. *Langmuir* **2001**, *17*, 7472. Sarkisov, L.; Monson, P. *Phys. Rev. E* **2001**, *65*, 011202.  
 (19) Woo, H. J.; Monson, P. *Phys. Rev. E* **2003**, *67*, 041207.  
 (20) Kikkinides, E. S.; Kainourgiakis, M. E.; Stubos, A. K. *Langmuir* **2003**, *19*, 3338.

- (21) Meakin, P. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 1119. Kolb, M.; Botet, R.; Jullien, R. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 1123.  
 (22) Hasmy, A.; Anglaret, E.; Foret, M.; Pelous, J.; Jullien, R. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 6006 and references therein.



**Figure 1.** A fragment of size  $L = 25$  of a DLCA aerogel of 95% porosity on a bcc lattice.

The starting point of our theoretical analysis is the following expression of the grand-potential functional in the mean-field approximation:<sup>16</sup>

$$\Omega[\{\rho_i\}] = k_B T \sum_i [\rho_i \ln \rho_i + (\eta_i - \rho_i) \ln(\eta_i - \rho_i)] - w_{ff} \sum_{\langle ij \rangle} \rho_i \rho_j - \mu \sum_i \rho_i - w_{sf} \sum_{\langle ij \rangle} [\rho_i(1 - \eta_j) + \rho_j(1 - \eta_i)] \quad (1)$$

where  $\rho_i$  is the thermally averaged fluid density at site  $i$ , and  $\eta_i = 0, 1$  is a quenched variable describing the occupation of the lattice by the solid “particles” ( $\eta_i = 0$  if the site is occupied by the gel);  $w_{ff}$  and  $w_{sf}$  denote the fluid–fluid and solid–fluid attractive interactions, respectively, and the double summations run over all distinct pairs of nn sites. The gel porosity is given by  $\phi = (1/N) \sum_i \eta_i$ , and the ratio  $y = w_{sf}/w_{ff}$  controls the wettability of the solid surface.

Minimizing  $\Omega$  with respect to  $\rho_i$  at fixed  $T$  and  $\mu$  for a given realization of the solid yields a set of  $N$  coupled equations that are solved by iteration, as explained in detail in ref 15. The sorption isotherms  $\rho_f(T, \mu) = (1/N) \sum_i \rho_i$  are obtained by increasing  $\mu$  in small steps  $\delta\mu$  from a large negative value (i.e., a low pressure) up to  $\mu_{sat}$ , its value at saturation, and then decreasing it. The isotherms are then averaged over a number of gel realizations. In this study, averaging over a few tens of samples was found sufficient to produce statistically meaningful results.

In the following, we study gels of porosity 75%, 87%, and 95% which exhibit hysteresis loops of various shapes as the temperature is changed. We take  $y = 2$ , a value adjusted so as to match approximately the height of the hysteresis loop for <sup>4</sup>He in a 87% aerogel at  $T/T_c = 0.45$ .<sup>10</sup> Recall, however, that this study aims only at providing qualitative insights and not at describing a specific gel–fluid system.

Some important features of the calculations must be emphasized. As was shown in refs 15 and 17 and will be illustrated in section V, the desorption process may depend dramatically on whether the external surface of the porous solid is taken into account. This is the reason two different setups are considered, the first one (used for adsorption) in which the gel is present in the whole lattice and the second in which a portion of the lattice is left free of any gel particle and acts as a gas reservoir. In this case, the system includes an interface between the adsorbed fluid and the external vapor, as in any experimental setup. We have checked that for all temperatures under study this interface is not artificially pinned into a specific orientation

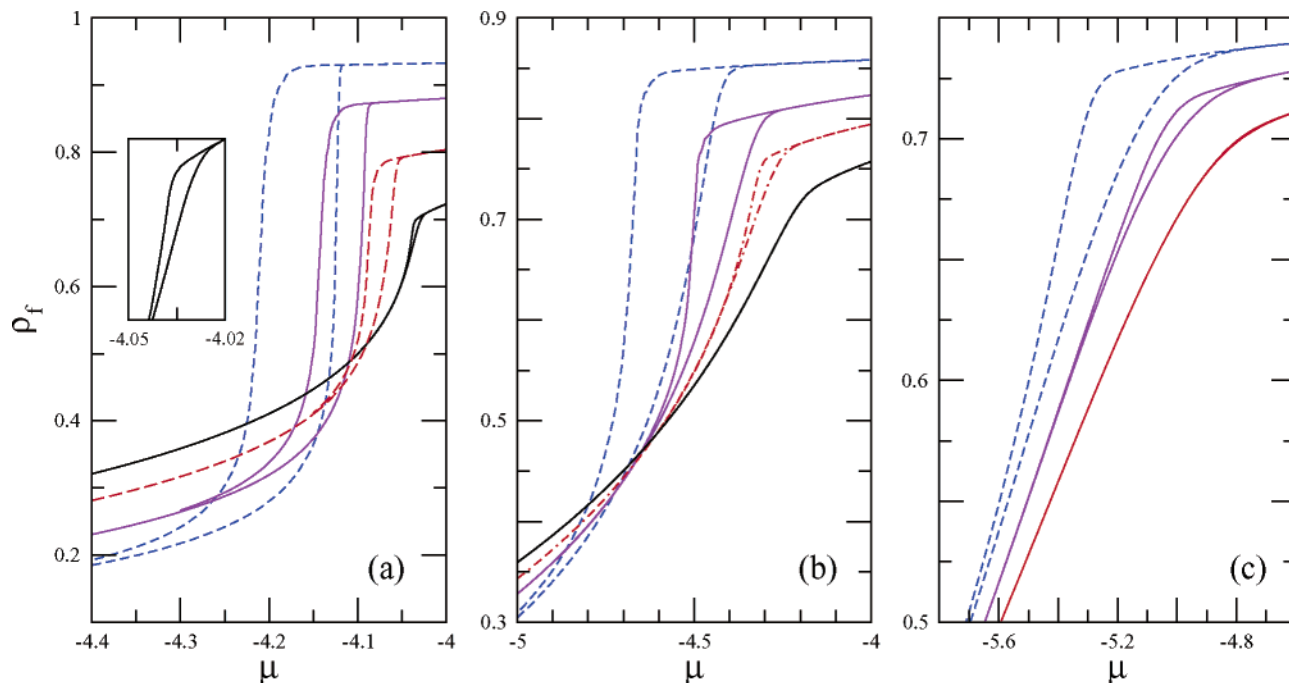
(e.g., [100] in the simple cubic lattice or [110] in the body-centered cubic (bcc)). Indeed, even without gel, the interface may remain blocked for  $\mu^*(T) < \mu < \mu_{sat}$ , whereas in the absence of lattice effects it should be replaced with gas. This artifact can spuriously influence the desorption process. It is thus important to check that the drop in the desorption isotherms always occurs for  $\mu < \mu^*(T)$ . This constraint is more easily satisfied on a bcc lattice (for which the coordination number  $c = 8$  and  $N = 2L^3$ ) than on a simple cubic lattice.

All calculations were thus done in a bcc lattice of linear size  $L = 100$  (with  $a$ , the lattice spacing, taken as the unit length which was estimated in ref 15 to be of the order of a few nanometers). This size is sufficient to faithfully describe the aerogel structure even for  $\phi = 95\%$ , while keeping the computational effort and the memory storage requirement reasonable. However, boundary effects are not always negligible when an external surface is present: this problem may be partially cured by averaging the fluid density deep inside the aerogel, that is, by excluding the sites in the vicinity of the surface. In addition, there may exist important finite-size effects that signal the occurrence of out-of-equilibrium phase transitions in the thermodynamic limit. As discussed in previous works,<sup>15,17</sup> these phenomena can only be studied by performing an extensive finite-size analysis of the isotherms, which is not done here. As a consequence, some of the curves shown in the following do not correspond to the true thermodynamic limit of the system. This will be commented on in due place.

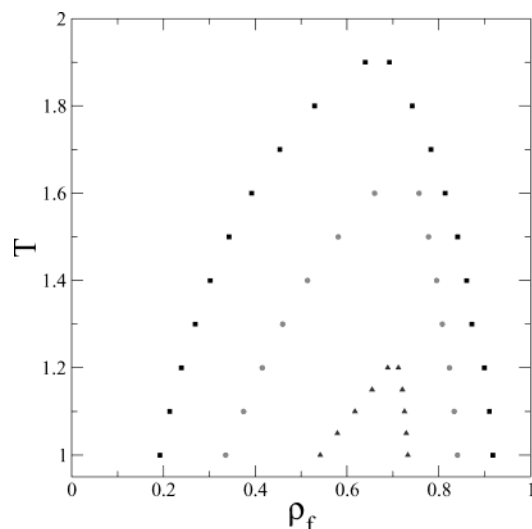
### III. Hysteresis Loops and Avalanches

The hysteresis loops computed in aerogels of porosity 75%, 87%, and 95% at different temperatures are shown in Figure 2 where  $\rho_f$  is plotted as a function of the chemical potential  $\mu$  ( $w_{ff}$  and  $w_{ff}/k_B$  are taken as the energy and temperature units, respectively;  $T_c = d/4 = 2$  and  $\mu_{sat} = -c/2 = -4$  in the mean-field approximation). The fact that  $\mu_{sat}$  is independent of  $T$  is a consequence of the artificial hole–particle symmetry of the bulk lattice-gas. All curves result from an average over different aerogels samples, which explains their smooth aspect (see below). As generally observed in mesoporous solids, the hysteresis region shifts toward  $\mu_{sat}$  as the temperature increases and the loops shrink both in height and width to eventually disappear at a temperature  $T_h$  lower than  $T_c$ . In the 95% aerogel, the upper part of the loop is rectangular at very low temperature, but the adsorption becomes more gradual as  $T$  increases and the shape changes from H1 type to H2. This is in agreement with the evolution observed in experiments although the change in the loop shape occurs in a narrower range of temperatures and closer to  $T_c$  in these latter.<sup>11,14</sup> We have found that the theoretical isotherms at  $T = 1$  get steeper when increasing the system size. This is a signature of underlying out-of-equilibrium phase transitions: in fact, both the adsorption and desorption curves are expected to be discontinuous in the thermodynamic limit, as revealed by a finite-size scaling analysis.<sup>15</sup> No such change in the morphology of the loop occurs in the 87% gel: the loop shrinks with  $T$  but is always of H2 type, with a pronounced knee on the desorption branch at low temperature (this knee becomes a cusp in the thermodynamic limit<sup>15</sup>). The desorption curve gets smoother at high temperature, and the knee gradually disappears. The isotherms in the 75% gel show a similar trend with a less pronounced knee on desorption (and no cusp in the thermodynamic limit at low  $T$ ).



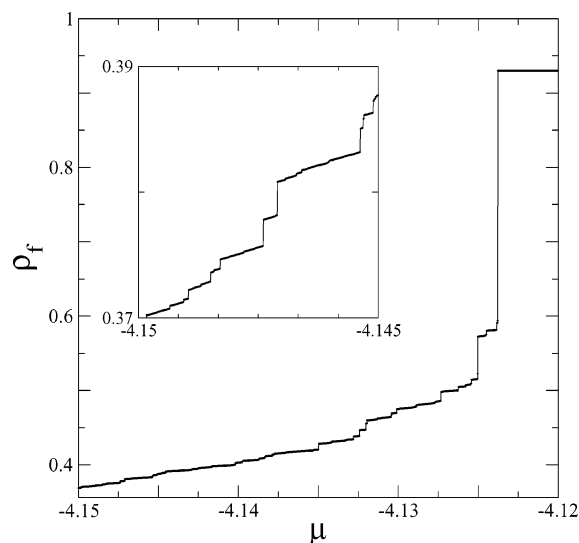


**Figure 2.** Hysteresis loops as a function of porosity and temperature: (a)  $\phi = 0.95$ ; from left to right,  $T = 1, 1.4, 1.7, 1.9$ ; a close-up of the loop at  $T = 1.9$  is shown in the inset. (b)  $\phi = 0.87$ ;  $T = 1, 1.4, 1.6, 1.8$ . (c)  $\phi = 0.75$ ;  $T = 1, 1.2, 1.4$ .



**Figure 3.** Hysteresis diagrams in the 95%, 87%, and 75% aerogels (from top to bottom).

A “hysteresis diagram” may be extracted from these isotherms by plotting the fluid densities at the two closure points of the loop as a function of temperature, as shown in Figure 3. (Note that the desorption branch reaches very slowly the adsorption branch at low  $T$  and low  $\mu$ , in line with experiments; to obtain the diagram of Figure 3, the loops were considered to be closed when the difference in fluid density between the two branches was less than  $10^{-2}$ .) The diagram has two characteristic features: a pronounced asymmetry between “gas” and “liquid” and a rapid decrease of  $T_h$  with porosity. As we will see below, the asymmetry is due to the fact that a liquid film coats the gel on filling, which yields a larger effective “gas” density than in the bulk. We emphasize that such a hysteresis diagram does not bear any obvious relation to the true coexistence curve of the adsorbed fluid (as plotted for instance in ref 12 for the 95% gel in the vicinity of  $T_c$ ). It is only in the standard van der Waals picture of a first-order phase transition that hysteresis is related to the



**Figure 4.** Adsorption isotherm in a single 95% aerogel sample at  $T = 1$ . A close-up of the initial part is shown in the inset.

metastability of the two phases beyond coexistence. In contrast, our previous studies of the equilibrium behavior of a fluid in a disordered porous solid have shown that hysteresis is present even when there is no underlying phase transition.<sup>15,16</sup> For instance, the equilibrium isotherm in the 87% gel is continuous at  $T = 0.9$ ,<sup>15</sup> making clear that  $T_{cc}$ , the mean-field “capillary” critical temperature of the adsorbed fluid, lies well below the hysteresis temperature  $T_h$  at which the loop vanishes.

The sorption isotherms in a given finite-size sample reveal a more complex behavior than the average curves shown in Figure 2. Whereas they are reversible and smooth above  $T_h$ , they consist for  $T < T_h$  of a series of little jumps which alternate with smoothly varying portions. This is illustrated in Figure 4 for the adsorption branch in the 95% gel at  $T = 1$  (this computation was done using a very small increment  $\delta\mu = 10^{-5}$  that allows discrimination of the individual jumps). A similar behavior is observed during desorption. As discussed in ref 15, this stepwise

character reflects the evolution of the system in a rugged grand-potential landscape with many local minima. As  $\mu$  is changed, the system either follows the minimum, in which it is trapped, as this minimum deforms gradually (a continuous and reversible process) or it jumps to another minimum when the former becomes a saddle point (a discontinuous and irreversible process). This move from a marginally stable state to a new metastable state defines an *avalanche*, whose size is given by the jump in fluid density observed in the isotherms. When thermal fluctuations are very small compared to energy barriers separating metastable states, this is the only way for the system to evolve in the landscape under the influence of an external driving force. In our mean-field analysis, these thermal fluctuations are totally neglected.

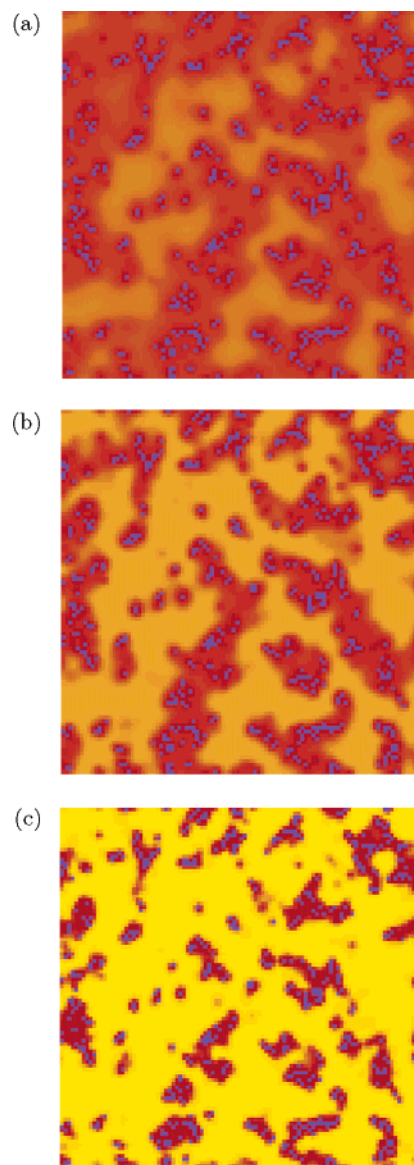
As will be discussed in more detail in the next sections, these avalanches correspond to well-defined condensation or evaporation events that happen on different scales inside the gel, depending on temperature and porosity. On adsorption, for instance, this may be the sudden filling of a small crevice in the gel structure or the formation of a liquid bridge between two neighboring gel clusters. Between two subsequent avalanches, change in the fluid density is due to the slight swelling of the liquid domain with the liquid-gas interface retaining the same shape locally. The smooth isotherms above  $T_h$  reflect the fact that the system remains in the unique stable state that continuously changes with  $\mu$ : no condensation or evaporation events take place. The morphology of the landscape thus changes at  $T_h$ : for  $T > T_h$ , there is a single minimum; for  $T < T_h$ , there are numerous local minima (metastable states) that give rise to avalanches and hysteresis.

#### IV. Mechanisms for Adsorption

We first focus on the adsorption process. The traditional picture that associates adsorption isotherms with a series of condensations in pores of increasing size is a priori not applicable to aerogels. As seen in Figure 1 and discussed above, the gel structure does not define a collection of independent pores of well-characterized geometry. Crevices, cavities, and other voids have various shapes and sizes; moreover, they form a connected network that does not seem to be divisible into independent, isolated pieces.

To get some insight into the filling process, in particular its spatial characteristics, we have studied the evolution with  $\mu$  of the liquid and gas regions, focusing on the sites involved in the avalanches, that is, those turning from gas to liquid for a small increase of  $\mu$ . Sites are considered as “liquid” (respectively, “gas”) when the fluid density is larger (respectively, smaller) than 0.5. This definition is unambiguous at low temperature where the fluid density distribution is clearly bimodal, with the two peaks close to 0 and 1 and a negligible fraction of sites with intermediate density. At high  $T$ , the density distribution is more complicated and the peaks move toward 0.5, but the distinction between liquid and gas domains remains meaningful.

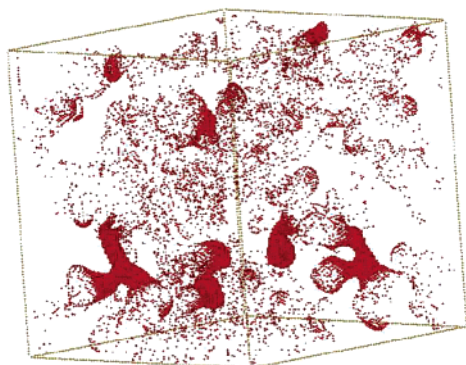
Before discussing these results, it is worth recalling some general features of the filling process, already shown in our previous study.<sup>15</sup> First, we have observed that adsorption is a “bulk” phenomenon: the presence or absence of an interface with the gas reservoir in the calculation has negligible influence on the adsorption isotherms. Second, adsorption begins with a coating of the gel particles, which is essentially a smooth and reversible process. The liquid film is thicker at high temperature and includes larger and larger voids, accounting for a growing fraction of the adsorbed fluid



**Figure 5.** Cross sections of a 95% aerogel sample during adsorption at different temperatures. Gel sites are shown in blue, and the fluid density ranges from 0 (yellow) to 1 (red): (a)  $T = 1.9$ ,  $\mu = -4.05$ ; (b)  $T = 1.7$ ,  $\mu = -4.13$ ; (c)  $T = 1$ ,  $\mu = -4.4$ .

density  $\rho_f$ . This is illustrated in Figure 5 which shows cross sections of a 95% sample at  $T = 1.9$ , 1.7, and 1 for values of  $\mu$  close to the lower closure point of the hysteresis loops. This coating process delays the onset of irreversibility to a higher  $\mu$  as  $T$  is increased: in particular, the steeper portion of the adsorption isotherm, traditionally associated with capillary condensation, starts at a higher  $\mu$  and a higher  $\rho_f$ . It is in this latter regime that one may try to define independent condensation events, possibly leading to a description of the material as made of independent domains. However, as we will readily see, no such simple characterization emerges from the study of the avalanches, whose shape and size display a great variety, depending on chemical potential, temperature, and porosity.

Consider first the 95% gel at  $T = 1.9$ , a temperature close to  $T_h$  (note that at high temperature a significant part of the variation of  $\rho_f$  with  $\mu$  is simply due to the increase in the density of the already adsorbed liquid). In Figure 6, we show a few condensation events that occur



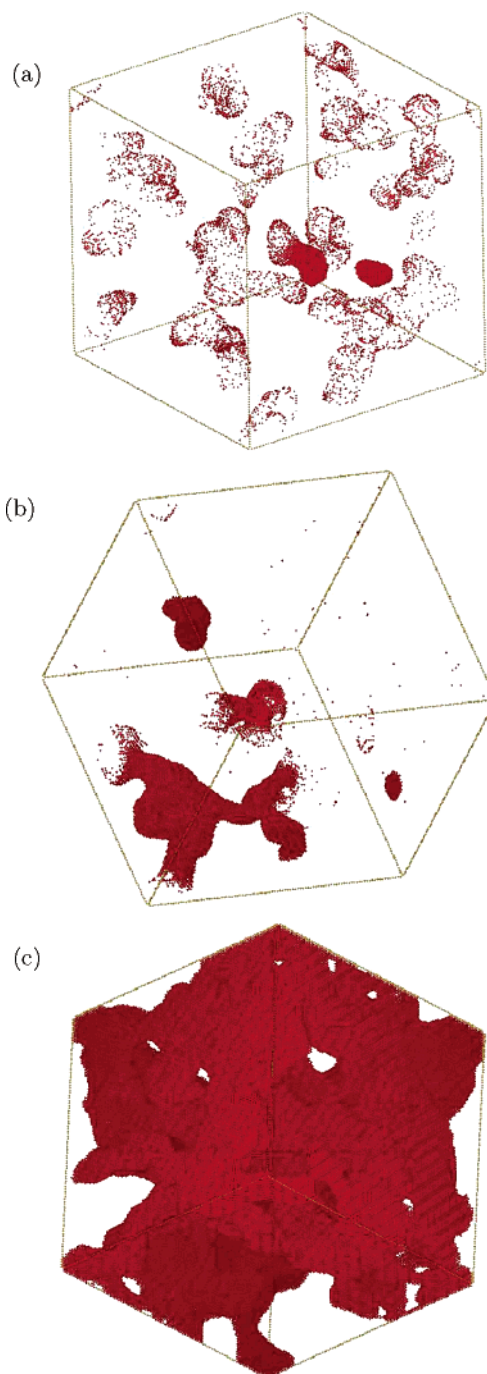
**Figure 6.** Condensation events in a 95% aerogel at the beginning of capillary condensation:  $T = 1.9$ ,  $\mu = -4.0415$ .

in a very small range of  $\mu$  at the beginning of the hysteresis region (cf. the inset in Figure 2). Only the compact (red) regions represent actual avalanches, the isolated sites corresponding to a local swelling of the liquid domain. From the cloud of points, one can roughly infer the envelope of the remaining gas domain, which has a rather complicated shape like the condensation events themselves.

The situation is somewhat simpler just prior to complete filling of the aerogel where, on average, larger avalanches are observed. As shown in Figure 7a, the gas domain is now a collection of isolated bubbles. While not spherical nor of any simple shape, these bubbles are rather compact with a typical size of the order of  $\xi_G$ , the correlation length of the gel (this length determines more or less the size of the largest voids in the material; for  $\phi = 95\%$ ,  $\xi_G \approx 10$  lattice spacings<sup>15</sup>). Further filling of the gel proceeds with the bubbles slightly shrinking before suddenly disappearing (the two events shown in Figure 7a): the smallest bubbles disappear first, then the larger ones. This is somewhat reminiscent of what is expected for adsorption in an independent-pore model. However, this applies only at the end of the adsorption process when liquid already fills most of the space, and the shape of the bubbles does not conform to any ideal geometry.

At a lower temperature,  $T = 1.7$ , the coating layer and the filling of small crevices leave more open space, as can be seen in Figure 5b. Accordingly, even close to complete filling, the remaining gas domain includes a tortuous network of cylinder-like regions that coexist with isolated bubbles. As shown in Figure 7b, the domains associated with the avalanches have a complicated shape, and a single condensation event can go well beyond the correlation length of the gel. At odds with the independent-pore description, filling of a cavity can trigger condensation in the neighborhood: condensation thus involves a collective process that, without extending over the whole sample, may extend much beyond the largest typical voids.

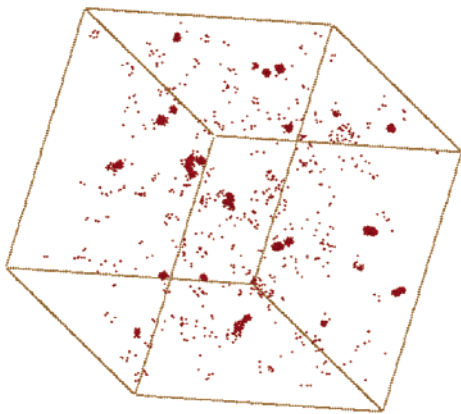
Decreasing the temperature down to  $T = 1$  brings about a dramatic change. Despite the liquid film coating the gel, there remains a large void space that spans the whole sample (see Figure 5c). A small increase in  $\mu$  may then trigger a major condensation event. The one shown in Figure 7c involves more than 700 000 sites ( $N = 2\,000\,000$ ) and corresponds to the last jump in the isotherm of Figure 4. In contrast with the microscopic avalanches seen at higher temperature, the avalanche is now macroscopic, spanning like the system volume: even in the thermodynamic limit, a finite fraction of the adsorbed gas turns liquid, leading to a discontinuity in the isotherm. Note that contrary to what has been suggested in refs 10 and



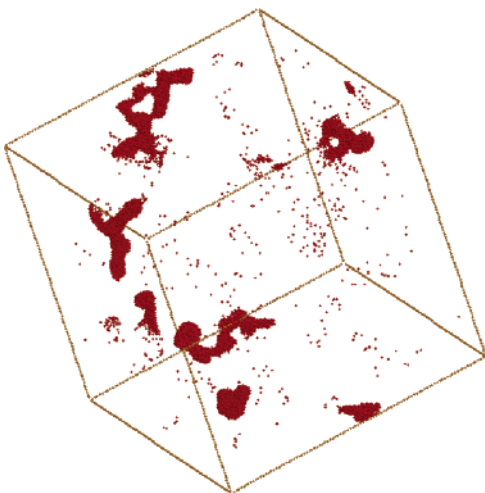
**Figure 7.** Condensation events in a 95% aerogel at the end of capillary condensation: (a)  $T = 1.9$ ,  $\mu = -4.0335$ ; (b)  $T = 1.7$ ,  $\mu = -4.06$ ; (c)  $T = 1$ ,  $\mu = -4.123$ .

23, there is no indication that the liquid–vapor interface has the same concave radius of curvature everywhere (interpreted as a characteristic droplet size), a radius that would decrease until it reaches the stability limit. As can be seen by following the changes in the fluid density distribution during the avalanche, with the number of iterations playing the role of time (this is of course not a real microscopic dynamics), the growth of the liquid domain starts with a localized condensation event that triggers further condensation in neighboring cavities, and the process goes on step by step until the whole void space is filled with liquid. In this case, an independent-pore

(23) Lurio, L. B.; Mulders, N.; Paetkau, M.; Lee, M.; Mochrie, S. G. J.; Chan, M. *J. Low Temp. Phys.* **2000**, *121*, 591.



**Figure 8.** Same as Figure 7a for an aerogel of 75% porosity:  $T = 1$ ,  $\mu = -5$ .



**Figure 9.** Same as Figure 7b for an aerogel of 87% porosity:  $T = 1$ ,  $\mu = -4.433$ .

model would miss the relevant physics since the condensation is associated with a truly collective process over the whole sample.

The effect of porosity is illustrated in Figures 8 and 9. We display the avalanches close to complete filling at  $T = 1$  for the 75% (Figure 8) and the 87% (Figure 9) aerogels. Contrary to the situation in the 95% aerogel at the same temperature, no macroscopic avalanche is present. Isolated gas bubbles are observed in the 75% gel, much like in the 95% gel at  $T = 1.9$  (Figure 7a). An obvious difference between the two situations is however the typical size of the bubbles and, as a consequence, their number. They are much smaller in the 75% gel, in line with its correlation length ( $\xi_G \approx 2^{15}$ ). Figure 9 on the other hand may be compared to Figure 7b (the 95% gel at  $T = 1.7$ ): in these two cases, the condensation events involve a connected “string” of cavities, thereby displaying a “locally collective” nature extending beyond the largest voids in the gel ( $\xi_G \approx 4$  for  $\phi = 87\%$ ). When comparing panels a and b of Figure 7 to Figures 8 and 9, we see that, *mutatis mutandis*, decreasing the porosity (i.e., increasing the effective strength of the gel-induced perturbation) plays a role similar to increasing the temperature. (The influence of changing the interaction ratio  $\gamma$  has been discussed in ref 17 in the case of a random solid: increasing  $\gamma$  amounts to an increase of the disorder strength.)

Before closing this section, we note that the above results are consistent with the recent optical study of  $^4\text{He}$  condensation in a 95% gel.<sup>11</sup> Light scattering measurements show that helium density may be correlated over

distances larger than the gel correlation length; this agrees with the picture of condensation events whose size is not bounded by the biggest cavities but can extend further due to a cooperative process. As  $T$  is increased, it has been observed that the brightness of the scattering goes through a maximum, suggesting a similar trend for the maximal domain size. This may correspond to the intermediate temperature regime where the gas clusters extend over many neighboring voids, leading to the strongest heterogeneity in the adsorbed fluid distribution.

## V. Mechanisms for Desorption

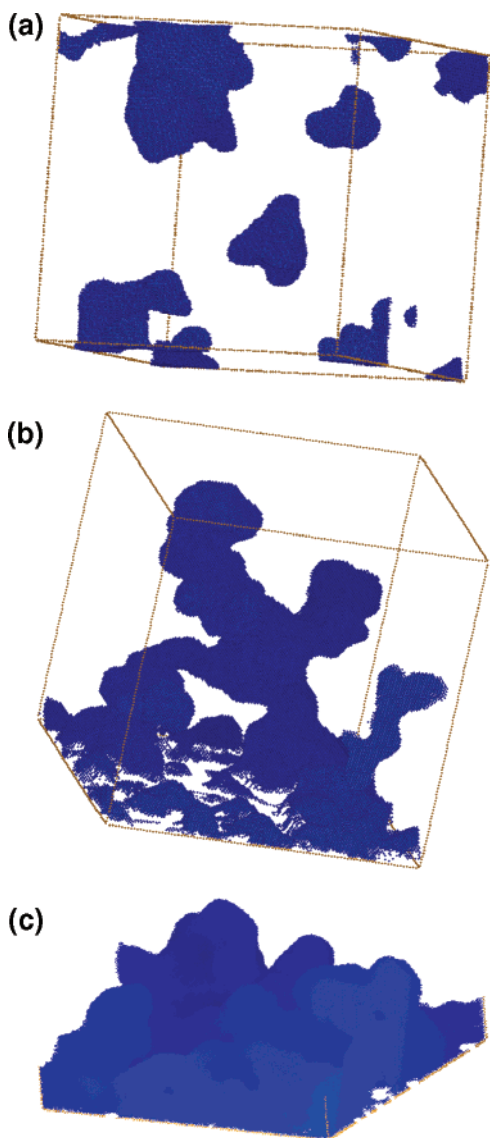
As shown in ref 15, three distinct mechanisms may be responsible for gas desorption in aerogels: (i) *cavitation*, that is, the appearance of gas bubbles in the bulk of the filled material, (ii) a *percolation* transition with the invasion of the whole sample by a self-similar vapor domain, (iii) a *depinning transition* leading to the passage of a self-affine gas–liquid interface and, as a result, a macroscopic jump in the desorption isotherm. The last two mechanisms rely on the presence of a physical interface between the gel and the gas reservoir. We have found that the three mechanisms may operate in a given gel studied at different temperatures. We focus here on the vapor domain, considered at the onset of draining, just before the sharp drop in the isotherms.

Figure 10 shows snapshots of the vapor domain in a 95% aerogel at different temperatures. At  $T = 1.9$ , desorption is insensitive to the presence or absence of an external surface and therefore corresponds to a bulk phenomenon. The initial smooth decrease of  $\rho_l$  is due to the finite compressibility of the liquid, and no gas is found in the material. When  $\mu$  is decreased further, gas bubbles appear at random throughout the material as shown in Figure 10a. These evaporation events take place in the largest voids of the gel. As the bubbles grow in number and size and then coalesce, the gas gradually invades the whole open volume of the gel, yielding a smooth isotherm, as seen in the inset of Figure 2a. Desorption in this case is due to cavitation of the gas.

At  $T = 1.7$ , we have found that the interface with the gas reservoir has a dramatic influence on the desorption process. In the absence of an outer surface, the theory predicts that the drainage is abrupt and delayed to a low chemical potential whose value is very close to that of the bulk–liquid spinodal. On the other hand, as can be seen in Figure 10b, the actual desorption mechanism is a gas invasion that starts from the outer surface before any bubble appears inside the gel. The liquid–gas interface is initially pinned close to the surface and moves upon decreasing  $\mu$ : some “fingers” of gas enter the gel, and at a certain  $\mu$  they penetrate through the whole sample in a fractal-like and isotropic structure. This corresponds to a percolation transition. When further decreasing  $\mu$ , the gas cluster gradually grows until drainage is complete. The associated isotherm is continuous but shows a cusp at the percolation threshold. (As seen in Figure 2a, the cusp is rounded in the present study by the finite-size effect.)

At a still lower temperature,  $T = 1$ , desorption is again triggered by the presence of the outer gas–liquid interface, but now the interface always keeps its original orientation at long length scales, as seen in Figure 10c. At a certain  $\mu$ , the interface suddenly sweeps through the whole sample, yielding a sharp drop in the desorption isotherm (see Figure 2a with, again, the finite-size effect).<sup>17</sup> This corresponds to a depinning transition.

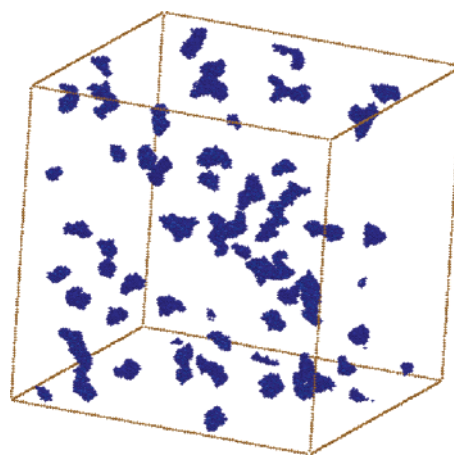
The depinning and the percolation transitions involve the motion of a field-driven interface in a disordered



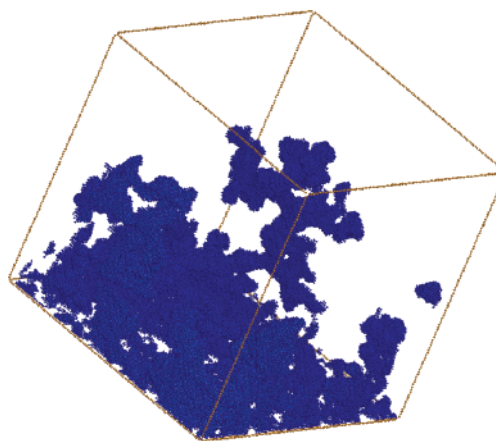
**Figure 10.** Snapshots of the vapor domain in a 95% gel just before the sharp drop in the desorption isotherms. The gas reservoir is located at the bottom of the box. (a)  $T = 1.9$ ,  $\mu = -4.0375$ ; (b)  $T = 1.7$ ,  $\mu = -4.079$ ; (c)  $T = 1$ ,  $\mu = -4.181$ .

medium: at low field, the interface is pinned by the disorder but it propagates freely above a threshold value. Note that such transitions are rigorously defined at  $T = 0$  only. However, provided thermal fluctuations are negligible, one can still speak of depinning and percolation at finite temperature. These transitions are critical because the associated correlation length diverges at the threshold, leading to universal behavior.<sup>24</sup> Unfortunately, with the lattice sizes considered in the present study, it is not possible to compute the associated critical exponents, in particular the fractal dimension of the self-similar invading vapor domain or the roughness exponent of the self-affine interface.<sup>15</sup>

As in the case of adsorption, we have found that decreasing porosity is somewhat similar to increasing the temperature for the succession of desorption mechanisms. As illustrated in Figure 11, draining of the 75% gel at  $T = 1$  proceeds by cavitation with the appearance of small bubbles of gas in the bulk of the material. The bubbles are smaller than in the 95% gel at  $T = 1.9$  (compare with Figure 10a), which reflects the difference in the correlation



**Figure 11.** Same as Figure 10a for an aerogel of 75% porosity:  $T = 1$ ,  $\mu = -5.28$ .



**Figure 12.** Same as Figure 10b for an aerogel of 87% porosity:  $T = 1$ ,  $\mu = -4.655$ .

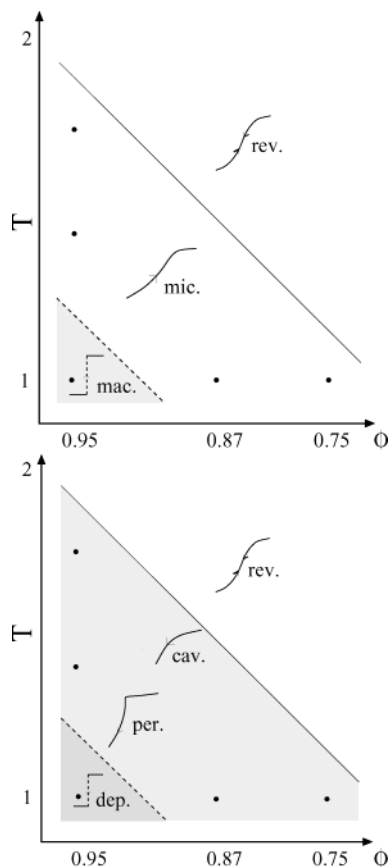
length of the gel. For the 87% gel at  $T = 1$ , Figure 12 shows the self-similar interface characteristic of a percolation-like mechanism. This can be compared to the similar situation in the 95% gel at  $T = 1.7$  (Figure 10b).

Remarkably, all three mechanisms, cavitation, percolative growth, and depinning, may be observed in the most dilute gels. However, determining the boundaries between these three regimes is difficult with the system sizes used in this study. Moreover, it is likely that cavitation interferes with the percolation regime, the appearance of gas bubbles inside the gel favoring the growth of the self-similar interface. Note that, whatever the porosity, there is a temperature  $T^*$  above which draining is always due to cavitation (a rough estimate gives  $T^*$  varying from 1 to 1.9 as  $\phi$  varies from 0.75 to 0.95). The first bubbles appear at a chemical potential which is very close to the spinodal of the bulk liquid in the 95% gel but which is significantly lower in the 75% gel where much of the fluid lies close to a solid particle.

The desorption mechanism illustrated in Figures 10b and 12 bears some similarity with the one proposed in ref 25 to explain the drying of gels. In this study, the liquid–gas interface is described as an ensemble of menisci whose constant radius of curvature is given by the Kelvin equation. As the radius decreases with pressure, the menisci can enter through smaller openings, until the whole gel is invaded. One can define a breakthrough radius (and pressure) at which the gas domain first spans the

(24) Ji, H.; Robbins, M. O. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 14519.

(25) Scherer, G. W.; Smith, D. M. *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *189*, 197.



**Figure 13.** Schematic phase diagram illustrating the different mechanisms for adsorption (top) and desorption (bottom) with the associated typical isotherms. Depending on temperature and porosity, adsorption may be reversible (rev.) or involve microscopic avalanches only (mic.) or a macroscopic avalanche (mac.); desorption may proceed by cavitation (cav.), percolation (per.), or depinning with a self-affine interface (dep.). The points refer to the cases discussed in the text. The boundaries between the different regions are just indicative.

gel. This corresponds to the percolation threshold defined above. This picture, however, remains at a macroscopic level and relies on a pore-based description of the gel. In addition, the possibility of observing a discontinuous jump on draining due to the depinning transition of a self-affine interface is not included.

## VI. Conclusion

The main findings of this study are summarized in Figure 13: we schematically illustrate the different mechanisms at work on adsorption and desorption, depending on temperature and porosity. The results of our calculations are in qualitative agreement with the behavior observed in the experiments of  $^4\text{He}$  in silica aerogels. In particular, they show that sharp transitions may indeed exist in high-porosity gels at low temperature, despite the absence of characteristic void size.

Our study allows us to relate the changes in the shape of the sorption isotherms to the various condensation or evaporation events that occur in the gel network at different length scales; those events correspond to the irreversible processes (avalanches) that are at the origin

of the hysteresis. We have shown that it is in general difficult to interpret these phenomena in terms of independent domains, because of the very open and intricate character of the gel structure. There is no clear relation between the geometric properties of the gel and the morphology of the avalanches which may extend well beyond the correlation length of the gel. This implies that the characterization of aerogels using sorption isotherms should be considered with caution.

A possible limitation of the present calculations is that they rely on a mean-field description that is only valid when the effect of thermal fluctuations is small. The effect of the latter is twofold: first, to change the “thermodynamic” behavior (e.g., near a critical point, to modify the critical exponents and the critical temperature); and second, to modify the “dynamic” behavior by allowing activated relaxation processes. The first effect is expected to be small in the present systems that are dominated instead by disorder-induced fluctuations. Neglecting the second one requires at least that the experimental time scale is much larger than the time needed to reach equilibrium. This is likely to be the case at low temperature where reproducible hysteresis loops are observed at sufficiently small filling/emptying flow-rates<sup>11,14</sup> (see also the simulation study of ref 19). At higher  $T$ , however, and especially in the vicinity of  $T_h$  where the energy barriers between metastable states are small, thermal fluctuations may modify the mean-field picture.

Experimentally it is not easy to have access to the details of the adsorption and desorption processes, such as the morphology of the avalanches. Actually, microscopic or “mesoscopic” avalanches have not been observed in adsorption experiments, except in the case of the draining of superfluid  $^4\text{He}$  in Nuclepore.<sup>26</sup> It is unclear if this is due to the long-time constants associated with the viscosity of normal fluids or to the fact that these avalanches involve a fraction of the adsorbed fluid which is too small to be detected. However, it may be possible to study two points which lack experimental evidence: the importance of the outer surface in the desorption process and the existence of a depinning transition.

Finally, the results of our study may be relevant for other porous materials as well. For instance, ultrasonic attenuation, light scattering, and small-angle X-ray scattering studies<sup>27</sup> have shown that during the drainage of silica mesoporous glasses (e.g., Vycor) the gas domain displays long-range fractal correlations. This is consistent with a percolation process with a self-similar gas–liquid interface. In addition, the desorption isotherms slightly below  $T_h$  are smooth in all mesoporous materials.<sup>9,28</sup> This is consistent with cavitation being the prevalent mechanism at high temperature, whatever the material structure and porosity.

LA0488506

(26) Lilly, M. P.; Hallock, R. B. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 024516. Lilly, M. P.; Wooters, A. H.; Hallock, R. B. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 104503.

(27) Page, J. H.; Liu, J.; Abeles, B.; Herbolzheimer, E.; Deckman, H. W.; Weitz *Phys. Rev. E* **1995**, *52*, 2763. Kikkinides, E. S.; Kainourgiadis, M. E.; Stefanopoulos, K. L.; Mitropoulos, A. Ch.; Stubos, A. K.; Kanellopoulos, J. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9881. Hoinkis, E.; Röhl-Kuhn, B. In *Fundamentals of Adsorption*; Kaneko, K., Kanoh, H., Hanzawa, Y., Eds.; IK Intl.: Chiba, Japan, 2001; p 601.

(28) Machin, W. D. *Langmuir* **1999**, *15*, 169.



# Helium condensation in aerogel: avalanches and disorder-induced phase transition

F. Detcheverry, E. Kierlik, M. L. Rosinberg, and G. Tarjus

*Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée,  
Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France*

(Dated: October 7, 2005)

We present a detailed numerical study of the elementary condensation events (avalanches) associated to the adsorption of  $^4\text{He}$  in silica aerogels. We use a coarse-grained lattice-gas description and determine the nonequilibrium behavior of the adsorbed gas within a local mean-field analysis, neglecting thermal fluctuations and activated processes. We investigate the statistical properties of the avalanches, such as their number, size and shape along the adsorption isotherms as a function of gel porosity, temperature, and chemical potential. Our calculations predict the existence of a line of critical points in the temperature-porosity diagram where the avalanche size distribution displays a power-law behavior and the adsorption isotherms have a universal scaling form. The estimated critical exponents seem compatible with those of the field-driven Random Field Ising Model at zero temperature.

PACS numbers: 64.70.Fx, 64.60.Ht, 75.60.Ej, 67.70.+n

## I. INTRODUCTION

This work is part of a series of papers devoted to the study of gas adsorption and capillary condensation in silica aerogels[1, 2]. Our goal is to provide a theoretical interpretation of  $^4\text{He}$  adsorption experiments that have been performed over the last 15 years in several low-temperature physics groups[3–6]. More generally, we wish to propose a theoretical framework for describing the *nonequilibrium* (hysteretic) behavior of fluids in disordered porous solids[7]. It is worth noting that the experimental studies of helium in aerogel were originally aimed at understanding the effect of quenched random impurities on *equilibrium* critical phenomena and phase separation. In particular, the study of the liquid-vapor transition of  $^4\text{He}$  followed from the suggestion that the critical behavior of mixtures or pure fluids confined in porous media or in contact with a gel network could be interpreted in terms of the random field Ising model (RFIM)[8]. In this perspective, the use of aerogel was motivated by its very tenuous structure (which minimizes the effects of confinement) and by the fact that the porosity (and thus the amount of disorder) can be varied in a controlled way. However, in spite of the early claim that mesoscopic equilibrium phase separation of  $^4\text{He}$  could be observed in a 95% porosity aerogel[3], leading to an estimation of the order parameter critical exponent  $\beta$ , it now seems more and more questionable that true equilibrium behavior is observed in experiments. In particular, recent measurements of sorption isotherms using a high-precision capacitive technique[5] show that hysteresis between filling and emptying persists to temperatures very close to the critical temperature of pure helium ( $T_c = 5.195\text{K}$ ), and gradual adsorption is always observed above  $T = 4.88\text{K}$ , instead of the sharp vertical step expected for two-phase coexistence. Similar observations have been made by another group[6], using a low-frequency mechanical pendulum technique and, more recently, coupling pressure and optical measurements. These results are reminiscent of the behavior of fluids confined in dense porous glasses which is usually interpreted in terms of capillary condensation. Although this moves away the exciting perspective of studying the putative equilibrium vapor-liquid critical point of  $^4\text{He}$  inside aerogel, the remarkable changes in the hysteretic behavior of the adsorbed fluid with temperature and porosity remain to be explained. In particular, the hysteresis loops in very light aerogels have a rectangular (instead of triangular) shape at very low temperature (for instance, at  $T = 2.34\text{K}$  in 98% porosity aerogel[4]) with a very steep adsorption branch that suggests the presence of a genuine, but *nonequilibrium*, first-order phase transition. This is in agreement with our theoretical description[1, 2] which predicts the change from a continuous to a discontinuous adsorption isotherm as one decreases the temperature (at constant porosity) or increases the porosity (at constant temperature), the jump in the fluid density corresponding to a macroscopic avalanche in the system. (Note that we only focus here on adsorption. The behavior on desorption is also interesting but is related to other physical processes as discussed in Refs.[1, 2].) This scenario, which resembles the one predicted for the field-driven RFIM at zero temperature[9, 10] and observed in some disordered magnetic systems[11, 12], suggests the existence of a line of disorder-induced critical points in the temperature-porosity diagram with an associated scaling behavior. In the present work we further elaborate on this issue by presenting new results concerning the avalanche properties as a function of temperature and porosity and by studying the scaling behavior of the adsorption isotherms in the vicinity of the nonequilibrium critical points. We are also interested in characterizing the avalanches geometrically and studying their possible relation with the aerogel structure.

The paper is arranged as follows. In section 2 we review the model and the theory. In section 3 we present the results for the statistical properties of avalanches. In section 4 we discuss the scaling behavior of the adsorption



isotherms and present the phase diagram of the model in the temperature-porosity plane. We conclude, in section 5, with a discussion of the relevance of our results to experiments.

## II. MODEL AND THEORY

Since both the model and the theory were described in detail in earlier work (see in particular Ref.[1]), we will restrict the presentation to some key aspects that are relevant to our present goal.

The gel-fluid system is modelled by a *coarse-grained* lattice-gas where each cell of the size of a silica particle (typically a few nanometers[1]) is occupied either by the solid or the fluid. The distribution of silica particles on the lattice is obtained by a diffusion-limited cluster-cluster aggregation (DLCA) algorithm[13], so as to model the intricate microstructure of actual base-catalyzed silica aerogels. On the other hand, fluid particles can equilibrate with a reservoir that fixes their chemical potential  $\mu$  and the temperature  $T$ . Multiple occupancy of a site is forbidden and only nearest-neighbors (nn) attractive interactions are considered. For reasons that are explained in Ref.[2], we use a body-centered cubic (bcc) lattice and periodic boundary conditions ( $N = 2L^3$  where  $L$  is the linear size).

For a given configuration of the solid matrix, fluid configurations are obtained by minimizing a grand-potential functional in the local mean field approximation[7],

$$\Omega[\{\rho_i\}] = k_B T \sum_i [\rho_i \ln \rho_i + (\eta_i - \rho_i) \ln(\eta_i - \rho_i)] - w_{ff} \sum_{\langle ij \rangle} \rho_i \rho_j - w_{sf} \sum_{\langle ij \rangle} [\rho_i(1 - \eta_j) + \rho_j(1 - \eta_i)] - \mu \sum_i \rho_i \quad (1)$$

where  $\rho_i$  ( $i = 1 \dots N$ ) is the thermally averaged fluid density at site  $i$  and  $\eta_i = 0, 1$  is the quenched occupancy variable for the gel particles ( $\eta_i = 0$  if the site is occupied by the gel and 1 otherwise).  $w_{ff}$  and  $w_{sf}$  denote the fluid-fluid and solid-fluid interactions, respectively, and the double summations run over all distinct pairs of nn sites. The gel porosity is given by  $\phi = (1/N) \sum_i \eta_i$  and the ratio  $y = w_{sf}/w_{ff}$  controls the wettability of the solid surface.

$\Omega[\{\rho_i\}]$  thus defines a grand-potential landscape whose extrema are obtained by solving the corresponding Euler-Lagrange equations  $\delta\Omega/\delta\rho_i = 0$ . At fixed  $T$  and  $\mu$ , and for a given realization of the solid, this yields a set of  $N$  coupled nonlinear equations

$$\rho_i = \frac{\eta_i}{1 + e^{-\beta(\mu + w_{ff} \sum_{j \in \text{nn}(i)} [\rho_j + y(1 - \eta_j)])}} \quad (2)$$

where  $\beta = 1/(k_B T)$  and the sum runs over the nearest neighbors of site  $i$ . A crucial feature of these equations is that they may have a large number of solutions at low temperature (and in a certain range of  $\mu$ ) as a consequence of the randomness of the solid matrix[14]. We believe that this feature is the key for understanding the physics of adsorption in disordered porous solids. Especially important are the local *minima* of  $\Omega[\{\rho_i\}]$  which are obtained by solving the set of Eqs. (2) iteratively[15] and which correspond to metastable states (to be distinguished from the global minimum of  $\Omega[\{\rho_i\}]$  that defines the true equilibrium state). Note that despite its mean-field character (by which thermal fluctuations are only crudely described), the present approach fully accounts for the disorder-induced fluctuations. In contrast with the standard global mean-field approximation, our treatment still allows to describe strongly inhomogeneous configurations and to predict non-classical critical behavior.

Computing the metastable states is however not sufficient for describing the nonequilibrium behavior of the system, and one also needs to specify a dynamics. Our theoretical description[1, 2, 7] is based on the use of a non-ergodic, deterministic, *zero-temperature*-like dynamics which neglects all thermally activated processes that would allow the system to cross the (grand-potential) barriers: a change in the fluid configurations is thus only due to a change in the landscape that comes itself from a change in the temperature or from a variation of the external field (here the chemical potential  $\mu$ ). As  $\mu$  varies (for instance, when the pressure in the reservoir is slowly increased at constant  $T$ ), the system either follows the minimum in which it was trapped as this minimum deforms gradually, or it falls instantaneously into another minimum when the former reaches its stability limit. This latter move is a discontinuous and irreversible process, an *avalanche*, which is at the origin of the history-dependent behavior of the system. The avalanche corresponds to some *collective* condensation event inside the gel network which manifests itself by a jump in the adsorption isotherm (whereas the gradual deformation of a minimum only corresponds to a slight swelling of the liquid domains). The size of the avalanche is thus given by the size of the jump, i.e. the discontinuous change in the average fluid density  $\rho_f = (1/N) \sum_i \rho_i$ . As was shown qualitatively in Ref.[2], these condensation events occur at different length scales inside the gel, depending on chemical potential, temperature, and porosity. In particular, when  $\phi$  is large enough, for instance  $\phi = 95\%$ , there exists a critical point separating a high-temperature regime where all condensation events are of microscopic or mesoscopic size (and the adsorption isotherm is smooth in the thermodynamic limit), and a low-temperature regime where a macroscopic fraction of the gas condenses, which yields

a finite jump in the isotherm. It is one goal of the present work to put these observations on a more quantitative basis.

We shall discuss below in more detail the relevance of this theoretical description to the actual experimental situation. Let us just recall that this picture is expected to be valid when there are widely separated time scales in the problem. Specifically, the observation time must be much larger than the local equilibration time (i.e. the time needed to relax from a marginally stable state to a nearby metastable state) but much smaller than the time associated to thermal activation (i.e. the time that it takes to escape from a local minimum via a nearby saddle point)[16]. This requires that energy barriers are much larger than temperature, which is indeed the case in many experimental situations dealing with random systems. It may also be noted that our definition of avalanches generalizes the one used at  $T = 0$  (see e.g. Ref.[17]). We indeed introduce an explicit temperature-dependence in the problem by allowing the (mean-field) free-energy landscape itself to change with  $T$  (for a similar approach in the context of random magnets, see e.g. Ref. [18]). As shown in our previous works, this dependence explains quite convincingly the variations observed in the hysteretic behavior of gases adsorbed in disordered solids at low enough temperature.

### III. AVALANCHE PROPERTIES

As discussed in the preceding papers of this series[1, 2], the number, size and shape of the condensation events along an adsorption isotherm depend on porosity and temperature. They also depend on the value of the chemical potential at which they occur. The random character of these events (each finite-size sample has a different isotherm) requires a statistical study of their properties, an issue that has been investigated in great detail in the context of the field-driven RFIM[10, 19].

#### A. Numerical procedure

The first problem is to identify each avalanche properly. At  $T = 0$ , when the microscopic variables can only take discrete values (such as the Ising spins in the RFIM), this is an easy task because the energy landscape only changes through the disappearance of minima, which induces the avalanches. One can then vary the external field until a spin becomes unstable (this spin is unique when the random field distribution is continuous) and then count the number of spins that flip during the avalanche to determine its size. At finite temperature, on the other hand, one has to deal with continuous variables (the local fluid densities  $\rho_i$  in the present case), and since  $\delta\mu$ , the increment in the chemical potential along the adsorption isotherm, is always finite, one has to distinguish between the gradual deformation of a minimum and the jump associated to the passage to another local minimum, both leading to a change in the total density. Moreover, if  $\delta\mu$  is not small enough, several avalanches may overlap, which biases the statistics of their number or size distribution. Although, in principle, one could precisely locate the beginning of each avalanche by following the evolution of the eigenvalues of the Hessian matrix  $H_{ij} = \partial^2\Omega/\partial\rho_i\partial\rho_j$  with  $\mu$  or  $T$  (an avalanche starts when a local spinodal corresponding to the vanishing of a certain eigenvalue is reached[20]), this is a daunting numerical task for a large system (with  $N \sim 10^6$ ) and it is more advisable to use another procedure.

Let us first note that the determination of the location and size of the avalanches depends on the precision in the computation of the metastable states. Since these latter are obtained by solving the set of Eqs. (2) iteratively, it must be checked that the results are not significantly modified when the convergence criterium of the iterative procedure is changed. All the results presented here were computed with a precision  $\epsilon = 10^{-6}$  (i.e., the calculation was stopped at iteration  $n$  when  $|\rho_i^{(n)} - \rho_i^{(n-1)}| < \epsilon$ ). It was found that decreasing  $\epsilon$  to  $10^{-10}$  did not change the results by more than 1% (but in turn the computational time was increased by a considerable factor).

Consider now the variations  $\delta\rho_i = \rho_i(\mu + \delta\mu) - \rho_i(\mu)$  in the local fluid densities when increasing the chemical potential by a very small (but finite) increment  $\delta\mu$  (for instance  $\delta\mu = 10^{-6}$ , with  $w_{ff}$  taken as the energy unit). We show in Fig. 1 a small portion of a typical low-temperature isotherm computed in a 87% porosity sample of size  $L = 50$  at  $T^* = T/T_c = 0.5$  ( $k_B T_c/w_{ff} = 2$ ). The random character of the condensation events results in the fine staircase structure of the curve, with the vertical steps corresponding to the avalanches separated by nearly horizontal portions corresponding to the smooth deformation of the grand-potential local minima (note the small scale on the vertical axis). The slope of these near-plateaus depends on temperature and its order of magnitude can be estimated from the isothermal compressibility of the pure lattice gas. It turns out that *all* the  $\rho_i$ 's vary by a very small amount in these flat portions of the isotherms (less than  $10^{-5} - 10^{-6}$ ) whereas the vertical steps are due to a significant variation of *some* of the  $\rho_i$ 's (a low temperature, this typically corresponds to a gaseous region becoming liquid). We can use this feature to identify the avalanches unambiguously. Specifically, we consider that the change  $\delta\rho_f = \sum_i \delta\rho_i$  in the isotherm is only due to a smooth deformation of a grand-potential minimum when  $\delta\rho_{\max} = \max_i\{\delta\rho_i\}$  is smaller than some threshold, which we take equal to 0.1. Otherwise there is an avalanche, and we associate to it all the sites for

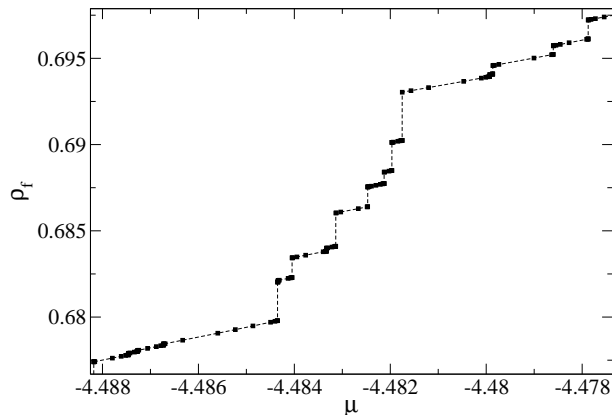


FIG. 1: Portion of a typical adsorption isotherm in a 87% porosity aerogel at  $T^* = T/T_c = 0.5$  ( $\rho_f$  is the average fluid density inside the aerogel and  $\mu$  the gas chemical potential). Calculations were done in a sample of size  $L = 50$  using the dichotomy procedure explained in the text.

which  $\delta\rho_i > 0.001$ . The size of the avalanche is then  $s = \sum_{i,av} \delta\rho_i$ , where the sum is restricted to these sites[21] (by taking  $s = \delta\rho_f = \sum_i \delta\rho_i$  one would neglect the small increase of  $\rho_f$  which is due to the “smooth” variation of the  $\rho_i$ ’s on the other sites of the lattice). This criterium thus implies that avalanches for which  $\delta\rho_{\max} < 0.1$  cannot be detected. By choosing a smaller threshold, e.g.  $\delta\rho_{\max} < 0.01$ , one may find new avalanches, but their size  $s$  is very small (always less than 10). As a consequence, avalanches with  $s < 10$  will not be considered in the following. In any experiment there is also a threshold below which signals cannot be detected.

Since one must collect the results of many samples to get a good statistics of the avalanches properties, it is impossible in practice to study a whole isotherm with an increment  $\delta\mu$  as small as  $10^{-6}$ . It is much more efficient to proceed by dichotomy, comparing the configurations obtained for two values of  $\mu$ , say  $\mu_1$  and  $\mu_2$  (initially,  $\mu_1$  is a large negative value and  $\mu_2 = -4$ , the value at saturation). If  $\delta\rho_{\max} > 0.1$  between the two configurations, one then compares the configurations for  $\mu_1$  and  $(\mu_1 + \mu_2)/2$  on the one hand, and  $(\mu_1 + \mu_2)/2$  and  $\mu_2$  on the other hand. One then looks for an avalanche in the two intervals, and the same procedure is repeated until no avalanche is found between two configurations, or the difference in chemical potential becomes smaller than  $10^{-6}$  (this is the method that was used for obtaining the isotherm shown in Fig. 1, which explains that the points are irregularly spaced).

Finally, to characterize geometrically an avalanche, which is a random object, one may define an effective “radius of gyration”  $R_g$  by attributing to each site  $i$  a “mass” that corresponds to the change in the local density,

$$R_g^2 = \frac{\sum_{i,av} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_m)^2 \delta\rho_i}{\sum_{i,av} \delta\rho_i} \quad (3)$$

where the sum is restricted to the sites contributing to the avalanche (i.e. with  $\delta\rho_i > 10^{-3}$ ) and  $\mathbf{r}_m = \sum_{i,av} \mathbf{r}_i \delta\rho_i / \sum_{i,av} \delta\rho_i$  is the “center of mass” of the avalanche[22].

## B. Number, size and shape

Let us first study how the number of avalanches with a given size varies with temperature and porosity. To illustrate the general trend, we consider isotherms obtained in 87% and 95% porosity aerogels, as shown in Figs. 2(a) and 3(a). The sequence of avalanches was recorded in 500 samples of linear size  $L = 50$  and 50 samples of linear size  $L = 100$ , respectively (this approximately corresponds to the same ratio  $L/\xi_G \approx 10$ , where  $\xi_G$  is the correlation length of the aerogel[1]). Figs. 2(b) and 3(b) show  $N(s)$ , the (unnormalized) avalanche size distribution ( $\int N(s) ds = N_{av}$ , the total number of avalanches of size larger than 10). As  $T$  increases,  $N_{av}$  decreases from 335000 to 81000 and from 83700 to 19800, respectively. The size of the largest possible avalanche corresponding to a simultaneous change of all the  $\rho_i$ ’s from 0 to 1 is  $2L^3$ . One thus has  $s_{max} = 2.5 \cdot 10^5$  and  $2 \cdot 10^6$  in the 87% and 95% aerogels, respectively.

It is readily seen that there exist much larger avalanches in the lighter aerogel. This is a direct consequence of the larger void space available, as discussed in our previous papers[1, 2]. In particular, at  $T^* = 0.5$ , some avalanches span the whole system, signaling that a macroscopic avalanche possibly occurs in the thermodynamic limit. Note however that the statistics for very large avalanches is not good, which explains the erratic behavior seen in Fig. 3(b) for large  $s$ . Moreover, finite-size effects play an important role in the large-porosity/low-temperature regime and they should

be taken into account to properly describe the evolution towards the thermodynamic limit (see Ref.[19] for a careful study in the case of the RFIM). Unfortunately, this would require a considerable amount of numerical work, and we shall therefore only concentrate our discussion on the non-spanning avalanches.

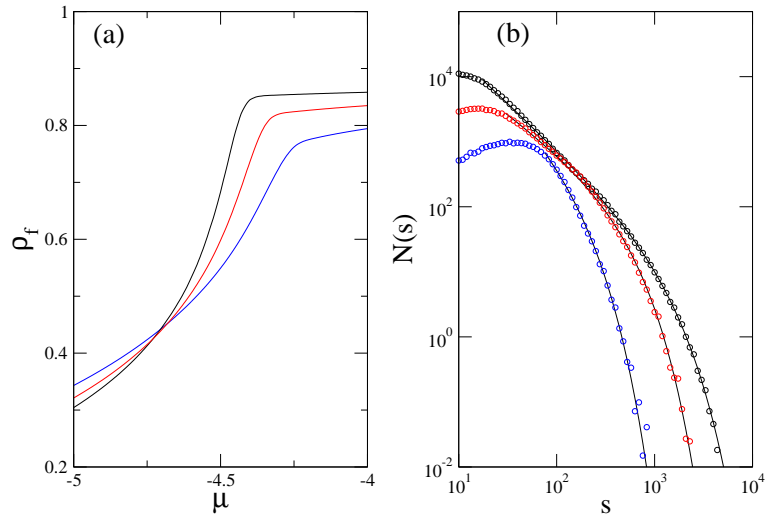


FIG. 2: (a) Average isotherms in a 87% porosity aerogel at  $T^* = 0.5, 0.65$ , and  $0.8$  (from top to bottom); data correspond to an average over 500 gel samples of size  $L = 50$ . (b) Corresponding (unnormalized) avalanche size distributions  $N(s)$ . The solid lines represent the fit  $N(s) \sim s^{-\tau} e^{-s/s_0}$  (Color on line).

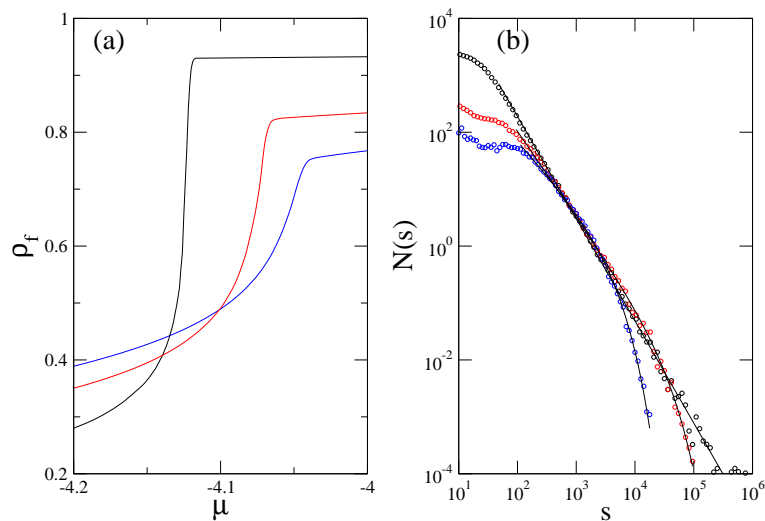


FIG. 3: Same as Fig.2 in a 95% porosity aerogel at  $T^* = 0.5, 0.8$ , and  $0.9$ ; data correspond to an average over 50 gel samples of size  $L = 100$  (Color on line).

Figs. 2(b) and 3(b) show that the evolution of  $N(s)$  with temperature is quite similar in the two aerogels: as  $T$  increases, both large *and* small avalanches are suppressed, and, as a consequence, the total number  $N_{av}$  decreases. Only the number of avalanches of intermediate size stays roughly constant with  $T$ . If one refers to what happens in the field-driven RFIM at  $T = 0$ , this result may appear surprising. Indeed, the isotherms get smoother as one increases the temperature, like the magnetization curves  $M(H)$  in the RFIM as one increases the width of the random field distribution[9, 10]. This seems to imply that the temperature plays the role of an effective disorder in the system. Therefore, one would expect that large avalanches become rare as  $T$  increases (which is indeed what happens), but also that small avalanches proliferate, so that  $N_{av}$  increases on average[10, 19]. It turns out, however, that temperature also plays another role in our system, a role which is well documented in the literature devoted to

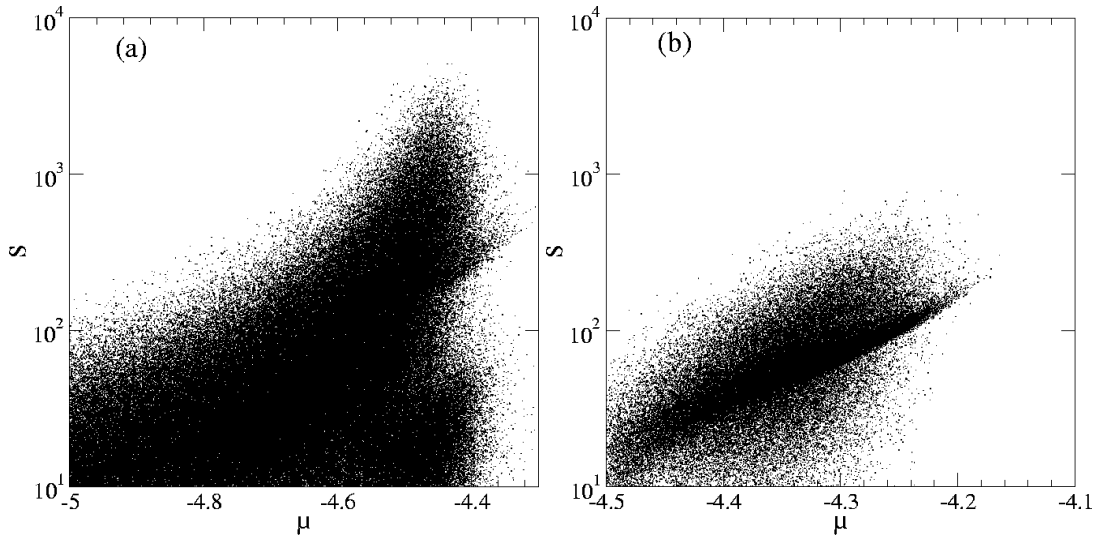


FIG. 4: Point cloud of the avalanche size  $s$  recorded in the 87% porosity samples as a function of chemical potential  $\mu$  at  $T^* = 0.5$  (a) and  $T^* = 0.8$  (b)

capillary condensation[23]: adsorption in a small cavity becomes more gradual as  $T$  increases. Specifically, mean-field calculations for a single pore of simple geometry (for instance a slit of width  $l$ ) predict that adsorption is continuous and reversible above some critical temperature  $T_c(l)$  which decreases as  $l$  decreases. Since small avalanches are associated with gas condensation in small cavities or crevices defined by the neighboring gel strands, this phenomenon explains the decrease of the number of small avalanches (when  $T > T_h(\phi)$ , the temperature at which the hysteresis disappears, there are no avalanches at all and the isotherms become reversible[2]). It is clear that the random-field picture can only be applied at a scale much larger than the correlation length of the solid: schematically, capillary condensation prevails for  $s^{1/3} < \xi_G$  whereas the disordered character of the aerogel structure plays a major role for  $s^{1/3} > \xi_G$ . The two mechanisms compete at the scale  $s^{1/3} \sim \xi_G$  which explains that the number of avalanches of intermediate size does not vary significantly with  $T$ .

If we now concentrate on the disorder-dominated regime, the most remarkable feature, quite visible in the 95% gel at  $T^* = 0.5$ , is that  $N(s)$  follows an approximate power-law behavior over several decades. This is the defining signature of criticality, an issue that has been at the focus of intense research activity in recent years, for instance to explain the scaling properties of the Barkhausen noise in magnetic materials[24]. In the RFIM picture, the power-law behavior is related to the existence of a disorder-induced critical point[9, 10]. In this context, the avalanche size distribution should be analyzed using the form

$$N(s) \sim s^{-\tau} \Phi(s/s_0) \quad (4)$$

where  $\tau$  is a critical exponent[25],  $\Phi$  is a scaling function, and  $s_0$  a cut-off that depends on the distance to the critical point ( $s_0$  diverges as the critical disorder is approached). Our results are however too limited to obtain sensible scaling collapses (although a crude attempt shows that the scaling function is non-monotonic, in agreement with the RFIM behavior[10]). We simply replace the function  $\Phi$  by an exponential form only describing the cut-off of the power-law at the scale  $s_0$ . Figs. 2(b) and 3(b) show the fits of  $N(s)$  in the two aerogels according to this approximate treatment. The power-law regime is very limited in the 87% aerogel even at the lowest temperature, indicating that the system is clearly outside the critical region. On the other hand, in the 95% gel, the curves show a linear portion on a log-log scale that increases as  $T$  decreases: the cutoff  $s_0$  is pushed to larger values of  $s$  (from 3200 to 29500 as  $T^*$  varies from 0.9 to 0.8) and reaches the box size for  $T^* = 0.5$  (our set of data is however too limited to estimate the critical exponent associated to the divergence of  $s_0$ ). The exponent  $\tau$  increases and becomes approximately equal to 1.8 in the fully developed power-law regime at  $T^* = 0.5$ . Taking into account the fact that our systems are small and that  $\tau$  in a finite system depends on disorder[19], this value does not appear inconsistent with that predicted for the RFIM,  $\tau = 2.03 \pm 0.03$ [10]. In any case, the gel-fluid system is clearly close to criticality at this temperature.

The number and the size of the avalanches along an adsorption isotherm strongly depend on the value of the chemical potential. We thus also recorded the value of  $\mu$  at which each avalanche of size  $s$  occurred. Figs. 4 and 5 show the corresponding point clouds in the 87% and 95% gels at  $T^* = 0.5$  and 0.8, and  $T^* = 0.5$  and 0.9, respectively. As a general rule, the size of the largest avalanches increases with  $\mu$ , especially in the last stage of the adsorption (note the logarithmic scale on the vertical axis). But the most striking feature is that avalanches of very different

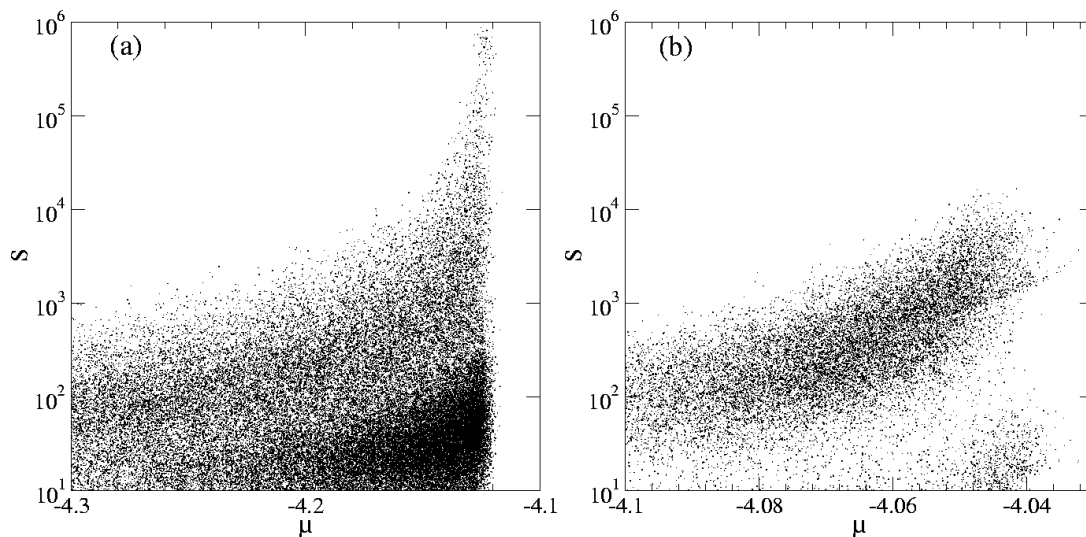


FIG. 5: Same as Fig. 4 in the 95% porosity samples at  $T^* = 0.5$  (a) and  $T^* = 0.9$  (b).

sizes occur in a small interval of  $\mu$ . For instance, in the 87% gel at  $T^* = 0.5$  and  $\mu \approx -4.5$ ,  $s$  varies from 10 to more than  $10^3$ . In the 95% gel at the same temperature and  $\mu \approx -4.12$ , the avalanches span almost all possible sizes between 10 and  $10^6$ . These observations are in complete contradiction with the picture based on the independent pore model which is often used to interpret capillary condensation phenomena[26]. In this model, only pores of a certain characteristic size  $l$  fill at a given value of the chemical potential, and the adsorbed fluid density is directly related to the number of pores of this size that can be found in the material. (One then try to extract from the isotherm the pore size distribution.) This picture is clearly wrong in the present case because of the very open and intricate character of the gel structure that allows condensation events of very different sizes.

The geometrical characterization of the avalanches is rather difficult. Using  $s^{1/3}$  as an estimate of the extension of an avalanche is misleading because events with very different shapes are observed (see for instance Figs. 6 and 7 in Ref.[2]). This variety in the geometry is reflected in the values of the radius of gyration  $R_g$ , as defined by Eq. (3). The value of  $R_g$  is indeed proportional to the maximal extension of the avalanche, but the prefactor depends on its shape. Figs. 6 and 7 show how  $R_g$  varies with  $s$  in the 87% and 95% aerogels. One can see that avalanches with a similar size may have quite different radii of gyration. For instance, in the 87% aerogel at  $T^* = 0.5$ , avalanches of size  $s \sim 10^3$  have a radius that varies between 4 and 10 (note that for a compact object, a factor of 2 in  $R_g$  would correspond to a factor 8 in  $s$ ). Similarly, in the 95% aerogel at the same temperature,  $R_g$  varies from 10 to 15 for avalanches of size  $s \sim 10^4$ . It is therefore impossible to associate a unique characteristic length to an avalanche of a given size. Moreover, by examining the avalanches that occur in a small interval of  $\mu$ , we find that they also have very different radii of gyration.

As the temperature increases, the values of  $R_g$  for a given size  $s$  are less scattered. Indeed, avalanches become more compact as they correspond to condensation events that occur in a single cavity of the aerogel. This evolution is very clear in the 87% aerogel: at  $T^* = 0.8$ , the radius of gyration of most avalanches is between 2 and 4 and there are almost no avalanches with  $R_g$  larger than 6. On the other hand, there is still a large domain of variation of  $R_g$  in the 95% aerogel at  $T^* = 0.9$ , and one should go to even higher temperatures to observe a significant reduction. There is in fact a remarkable resemblance between Figs. 6(a) and 7(b) which suggests that the avalanche properties are similar apart from a scale factor of about 2. The adsorption isotherms have also similar shapes, as can be seen in Figs. 2(a) and 3(a). This confirms the observation made in Ref.[2] that the adsorption processes in a low porosity gel at low temperature and in high porosity gel at a higher temperature have similar properties.

### C. Spherical avalanches

In both Fig. 6(a) and Fig. 7(b), one may notice that a small set of avalanches stands out. In the 87% gel, at  $T^* = 0.5$ , these avalanches have a size  $s$  in the range 100 – 500 and a smaller radius of gyration than the other ones. They are therefore more compact, and a direct observation of some of them shows that their shape is almost perfectly spherical. This is confirmed by a systematic study of the asphericity parameter which is always smaller than  $10^{-2}$ [27]. As shown in the inset of Fig. 6(a) on a log-log scale, the radius of gyration of these avalanches

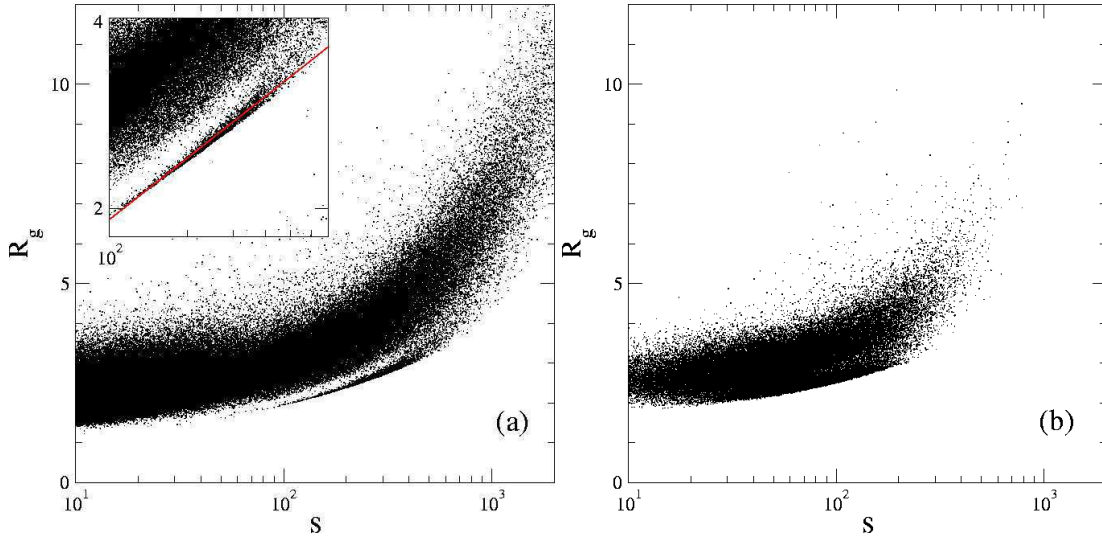


FIG. 6: Radius of gyration  $R_g$  and size  $s$  of the avalanches in the 87% porosity samples at  $T^* = 0.5$  (a) and  $T^* = 0.8$  (b). The inset in (a) is a magnification of the point cloud of the spherical avalanches (see text) in log-log scale; the solid line represents the equation  $R_g = 0.42 s^{0.33}$  (Color on line).

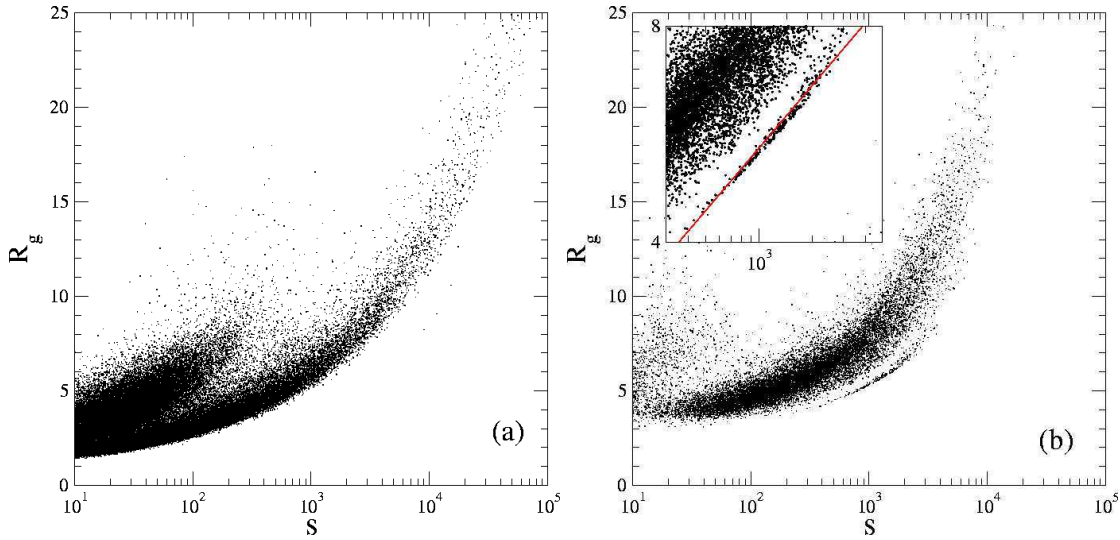


FIG. 7: Same as Fig. 6 for the 95% porosity samples at  $T^* = 0.5$  and  $0.9$ . In the inset of (b) the solid line represents the equation  $R_g = 0.73 s^{0.29}$  (Color on line).

varies approximately like  $R_g \approx 0.42 s^{0.33}$  which is indeed close to the expected value for spherical compact objects ( $R_g = \sqrt{3/5} R = \sqrt{3/5} [3s/(4\pi)]^{1/3} \approx 0.48s^{1/3}$  for a sphere of radius  $R$ ). The radius  $R$  varies between 2.5 and 4, this latter value corresponding approximately to  $\xi_G$  which is also more or less the size of the largest voids in the aerogel [1]. Moreover, as shown in Fig. 8, most of these avalanches occur at the end of the adsorption process: they thus correspond to the condensation of the last gas bubbles that remain in the large cavities.

A similar behavior is observed in the 95% aerogel at  $T^* = 0.9$  (Fig. 7(b)). The avalanches are again approximately spherical and occur in the last stage of the adsorption process. However, since the temperature is higher, the boundaries of the gas bubbles are less well defined, and the radius of gyration of varies approximately like  $R_g \approx 0.73 s^{0.29}$ . The largest observed value of  $R = \sqrt{5/3} R_g$  is again comparable to the size of the largest cavities in the aerogel ( $\xi_G \approx 10$ ). Although there are also some other remaining bubbles of more complicated shape (see Figs. 7 and 9 in Ref.[2]), these spherical avalanches actually represent the only case where one can relate directly the characteristic size of the condensation events to the structure of the aerogel. We stress again that, in general, the avalanches have a complicated shape so that one cannot describe the condensation of the adsorbed gas in terms of “constant curvature bubbles” [4].

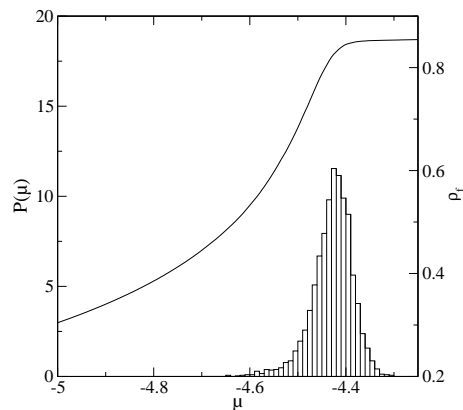


FIG. 8: Probability distribution  $P(\mu)$  of spherical avalanches along the adsorption isotherm in the 87% porosity aerogels at  $T^* = 0.5$ . The average isotherm is shown as a continuous line.

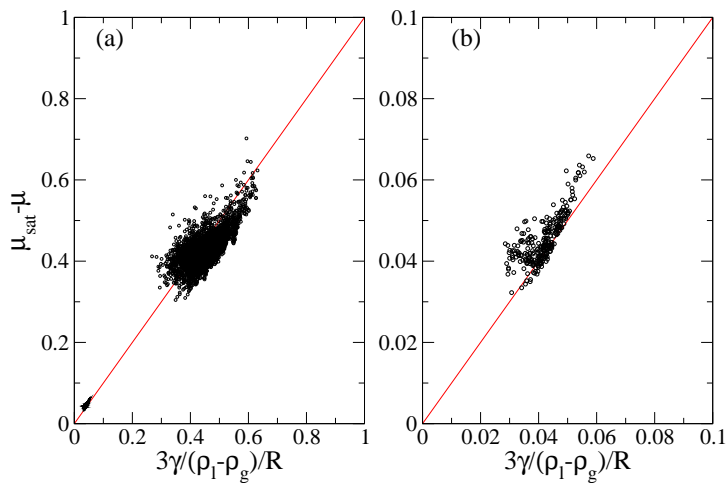


FIG. 9: (a) The undersaturation  $\Delta\mu = \mu_{sat} - \mu$  as a function of the inverse radius of the spherical avalanches in the 87% and 95% aerogels at  $T^* = 0.5$  and  $T^* = 0.9$ , respectively. (b) is a magnification of the small point cloud in (a) near the origin corresponding to the avalanches in the 95% aerogel. The solid line with a slope 1 corresponds to the Kelvin equation (see text) (Color on line).

The fact that spherical avalanches are clearly identified gives us the opportunity for testing a macroscopic description of the gas condensation in terms of a competition between volume and surface contributions. Such a description underlies the classical interpretation of capillary condensation based on the Kelvin equation[26] that is commonly used to extract from the isotherms information on the characteristic pore size in the solid. We thus write the change in the grand potential associated to the condensation of a spherical gas bubble of radius  $R$  at the chemical potential  $\mu$  as[33]

$$\Delta\Omega(\mu) = [p(\mu) - p_l^+(\mu)] \frac{4\pi}{3} R^3 - \gamma 4\pi R^2 \quad (5)$$

where  $p(\mu)$  is the corresponding bulk pressure,  $p_l^+(\mu)$  is the pressure of the metastable liquid at the same chemical potential (both pressures are computed from the equation of state of the bulk lattice gas), and  $\gamma$  is the (planar) liquid-gas surface tension. All these terms except  $R$  are temperature dependent. Assuming that condensation occurs at equilibrium, the Kelvin equation (in its Laplace form) corresponds to setting  $\Delta\Omega = 0$  in the equation. Expanding as usual  $p$  and  $p_l^+$  about  $p_{sat}$  and to first-order in  $\Delta\mu = \mu_{sat} - \mu$  (which is valid for small undersaturations), this yields  $\Delta\mu = 3\gamma/[(\rho_l - \rho_g)R]$ , where  $\rho_l$  and  $\rho_g$  are the densities of the coexisting liquid and gas at this temperature. Since the surface tension on a lattice depends on the orientation of the surface with respect to the lattice vectors, we estimate  $\gamma$  by taking the average of the three values calculated in the principle lattice planes (100), (110) and (111)[28]. The corresponding “Kelvin plot” is shown in Fig. 9. We see that the “macroscopic” Kelvin equation provides the correct trend for the variation of  $\Delta\mu$  as a function of  $1/R$ , in spite of the fact that actual condensation does not occur at



equilibrium ( $\Delta\Omega \neq 0$ [29]) and that the adsorbent potential and the curvature corrections are neglected in Eq. (4) (note that  $\Delta\mu$  is ten times smaller in the lighter gel, which is due to the effect of temperature, correctly described by the term  $3\gamma/(\rho_l - \rho_g)$ , and to the change in the average radius  $R$  by a factor of about 2). The scatter in the data, however, shows that the Kelvin equation is only an approximation.

#### IV. SCALING OF THE ADSORPTION ISOTHERMS AND PHASE DIAGRAM

The existence of a critical point in our system, at which an infinite avalanche occurs for the first time in the thermodynamic limit and the avalanche size distribution has a power-law behavior, suggests the possibility of performing also a scaling collapse of the adsorption isotherms. In the case of the nonequilibrium RFIM at  $T = 0$  where the disorder is controlled by the width  $\sigma$  of the distribution of the random fields, standard renormalization group arguments suggest that the magnetization curve  $M(H)$  for different values of  $\sigma$  may be collapsed using the scaling form[10]

$$M(\sigma, H) - M_c(\sigma_c, H_c) \sim |r|^\beta \mathcal{M}_\pm(h/|r|^{\beta\delta}) \quad (6)$$

where  $M_c$  is the critical magnetization (i.e. the magnetization at the critical field  $H_c$  for the critical disorder  $\sigma_c$ ),  $r = (\sigma_c - \sigma)/\sigma_c$  and  $h = H - H_c$  are the reduced disorder and reduced field respectively and  $\mathcal{M}_\pm$  is a universal scaling function ( $\pm$  refers to the sign of  $r$ ). The estimated values of the critical exponents in three dimensions are  $\beta = 0.035 \pm 0.028$  and  $\beta\delta \simeq 1.81 \pm 0.32$ [10].

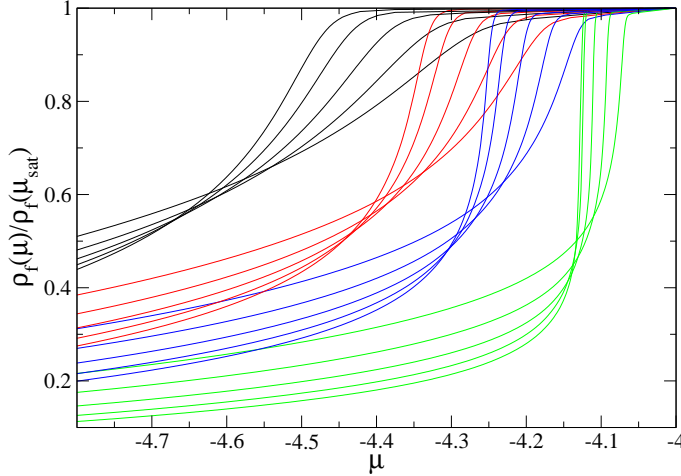


FIG. 10: Average isotherms in aerogels of varying porosity (the fluid density  $\rho_f$  is rescaled by the density at  $\mu = \mu_{sat}$ ). From left to right:  $\phi = 87\%, 90\%, 92\%, 95\%$  at  $T^* = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ . The curves result from an average over 500 samples of size  $L = 100$  (Color on line).

The situation in our system is more complicated than in the RFIM because the Hamiltonian (or, more correctly, the grand-potential functional  $\Omega$ ) contains three parameters that can be tuned independently (the porosity  $\phi$ , the interaction ratio  $y$ , and the chemical potential  $\mu$ ), and, moreover, the temperature controls the ruggedness of the free-energy landscape. Although a rigorous proof is lacking, it seems however reasonable to assume that the critical behavior is governed by a unique fixed point, which may or may not be the same as for the  $T = 0$  nonequilibrium RFIM. In other words, there are only two relevant variables from a renormalization-group standpoint: the chemical potential (that plays the role of the magnetic field  $H$  in the RFIM) and an effective disorder  $\sigma$  which is some smooth function of  $y$ ,  $\phi$  and  $T$ . (In addition, one could also have to take into account the microstructure of the aerogel, on top of the dependence on the porosity: in particular, one may suspect that the fractal character of very light aerogels, e.g.  $\phi \geq 99\%$ , modifies the values of the critical exponents or, at least, induces a different scaling behavior in some intermediate regime; this possibility is not taken into account in the present study which does not consider aerogels of porosity larger than 95%.) For fixed  $y$  and  $T$ , there is a critical value  $\phi_c(y, T)$  of the porosity, and a critical value  $\mu_c(y, T)$  of the chemical potential. Alternatively, for fixed  $y$  and  $\phi$ , there is a temperature  $T_c(y, \phi)$  and a chemical potential  $\mu_c(y, \phi)$  at which the system becomes critical. If this picture is correct, one expects to observe the same

critical behavior whether the critical line  $\phi_c(T)$  (or  $T_c(\phi)$ ) is approached along a constant- $\phi$  or a constant- $T$  trajectory in the temperature-porosity diagram (for simplicity, we forget the dependence on  $y$  which is kept constant and equal to 2 in all our computations[1, 2]).

Consider for instance the collection of isotherms displayed in Fig. 10 which covers a significant range of temperatures and porosities. This would correspond to  $2.08K < T < 4.16K$  for the real  $^4\text{He}$ -aerogel system, but this must be considered only as a crude estimation: we indeed recall that our treatment is not aimed at a quantitative description of actual systems because of the coarse-grained character of the model and the use of a (local) mean-field approximation. Note that the density of the adsorbed fluid is rescaled by its value at  $\mu = \mu_{sat}$  so that all the curves go to 1 as  $\mu \rightarrow \mu_{sat}$  (one has  $\rho_f(\phi, \mu_{sat}) \approx \phi \rho_l(T)$  where  $\rho_l(T)$  is the density of the bulk liquid at coexistence).

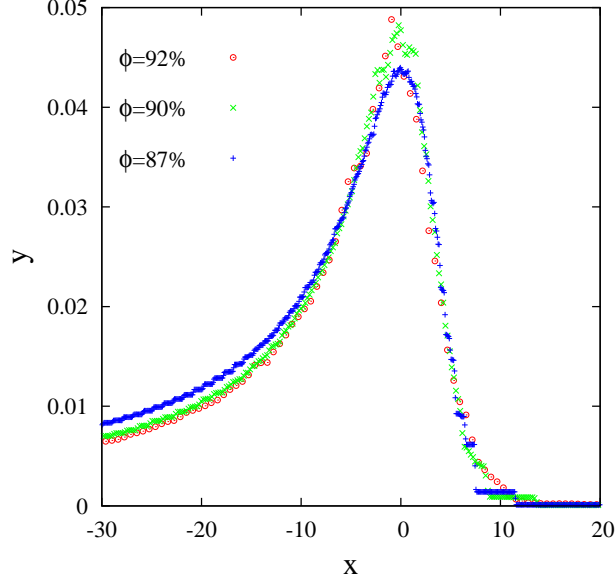


FIG. 11: Scaling plot of the slope of the  $T^* = 0.4$  isotherms for  $\phi = 87\%$ ,  $90\%$  and  $92\%$  according to Eq. 8 where  $x = [\mu - \mu_{max}] / |\phi - \phi_c(T)|^{\beta\delta}$  and  $y = |\phi - \phi_c(T)|^{\beta\delta - \beta} \rho_f(\phi, \mu_{sat})^{-1} d\rho_f(\phi, \mu)/d\mu$  with  $\beta = 0.1$ ,  $\beta\delta = 1.7$ , and  $\phi_c(0.4) = 0.943$  (Color on line).

Let us first study the scaling behavior when varying the porosity at fixed temperature. By analogy with the RFIM, our basic scaling hypothesis is the existence, in the limit  $L \rightarrow \infty$ , of only two scaling variables  $u(\phi, \mu)$  and  $v(\phi, \mu)$  that measure the distance to the critical point  $(\phi_c(T), \mu_c(T))$ . Accordingly, the adsorption isotherms in the vicinity of the critical point  $(\phi_c(T), \mu_c(T))$  should scale as

$$\rho_f(\phi, \mu) - \rho_f(\phi_c(T), \mu_c(T)) \sim \rho_f(\phi, \mu_{sat}) |u/u_0|^\beta \mathcal{R}_\pm \left( \frac{v/v_0}{|u/u_0|^{\beta\delta}} \right) \quad (7)$$

where  $\mathcal{R}_\pm$  are the corresponding scaling functions and  $u_0$  and  $v_0$  are two nonuniversal scale factors that are temperature-dependent (they actually depend on all the specific features of the model[30]:  $y$ , the lattice structure, the range of interaction, etc...). Note that the scaling variables  $u$  and  $v$  need not be exactly  $\phi - \phi_c(T)$  and  $\mu - \mu_c(T)$ , but their dependence on  $\phi$  and  $\mu$  should be analytic[31]. Unless one uses the proper variables, the curves do not collapse. In the case of the RFIM[10], it was shown that the proper scaling must be done with replacing  $h = H - H_c$  in Eq. (6) by the “rotated” variable  $h' = h + br$ , where  $b$  is some non-universal constant (on the other hand, there is no need to rotate  $r$  because the corresponding correction is irrelevant when  $\sigma \rightarrow \sigma_c$ ). In practice, the rotation of the x-axis can be avoided by simply lining up the peaks in the derivative of the curves, with no correction terms, as is often done in analyzing experimental data (by considering the slope  $d\rho_f(\phi, \mu)/d\mu$  instead of  $\rho_f(\phi, \mu)$  we also get rid of the dependence on  $\rho_f(\phi_c(T), \mu_c(T))$ ). What to do on the y-axis is a matter of choice and, for simplicity, we just take  $u = \phi - \phi_c(T)$ . (Note that in Ref.[10] the curves  $dM/dH$  in the RFIM are plotted using  $r = (\sigma - \sigma_c)/\sigma$  instead of the more standard choice  $r = (\sigma - \sigma_c)/\sigma_c$ ; alternatively, it has been proposed to expand  $r$  to second-order in  $(\sigma - \sigma_c)/\sigma_c$ [19]; these different choices are equivalent asymptotically if no rotation is required, but they may change significantly the amplitude of the critical regions.) Therefore, to summarize, we look for a scaling of the form

$$\frac{1}{\rho_f(\phi, \mu_{sat})} \frac{d\rho_f(\phi, \mu)}{d\mu} \sim a(T) |u|^{\beta - \beta\delta} \dot{\mathcal{R}}_\pm \left( b(T) \frac{\mu - \mu_{max}}{|u|^{\beta\delta}} \right) \quad (8)$$

where  $u = \phi - \phi_c(T)$ ,  $\mu_{max}(\phi, T)$  is the value of the chemical potential at the maximum of  $d\rho_f(\phi, \mu)/d\mu$ ,  $\dot{\mathcal{R}}_{\pm}$  is the derivative of  $\mathcal{R}_{\pm}$ , and  $a(T)$  and  $b(T)$  account for the dependence on  $u_0$  and  $v_0$ . Since it is important to have smooth isotherms so that one can take the derivative numerically, the average must be performed over a significant number of samples: the curves shown in Fig. 10 result from an average over 500 gel realizations of size  $L = 100$  (however, there are still some annoying irregularities in the average slopes, especially around  $\mu = \mu_{max}$ ).

Calculations are of course done in finite systems so that one should also take into account finite-size effects[30]. These are especially important in the low-disorder regime ( $\phi > \phi_c(T)$ ) in which there is a discontinuity in the isotherms in the thermodynamic limit. This introduces an additional difficulty in the analysis and it is a very demanding numerical task to perform a systematic finite-size scaling study of all the curves (see Ref.[1] for such a study of the  $T^* = 0.45$  isotherm in the 95% porosity aerogel). As a consequence, we shall only consider here the isotherms that are clearly in the strong disorder regime, which leads to reasonably size-independent results: this eliminates in particular the  $T^* = 0.4, 0.5$  and  $0.6$  isotherms in the 95% porosity aerogel.

Fig. 11 shows the scaling plot of the slope of the  $T^* = 0.4$  isotherms for  $\phi = 87\%, 90\%$  and  $92\%$  obtained with the choice  $\beta\delta = 1.7$ ,  $\beta = 0.1$ , and  $\phi_c(0.4) = 0.943$  (the scale factors  $a(T^* = 0.4)$  and  $b(T^* = 0.4)$  are arbitrarily fixed equal to 1). It is actually very difficult to adjust independently the three unknown parameters  $\beta\delta$ ,  $\beta$  and  $\phi_c(T)$ ; the values of the exponents used here are the ones that allow for a collapse of a whole set of isotherms, as discussed below. It can be seen that the  $\phi = 92\%$  and  $\phi = 90\%$  isotherms collapse onto a single curve, which is not the case of the  $\phi = 87\%$  isotherm, especially on the left-hand side of the peak. This part of the isotherm is indeed dominated by the presence of a liquid layer that coats the aerogel strands[1, 2], and in the low-porosity gels the remaining available void space is too small for allowing large avalanches to spread out. This contribution to the adsorption has nothing to do with a critical phenomenon and it is reasonable to eliminate from the scaling plot all the isotherms obtained in the 87% porosity aerogel. More generally, at each temperature, we choose to discard the isotherms that do not belong to the scaling region because the porosity is obviously too far from  $\phi_c(T)$  (i.e., the distance from the effective critical disorder is too large). This finally leads to the global scaling plot shown in Fig. 12, obtained by adjusting also the nonuniversal scale factors  $a(T)$  and  $b(T)$  (which, however, always remain of order 1).

The overall quality of the collapse is not perfect, but similar to that found in the RFIM[10] (it is actually better because we only keep two isotherms at each temperature[32]). In fact, as discussed in Ref.[10], the magnetization curves (or, here, the isotherms) are quantities that do not collapse well, which makes it difficult to obtain from the scaling plots a precise determination of the critical exponents or of the location of the critical point. Although our estimated values of the exponents  $\beta\delta$  and  $\beta$  are compatible with those of the RFIM, the uncertainty is much too large to conclude that our model belongs to the same universality class. On the other hand, it is noteworthy that the value 1.7 for the exponent  $\beta\delta$  is consistent with the value 1.22 for the finite-size scaling exponent  $\chi = \beta\delta/\nu$  obtained in Ref.[1], if one uses for  $1/\nu$  the RFIM value,  $0.71 \pm 0.09$ [10].

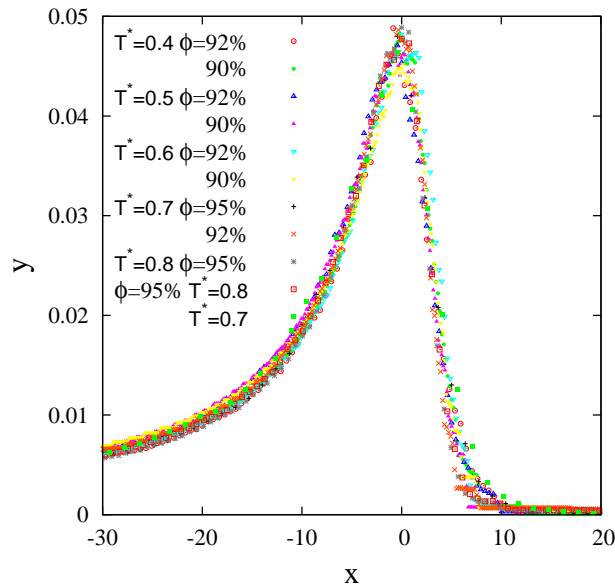


FIG. 12: Scaling plot of the slope of the isotherms according to Eq. 8 (when varying the gel porosity at different temperatures) or to Eq. 9 (when varying the temperature for the porosity  $\phi = 95\%$ ).  $x$  and  $y$  are the corresponding scaling variables and scaling functions (Color on line).

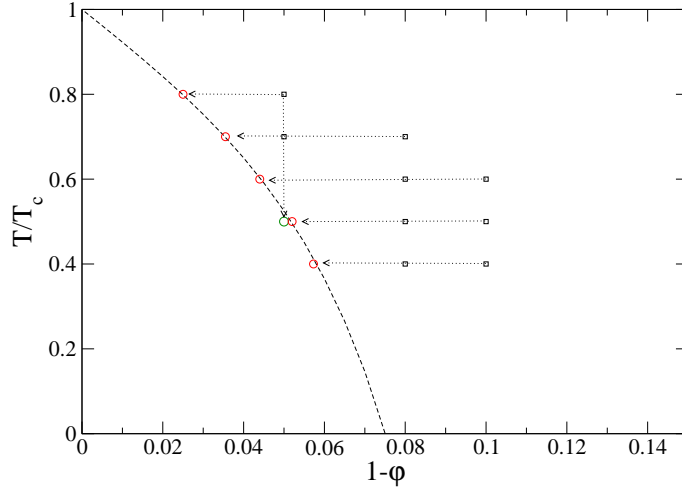


FIG. 13: Approximate phase diagram of the model in the temperature-porosity plane deduced from the scaling plots. The dashed curve is the critical line  $T_c(\phi)$  (or  $\phi_c(T)$ ) below which there is a first-order nonequilibrium transition in the adsorption isotherm. The squares indicate the isotherms that are included in the scaling plot of Fig. 12 (Color on line).

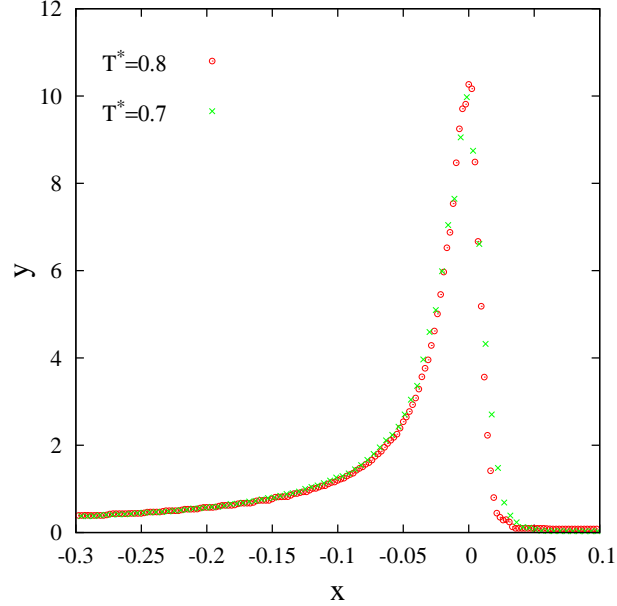


FIG. 14: Scaling plot of the slope of the  $T^* = 0.8$  and  $T^* = 0.7$  isotherms in the 95% aerogel according to Eq. 9 where  $x = [\mu - \mu_{max}] / |T/T_c(\phi) - 1|^{\beta\delta}$  and  $y = |T/T_c(\phi) - 1|^{\beta\delta - \beta} \rho_f(\phi, \mu_{sat})^{-1} d\rho_f(\phi, \mu)/d\mu$  with  $\beta = 0.1$ ,  $\beta\delta = 1.7$ , and  $T_c^*(\phi = 0.95) = 0.5$  (Color on line).

From the values of  $\phi_c(T)$  extracted from the scaling plots at each temperature, we can map out an approximate phase diagram of the model in the temperature-porosity plane. This is shown in Fig. 13, where the critical line has been forced to extrapolate towards the zero-disorder limit  $\phi_c(T_c) = 1$ . (Let us recall however that, in a real system, there cannot be a clear-cut transition close to  $T_c$  because thermal fluctuations become larger and can allow the system to cross the free-energy barriers on the experimental time-scale; moreover, as noted before, we expect the fractal character of the microstructure in very light aerogels to come into play.) The present calculations indicate that the critical temperature drops very quickly with the porosity, and the extrapolation to  $T = 0$  predicts that there is no transition at finite temperature in gels of porosity smaller than  $\phi_c(T = 0) \approx 92.5\%$ . This is in agreement with finite-size scaling calculations performed in the 87% porosity aerogel that show that the isotherms are continuous at all temperatures in the thermodynamic limit. On the other hand, in the 95% porosity aerogel, the study of Ref.[1] predicts a transition at  $T^* = 0.45$ , which is indeed below the critical line of Fig. 13. Moreover, as shown in the preceding section, the avalanche size-distribution has a power-law behavior at  $T^* = 0.5$ , which is the critical temperature extracted from

the scaling plot ( $T_c^*(\phi = 95\%) = 0.5 \pm 0.02$ ). It turns out that the same critical temperature is also obtained by studying the scaling behavior when varying the temperature at fixed porosity. The scaling is now performed according to the expression

$$\frac{1}{\rho_f(\phi, \mu_{sat})} \frac{d\rho_f(\phi, \mu)}{d\mu} \sim a'(\phi) |u|^{\beta-\beta\delta} \mathcal{R}_{\pm} \left( b'(\phi) \frac{\mu - \mu_{max}}{|u|^{\beta\delta}} \right) \quad (9)$$

where  $u = (T - T_c(\phi))/T_c(\phi)$  and  $a'(\phi)$  and  $b'(\phi)$  are porosity-dependent scale factors. It is clear from Fig. 13 that this procedure can only be used with the 95% porosity aerogel. The scaling plot of the  $T^* = 0.8$  and  $T^* = 0.7$  isotherms is shown in Fig. 14 (again, the  $T^* = 0.6$  isotherm is discarded because of the presence of important finite-size effects). It can be seen that a good scaling is obtained with the same values of the critical exponents as used before. Remarkably, the resulting scaling function is also the same and it can be included in Fig. 12 by adjusting the scale factors  $a'(\phi)$  and  $b'(\phi)$ . This is a clear indication that the critical behavior of the system is controlled by the same fixed point for all temperatures and porosities.

We now discuss the comparison of all these results with experiments.

## V. DISCUSSION

In this work and our earlier work[1, 2], we have presented a detailed numerical study of the adsorption of  $^4\text{He}$  in silica aerogel that explains the modification in the shape of the isotherms as the temperature or the porosity is changed. We have found that the adsorption occurs via a sequence of irreversible condensation events (avalanches) of varying size and shape. The traditional picture of capillary condensation in mesoporous solids in which pores of increasing size fill up successively as the chemical potential or the gas pressure increases does not hold in aerogel, except, approximately, for the special category of spherical avalanches that occur at the end of the adsorption process.

Our calculations predict that there exists a line of critical points in the temperature-porosity diagram separating two regimes of continuous and discontinuous adsorption and characterized by a power-law behavior of the avalanche size distribution. There is a rather large scaling region where adsorption isotherms at different temperatures and different porosities collapse onto a single universal curve. Although the system sizes considered in this work are too small to reach a definite conclusion, the estimated values of the critical exponents seem to be consistent with those of the three-dimensional field-driven RFIM at  $T = 0$ [10, 19].

The qualitative agreement between the simulated and experimental loops[4–6] is a strong argument in favor of the validity of the above scenario. However, a complete validation still awaits the experimental description of the scaling behavior of the isotherms and the observation of a power-law behavior in the avalanche size distribution. This latter issue requires some additional comments. It may be indeed distressing that avalanches have not been observed so far with  $^4\text{He}$  in aerogel. In fact, the only example of avalanche behavior in adsorption/desorption experiments concerns the draining of superfluid  $^4\text{He}$  from Nuclepore[34], a porous material that contains a random spatial distribution of interconnected cylindrical pores. In this case, superfluidity appears to be a critical factor for the existence and propagation of avalanches via the presence of a superfluid film on the Nuclepore substrate that provides a coupling mechanism even between distant pores. It is likely however that such a mechanism is not necessary for avalanches to occur in aerogels because of very open character of the microstructure.

There are actually several requirements for observing avalanches in sorption experiments, which are all satisfied in the case of the experiments with Nuclepore[34], but not in the case of the existing aerogel studies[3–6]. Let us first recall that, by definition, avalanches correspond to some collective reorganization of the system *in response* to a variation of the external driving force. If one is changing the density rather than the chemical potential or the pressure (by introducing a controlled amount of gas into the sample and then measuring the pressure change), the system may follow a different path among the metastable states, and the vertical jumps in the isotherms that are the signature of the avalanches may not be observed[35] (this could explain that there are many data points along the adsorption isotherm at  $T = 2.34\text{K}$  in 98% aerogel displayed in Ref.[4]). Secondly, as already noted, the observation time must be larger than the time the system takes to respond to the change in the external control variable. This can be done by continuously changing the chemical potential at a very slow rate, and measuring the amount of gas in the solid regularly (every  $x$  seconds). In practice, this procedure is only possible if the (local) equilibration time is short (for instance, it is smaller than one second with superfluid helium in Nuclepore). Unfortunately, the relaxation times in aerogel are much longer (of the order of two hours with  $^4\text{He}$  at low temperature in the experiments of Ref.[5]), and one has to change  $\mu$  or  $P$  by a finite step and keep it fixed until a new local equilibrium (i.e., a new metastable state) is reached. With this procedure, the issue of having a system with a long equilibration time boils down to stability of the experimental conditions and of course patience; in principle, one could then observe avalanches. Yet, if  $\Delta\mu$  or  $\Delta P$  is not small enough, the avalanches may overlap and the resulting isotherm may appear continuous. This is probably

the situation with the experiments in Ref.[5] where  $\Delta P/P \sim 10^{-4}$  (to be compared with  $\Delta P/P = \Delta\mu/(k_B T) \sim 10^{-7}$  in the Nuclepore experiments[34]). Finally, a last requirement is that the sensitivity of the measurements is large enough to discriminate the jumps in the adsorbed fluid density. This condition is more easily satisfied when these jumps are large enough, which implies that one must be close to the critical line displayed in Fig. 13. Although one must be very cautious in comparing our temperature scale with the true experimental one, it seems that this last condition is also not satisfied in the existing experiments.

### Acknowledgments

We thank N. Mulders, E. Vives, and P. E. Wolf for useful discussions. The Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée is the UMR 7600 of the CNRS.

- 
- [1] F. Detcheverry, E. Kierlik, M. L. Rosinberg, and G. Tarjus, *Phys. Rev. E* **68**, 61504 (2003).
- [2] F. Detcheverry, E. Kierlik, M. L. Rosinberg, and G. Tarjus, *Langmuir* **20**, 8006 (2004).
- [3] A. P. Y. Wong and M. H. W. Chan, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2567 (1990).
- [4] D. J. Tulimieri, J. Yoon, and M. H. W. Chan, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 121 (1999).
- [5] J. Beamish and T. Herman, *Physica B* **340**, 329 (2003); J. Beamish and T. Herman, *J. Low Temp. Phys.* **134**, 339 (2004); T. Herman, Ph.D. thesis, University of Alberta (2005); T. Herman, J. Day, and J. Beamish, preprint cond-mat/0505430.
- [6] C. Gabay, P.E. Wolf, and L. Puech, *Physica B* **284**, 97 (2000); C. Gabay, F. Despetis, P.E. Wolf, and L. Puech, *J. Low Temp. Phys.* **121**, 585 (2000); C. Gabay, Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble I (2001); T. Lambert, C. Gabay, L. Puech, and P.E. Wolf, *J. Low Temp. Phys.* **134**, 293 (2004); T. Lambert, Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble I (2004).
- [7] E. Kierlik, P. A. Monson, M. L. Rosinberg, L. Sarkisov, and G. Tarjus, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 055701 (2001); E. Kierlik, P. A. Monson, M. L. Rosinberg, and G. Tarjus, *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 9295 (2002); M.L. Rosinberg, E. Kierlik, and G. Tarjus, *Europhys. Lett.* **62**, 377 (2003); F. Detcheverry, E. Kierlik, M. L. Rosinberg, and G. Tarjus, *Physica B* **343**, 303 (2004); F. Detcheverry, E. Kierlik, M. L. Rosinberg, and G. Tarjus, *Adsorption* **11**, 115 (2005).
- [8] F. Brochard and P.G. de Gennes, *J. Phys. Lett.* **44**, L785 (1983); P. G. de Gennes, *J. Phys. Chem.* **88**, 6469 (1984).
- [9] J. P. Sethna, K. Dahmen, S. Kartha, J. A. Krumhansl, B. W. Roberts, and J. D. Shore, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3347 (1993); O. Perkovic, K. Dahnen, and J. P. Sethna, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4528 (1995).
- [10] O. Perkovic, K. Dahnen, and J. P. Sethna, cond-mat/9609072 (unpublished); K. Dahnen and J. P. Sethna, *Phys. Rev. B* **53**, 14872 (1996); O. Perkovic, K. Dahnen, and J. P. Sethna, *Phys. Rev. B* **59**, 6106 (1999).
- [11] A. Berger, A. Inomata, J. S. Jiang, J. E. Pearson, and S. D. Bader, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4176 (2000).
- [12] J. Marcos, E. Vives, L. Mañosa, M. Acet, E. Duman, M. Morin, V. Novak, and A. Planes, *Phys. Rev. B* **67**, 224406 (2003).
- [13] P. Meakin, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1119 (1983); M. Kolb, R. Botet, and R. Jullien, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1123 (1983).
- [14] More precisely, we expect the number of solutions to scale exponentially with the system size.
- [15] The fact that only minima are obtained by solving iteratively nonlinear equations such as Eqs. (2) is shown by D. Ling, D. R. Bowman, and K. Levin, *Phys. Rev. B* **28**, 262 (1983). In practice, as explained in Ref.[1], we use a more efficient algorithm than simple iteration. However, we checked numerically that it yields the same solutions as the simple iteration procedure.
- [16] In actual sorption experiments, there are also kinetic effects associated to mass and/or heat transfer which may significantly slow down the relaxation to a new metastable state. In particular, silica aerogels are exceptional thermal insulators and convection in the adsorbed fluid is probably suppressed by the aerogel strands[5]. These effects are neglected in the present treatment in which the fluid responds instantaneously to a change in chemical potential or temperature. Mass transfer can be incorporated in an effective grand-canonical treatment by rescaling the relaxation time so as to take into account the constraint of mass conservation (Woo and Monson, *Phys. Rev. E* **67**, 041207 (2003)). In any case, at low enough temperature, the (local) relaxation time remains much smaller than the time associated to thermally activated processes between metastable states, which justifies the use of a zero-temperature dynamics.
- [17] J. P. Sethna, K. Dahmen, and C. R. Myers, *Nature* **410**, 242 (2001).
- [18] C. M. Soukoulis, K. Levin, and G. S. Grest, *Phys. Rev. B* **28**, 1495 (1983).
- [19] F. J. Perez-Reche and E. Vives, *Phys. Rev. B* **67**, 134421 (2003); F. J. Perez-Reche and E. Vives, *Phys. Rev. B* **70**, 214422 (2004).
- [20] It is easy to see from Eq. (1) that the elements of the Hessian matrix  $\mathbf{H}$  are given by  $H_{ij} = k_B T \delta_{ij} \eta_i / [\rho_i (\eta_i - \rho_i)] - w_{ff} n_{ij}$  where  $\delta_{ij}$  is the Kronecker symbol and  $n_{ij} = 1$  when  $i$  and  $j$  are nearest neighbors and zero otherwise.  $\mathbf{H}$  can thus be diagonalized by a unitary transformation.
- [21] The threshold  $\delta\rho_i > 10^{-3}$  ensures that the avalanche size is computed with enough precision.
- [22] The calculation of  $R_g$  is restricted to avalanches that do not span the whole lattice.
- [23] R. Evans, *J. Phys. : Condensed Matter* **2**, 8989 (1990).

- [24] For a recent review on the Barkhausen effect, see G. Durin and S. Zapperi in *The Science of Hysteresis*, edited by G. Bertotti and I. Mayergoyz, Elsevier (2004).
- [25] Since we consider the avalanche size distribution integrated over a whole isotherm, our exponent  $\tau$  identifies with the exponent  $\tau + \sigma\beta\delta$  in the notation of Ref.[10].
- [26] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area, and Porosity*, Academic Press, New York (1982).
- [27] We measure the asphericity via the parameter  $A = [(R_{g,x}^2 - R_{g,y}^2)^2 + (R_{g,y}^2 - R_{g,z}^2)^2 + (R_{g,z}^2 - R_{g,x}^2)^2]/2R_g^2$ . The normalisation is such that  $A = 0$  for spherically symmetric objects and 1 for “cigar” shaped objects. Note that  $A$  is not an invariant quantity with this definition since the components of the radius of gyration tensor are not taken along the principal axes (see J. Rudnick and G. Gaspari, *J. Phys. A.* **19**, L191 (1986)). It is likely that, on average, we underestimate the actual deviation from sphericity.
- [28] R. Salazar and L. D. Gelb, *Mol. Phys.* **102**, 1015 (2004).
- [29] Note however that  $\Delta\Omega$  in Eq. 5 is a small quantity compared to the bulk and surface contributions.
- [30] V. Privman and M. E. Fisher, *Phys. Rev. B* **30**, 322 (1984).
- [31] see e.g. J. Cardy, *Scaling and Renormalization in Statistical Physics*, Cambridge University Press, Cambridge (1996).
- [32] except at  $T^* = 0.8$  where we only take into account the isotherm in the  $\phi = 95\%$  porosity aerogel..
- [33] R. Evans, U. Marini Bettolo Marconi, and P. Tarazona, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **2**, 82 (1986).
- [34] M. P. Lilly, A. H. Wooters, and R. B. Hallock, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4222 (1996); M. P. Lilly and R. B. Hallock, *Phys. Rev. B* **64**, 024516 (2001); M. P. Lilly, A. H. Wooters, and R. B. Hallock, *Phys. Rev. B* **65**, 104503 (2002).
- [35] Moreover, as emphasized in Ref.[5], adding volumetric bursts to the system induces an unknown degree of local heating.

# Gas adsorption/desorption in silica aerogels: a theoretical study of scattering properties

F. Detcheverry, E. Kierlik, M. L. Rosinberg, and G. Tarjus  
*Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée,  
Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France*

We present a numerical study of the structural correlations associated to gas adsorption/desorption in silica aerogels in order to provide a theoretical interpretation of scattering experiments. Following our earlier work, we use a coarse-grained lattice-gas description and determine the nonequilibrium behavior of the adsorbed gas within a local mean-field analysis. We focus on the differences between the adsorption and desorption mechanisms and their signature in the fluid-fluid and gel-fluid structure factors as a function of temperature. At low temperature, but still in the regime where the isotherms are continuous, we find that the adsorbed fluid density, during both filling and draining, is correlated over distances that may be much larger than the gel correlation length. In particular, extended fractal correlations may occur during desorption, indicating the existence of a ramified cluster of vapor filled cavities. This also induces an important increase of the scattering intensity at small wave vectors. The similarity and differences with the scattering of fluids in other porous solids such as Vycor are discussed.

PACS numbers:

## I. INTRODUCTION

In a series of recent papers[1–3], we have presented a comprehensive theoretical study of gas adsorption/desorption in silica aerogels, revealing the microscopic mechanisms that underly the changes in the morphology of the hysteresis loops with temperature and gel porosity. In particular, we have shown that the traditional capillary condensation scenario based on the independent-pore model[4] does not apply to aerogels, as a consequence of the “open” nature and interconnectedness of their microstructure. We have found, on the other hand, that nonequilibrium phase transitions (that differ on adsorption and desorption) are at the origin of the very steep isotherms observed with  $^4\text{He}$  in high porosity gels at low temperature[5, 6]. In this work, we complete our study by investigating the correlations within the adsorbed fluid and computing the fluid-fluid and solid-fluid structure factors that can be measured (at least indirectly) in scattering experiments. Scattering methods (using x-rays, neutrons and visible light) are now frequently combined with thermodynamic measurements for extracting information on the structure and the dynamics of the adsorbed molecules and understanding the influence of solid microstructure on fluid properties[7]. In the case of  $^4\text{He}$  in aerogel, both small-angle x-ray scattering (SAXS)[8] and light scattering measurements[9] have been recently performed along the sorption isotherms. However, the interpretation of the scattered intensity is always complicated by the fact that it contains several contributions that cannot be resolved without assuming some mechanism for the sorption process. For instance, in the case of a low porosity solid like Vycor, the evolution of the scattered intensity along the capillary rise is usually interpreted in the framework of an independent-pore model, with the gas condensing in pores of increasing size that are (almost) randomly distributed throughout the material[10–12]. This explains that long-range correlations are not observed during adsorption. On the other hand, we have shown that large-scale collective events occur in aerogels, and this may have a significant influence on the scattering properties. Indeed, we shall see in the following that scattering curves at low temperature may not reflect the underlying microstructure of the gel. More generally, our main objective is to understand how the different mechanisms for adsorption and desorption reflect in the scattering properties as the temperature is changed. (Note that there has been a recent theoretical study of this problem that is closely related to the present one[13]; there are, however, significant differences that will be commented in due place.) Particular attention will be paid to the ‘percolation invasion’ regime that is predicted to occur during the draining of gels of medium porosity (e.g. 87%) and that manifests itself by the presence of fractal correlations. Such correlations have been observed in Vycor[10–12] and xerogel[14], but no experiment has been carried out so far to detect a similar phenomenon in aerogels. We therefore hope that the present work will be an incentive for such a study. On the other hand, the influence of gel porosity on scattering properties will only be evoked very briefly. In particular, for reasons that will be explained below, the correlations along the steep (and possibly discontinuous due to nonequilibrium phase transitions) isotherms observed in high porosity gels at low temperature are not investigated.

The paper is organized as follows. In section 2, the model and the theory are briefly reviewed and the computation of the correlation functions and the corresponding structure factors is detailed. The numerical results are presented in section 3. The relevance of our results to existing and future scattering experiments is discussed in section 4.



## II. MODEL AND CORRELATION FUNCTIONS

### A. Lattice-gas model

As discussed in previous papers[1–3], our approach is based on a coarse-grained lattice-gas description which incorporates the essential physical ingredients of gel-fluid systems. The model Hamiltonian is given by

$$\mathcal{H} = -w_{ff} \sum_{\langle ij \rangle} \tau_i \tau_j \eta_i \eta_j - w_{gf} \sum_{\langle ij \rangle} [\tau_i \eta_i (1 - \eta_j) + \tau_j \eta_j (1 - \eta_i)] - \mu \sum_i \tau_i \eta_i \quad (1)$$

where  $\tau_i = 0, 1$  is the fluid occupation variable ( $i = 1 \dots N$ ) and  $\eta_i = 1, 0$  is the quenched random variable that describes the solid microstructure (when  $\eta_i = 0$ , site  $i$  is occupied by the gel;  $\phi = (1/N) \sum_i \eta_i$  is thus the gel porosity). Specifically, we address the case of base-catalyzed silica aerogels (typically used in helium experiments) whose structure is well accounted for by a diffusion limited cluster-cluster aggregation algorithm (DLCA)[15]. In the Hamiltonian,  $w_{ff}$  and  $w_{gf}$  denote respectively the fluid-fluid and gel-fluid attractive interactions,  $\mu$  is the fluid chemical potential (fixed by an external reservoir), and the double summations run over all distinct pairs of nearest-neighbor (n.n.) sites.

Fluid configurations along the sorption isotherms are computed using local mean-field theory (i.e. mean-field density functional theory), neglecting thermal fluctuations and activated processes (the interested reader is referred to Refs.[1–3] for a detailed presentation of the theory). As  $\mu$  varies, the system visits a sequence of metastable states which are local minima of the following grand-potential functional

$$\Omega(\{\rho_i\}) = k_B T \sum_i [\rho_i \ln \rho_i + (\eta_i - \rho_i) \ln(\eta_i - \rho_i)] - w_{ff} \sum_{\langle ij \rangle} \rho_i \rho_j - w_{gf} \sum_{\langle ij \rangle} [\rho_i (1 - \eta_j) + \rho_j (1 - \eta_i)] - \mu \sum_i \rho_i \quad (2)$$

where  $\rho_i(\{\eta_i\}) = \langle \tau_i \eta_i \rangle$  is the thermally averaged fluid density at site  $i$ . Earlier work has shown that this approach reproduces qualitatively the main features of adsorption phenomena in disordered porous solids[16, 17].

All calculations presented below were performed on a body-centered cubic lattice of linear size  $L = 100$  ( $N = 2L^3$ ) with periodic boundary conditions in all directions (the lattice spacing  $a$  is taken as the unit length).  $L$  is large enough to faithfully describe gels with porosity  $\phi \leq 95\%$ , but an average over a significant number of gel realizations is required to obtain a good description of the correlation functions. In the following, we use 500 realizations.  $w_{ff}$  is taken as the energy unit and temperatures are expressed in the reduced unit  $T^* = T/T_c$ , where  $T_c$  is the critical temperature of the pure fluid ( $T_c = 5.195K$  for helium and  $kT_c/w_{ff} = 2$  in the theory). The interaction ratio  $y = w_{gf}/w_{ff}$  is equal to 2 so as to reproduce approximately the height of the hysteresis loop measured with  $^4\text{He}$  in a 87% porosity aerogel at  $T = 2.42K$ [1, 6].

### B. Correlation functions and structure factors

In a scattering experiment performed in conjunction with gas adsorption/desorption, one typically measures a (spherically averaged) scattered intensity  $I(q)$  which is proportional to a combination of the three partial structure factors  $S_{gg}(q)$ ,  $S_{ff}(q)$  and  $S_{gf}(q)$ , where  $g$  and  $f$  denote the gel and the fluid, respectively. Whereas a macroscopic sample is usually considered as isotropic and statistically homogeneous, our calculations are performed in finite samples and on a lattice, and some work is needed to obtain structure factors that can be possibly compared to experimental data.

Let us first consider the gel structure factor. The calculation of  $S_{gg}(q)$  proceeds in several steps. As in the case of an off-lattice DLCA simulation[18], we first compute the two-point correlation function  $g_{gg}(\mathbf{r}) = h_{gg}(\mathbf{r}) + 1$  by performing a double average over the lattice sites and the gel realizations,

$$\rho_g^2 g_{gg}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \overline{(1 - \eta_i)(1 - \eta_j) \delta_{\mathbf{r}, \mathbf{r}_{ij}} - \rho_g \delta_{\mathbf{r}, \mathbf{0}}} \quad (3)$$

taking care of the periodic boundary conditions. Here,  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ,  $\rho_g = 1 - \phi$  is the lattice fraction occupied by the gel, and the second term in the right-hand side takes into account the fact that there are only one particle per site, which yields the (point) hard-core condition,  $g_{gg}(\mathbf{r} = \mathbf{0}) = 0$ . In this expression and in the following, the overbar denotes an average over different gel realizations produced by the DLCA algorithm. The computation of  $g_{gg}(\mathbf{r})$  is efficiently performed by introducing the Fourier transform  $\rho_g(\mathbf{q}) = \sum_i (1 - \eta_i) \exp(-2i\pi\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i/N)$  where  $\mathbf{q}$  is a vector of the reciprocal lattice, and by using the fast Fourier transform (FFT) method[13, 19]. This reduces the computational work to  $O(N \ln N)$  instead of  $O(N^2)$  when the direct real-space route is used. (The same method is applied to the other correlation functions.)

In a second step, we “sphericalize” the correlation function by collecting the values having same modulus of the argument  $\mathbf{r}$ ,

$$g_{gg}(r) = \frac{\sum_{\mathbf{r}'} g_{gg}(\mathbf{r}') \delta_{r,r'}}{\sum_{\mathbf{r}'} \delta_{r,r'}}. \quad (4)$$

Finally, instead of storing the values of  $g_{gg}(r)$  for all possible distances  $r_{ij}$  on the lattice between  $d = a\sqrt{3}/2$ , the nearest-neighbor distance, and  $L/2$ , we bin the data with a spacing  $\Delta r = 0.05$  and interpolate linearly between two successive points (the restriction to  $r < L/2$  avoids boundary artefacts). Moreover, we impose the “extended” hard-core condition  $g_{gg}(r) = 0$  for  $r < d$ , in line with our interpretation of a gel site as representing an impenetrable silica particle[1]. (In Ref. [13], in contrast, the model is thought of as a discretization of space into cells of the size of a fluid molecule and the gel particle “radius” is varied from 2 to 10 lattice spacings.) Of course, the interpolation procedure does not completely erase the dependence on the underlying lattice structure, especially at short distances. Following Ref.[18], the structure factor is then computed using

$$S_{gg}(q) = 1 + 4\pi\rho_g \int_0^{L/2} r^2 (h_{gg}(r) - h_{gg}) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (5)$$

where  $h_{gg}$  is a very small parameter adjusted such that  $S_{gg}(q) \rightarrow 0$  as  $q \rightarrow 0$ . Indeed, since the DLCA aerogels are built in the “canonical” ensemble with a fixed number of gel particles  $N_g = \rho_g N$ , the following sum-rule holds:

$$\rho_g \sum_{\mathbf{r}} g_{gg}(\mathbf{r}) = N_g - 1 \quad (6)$$

which readily yields  $S_{gg}(0) = 1 + \rho_g \sum_{\mathbf{r}} h_{gg}(\mathbf{r}) = 0$  in Fourier space. This trick allows one to obtain a reasonable continuation of  $S_{gg}(q)$  below  $q_{min} = 2\pi/L$ [18].

Similarly, the fluid-fluid two-point correlation function  $g_{ff}(\mathbf{r}) = 1 + h_{ff}(\mathbf{r})$  is defined as

$$\rho_f^2 g_{ff}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \overline{\langle \tau_i \eta_i \tau_j \eta_j \rangle} \delta_{\mathbf{r},\mathbf{r}_{ij}} - \rho_f \delta_{\mathbf{r},\mathbf{0}} \quad (7)$$

where  $\rho_f = (1/N) \sum_i \overline{\langle \tau_i \eta_i \rangle} = (1/N) \sum_i \overline{\rho_i}$  is the average fluid density and the sum is performed again over all lattice sites to improve the statistics (for notational simplicity, we have dropped the overbar on  $\rho_f$ ). Because of the double average over thermal fluctuations and over disorder, there are two distinct contributions to  $h_{ff}(\mathbf{r})$ , which are usually called “connected” and “blocking” or “disconnected” [20, 21], and which, in the present case, are given by the expressions,

$$\rho_f^2 h_{ff,c}(\mathbf{r}) + \rho_f \delta_{\mathbf{r},\mathbf{0}} = \frac{1}{N} \sum_{i,j} [\overline{\langle \tau_i \eta_i \tau_j \eta_j \rangle} - \rho_i \rho_j] \delta_{\mathbf{r},\mathbf{r}_{ij}} \quad (8)$$

$$\rho_f^2 h_{ff,d}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} [\overline{\rho_i \rho_j} - \rho_f^2] \delta_{\mathbf{r},\mathbf{r}_{ij}}. \quad (9)$$

In the pure fluid,  $h_{ff,c}(\mathbf{r})$  is just the standard connected pair correlation function whereas  $h_{ff,d}(\mathbf{r})$  has no equivalent. It turns out, however, that only  $h_{ff,d}(\mathbf{r})$  can be computed along the sorption isotherms. Indeed, the quantity  $\langle \tau_i \eta_i \tau_j \eta_j \rangle$  cannot be obtained in the framework of mean-field theory, and the only available route to  $h_{ff,c}(\mathbf{r})$  is via the “fluctuation” relation[21]

$$\rho_f^2 h_{ff,c}(\mathbf{r}_{ij}) + \rho_f \delta_{\mathbf{r}_{ij},\mathbf{0}} = \frac{\partial^2 \beta \Omega}{\partial(\beta \mu_i) \partial(\beta \mu_j)} = \frac{\partial \rho_i}{\partial(\beta \mu_j)} \quad (10)$$

where  $\mu_i$  is a site-dependent chemical potential[22]. However, this relation only holds at equilibrium (like the Gibbs adsorption equation  $\rho_f = -(1/N) \partial \Omega / \partial \mu$  discussed in Ref.[1]) and therefore it cannot be applied along the hysteresis loop where the system jumps from one metastable state to another. (In a finite sample, the grand potential changes discontinuously along the adsorption and desorption branches[1].) We are thus forced to approximate  $h_{ff}(\mathbf{r})$  by its disconnected part,  $h_{ff,d}(\mathbf{r})$ [23]. However, this may not be a bad approximation at low temperature because the local fluid densities  $\rho_i$  are then very close to zero or one[1], which likely implies that  $h_{ff,c}(\mathbf{r})$  is a much smaller quantity than  $h_{ff,d}(\mathbf{r})$ [24].

We then apply to  $h_{ff}(\mathbf{r})$  the same procedure as for  $g_{gg}(\mathbf{r})$ , taking radial averages and then performing a binning of the data and a linear interpolation. There are no “extended” hard-core in this case. Indeed, since the scale of the

coarse-graining is fixed by the size of a gel particle (typically, a few nanometers), a lattice cell may contain several hundreds of fluid molecules which may be thus considered as point particles.  $h_{ff}(r)$  is then also interpolated between  $r = 0$  and  $r = d$ .

In a grand-canonical calculation, the number of fluid particles fluctuates from sample to sample, which implies the following sum-rule for the disconnected pair correlation function  $h_{ff,d}(\mathbf{r})$ [21] (and thus for  $h_{ff}(\mathbf{r})$  in our approximation)

$$\sum_{\mathbf{r}} h_{ff}(\mathbf{r}) \simeq \sum_{\mathbf{r}} h_b(\mathbf{r}) = N \frac{\overline{\rho_f^2(\{\eta_i\})} - \rho_f^2}{\rho_f^2} \quad (11)$$

where  $\rho_f(\{\eta_i\}) = (1/N) \sum_i \rho_i$  is the average fluid density for a given gel realization. This sum-rule can be used to also extrapolate  $S_{ff}(q)$  below  $q < 2\pi/L$ , using

$$S_{ff}(q) = 1 + 4\pi\rho_f \int_0^{L/2} r^2 (h_{ff}(r) - h_{ff}) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (12)$$

where  $h_{ff}$  is adjusted so that  $S_{ff}(0) = 1 + N[\overline{\rho_f^2(\{\eta_i\})} - \rho_f^2]/\rho_f$ .

Finally, the gel-fluid two-point correlation function  $g_{gf}(\mathbf{r}) = 1 + h_{gf}(\mathbf{r})$  is computed from

$$\rho_g \rho_f g_{gf}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \overline{(1 - \eta_i) \langle \tau_j \eta_j \rangle} \delta_{\mathbf{r}, \mathbf{r}_{ij}} \quad (13)$$

and then sphericalized, binned, and linearly interpolated (taking  $g_{gf}(r) = 0$  for  $0 < r < d/2$  since no fluid molecule can be found at a distance less than  $d/2$  from the centre of a gel particle). The cross structure factor  $S_{gf}(q)$  is then obtained from

$$S_{gf}(q) = 4\pi\sqrt{\rho_g\rho_f} \int_0^{L/2} r^2 (h_{gf}(r) - h_{gf}) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (14)$$

where  $h_{gf}$  is adjusted so as to satisfy the sum-rule  $S_{gf}(q \rightarrow 0) = 0$  which again results from the absence of fluctuations in the number of gel particles.

### III. NUMERICAL RESULTS

#### A. Aerogel structure

We first concentrate on the case of the empty aerogel. We have already presented in Ref.[1] the pair correlation function  $g_{gg}(r)$  for several porosities between 87% and 99%. These curves exhibit a shallow minimum that strongly depends on  $\phi$  and whose position gives an estimate of the gel correlation length  $\xi_g$ , as suggested in Ref.[18]. A DLCA gel can indeed be sketched as a disordered packing of ramified blobs with average size  $\xi_g$ . For instance,  $\xi_g$  varies approximately from 4 to 10 lattice spacings as the porosity increases from 87% to 95% (this is much smaller than the box size  $L$ , which ensures that there are no finite-size artifacts in the calculation of the gel structure[25]). Only the highest-porosity samples exhibit a significant power-law regime  $g_{gg}(r) \sim r^{-(3-d_f)}$  that reveals the fractal character of the intralob correlations. Although we shall essentially focus in the following on the case of the 87% porosity gel, for the sake of completeness we show in Fig. 1 the evolution of the simulated gel structure factor with porosity.

The curves closely resemble those obtained with the continuum model[18]. In particular, they exhibit the same damped oscillations at large  $q$  that result from the ‘‘extended’’ hard-core condition  $g_{gg}(r) = 0$  for  $r < d$  (the oscillations, however, are more significant in the continuum model). The range of the linear fractal regime increases with porosity (it is almost non-existent in the 87% gel) and corresponds asymptotically to a fractal dimension  $d_f \approx 1.9$  (the value  $d_f \approx 1.87$  was obtained in Ref.[1] from the  $g_{gg}(r)$  plot for the 99% aerogel). A characteristic feature of the curves is the existence of a maximum at smaller wavevectors whose location  $q_m$  decreases with porosity and correlates well with  $1/\xi_g$  ( $q_m \sim 2.6/\xi_g$ ). This maximum is thus the Fourier-space signature of the shallow minimum observed in  $g_{gg}(r)$ . (Note that varying the size  $L$  has only a weak influence on the small  $q$  portion of the curves for the 87% and 95% gels, which validates the continuation procedure used in Eq. 5.)

To compute the scattering intensity  $I(q)$  and compare to the results of small-angle x-rays or neutron experiments, it is necessary to introduce a form factor  $F(q)$  for the gel particles. One can use for instance the form factor of spheres with radius  $R = d/2$ ,  $F(q) = 3[\sin(qR) - qR \cos(qR)]/(qR)^3$ . The curve  $I(q) = S_{gg}(q)F(q)^2$  then differs from

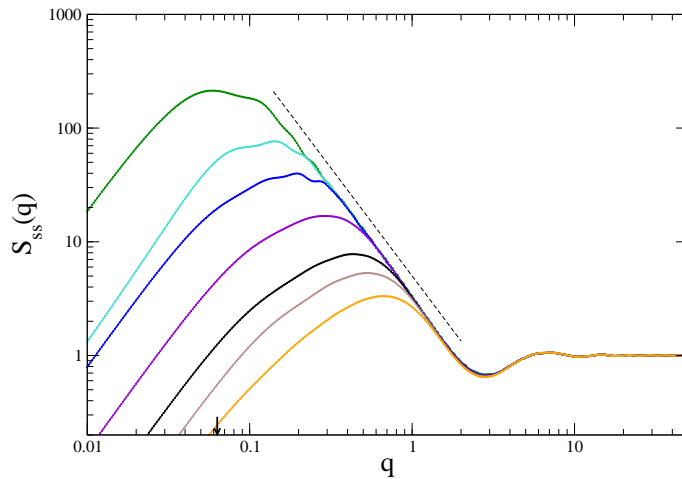


FIG. 1: Gel structure factors  $S_{gg}(q)$  obtained with the DLCA algorithm for different porosities. From left to right:  $\phi = 0.99, 0.98, 0.97, 0.95, 0.92, 0.90, 0.87$ . The dashed line has a slope  $-1.9$ . The arrow indicates the wavevector  $q = 2\pi/L \approx 0.063$ . (Color on line).

$S_{gg}(q)$  in the large- $q$  regime ( $q/2\pi > d^{-1}$ ) where it follows the Porod law  $I(q) \sim q^{-4}$ [26]. On the other hand, the intermediate “fractal” regime ( $\xi_g^{-1} < q/2\pi < d^{-1}$ ) where  $S_{gg}(q) \sim q^{-d_f}$ , and the location  $q_m$  of the maximum are essentially unchanged. By comparing the value of  $q_m$  in Fig. 1 with the actual value in the experimental curves (displayed for instance in Ref.[18]), we can thus fix approximately the scale of our coarse-graining. For  $\phi = 95\%$ ,  $q_m \approx 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  which yields  $a \approx 3 \text{ nm}$ , a reasonable value for base-catalysed silica aerogels which is in agreement with the estimation of Ref.[1] obtained from the gel correlation length  $\xi_g$ . It is worth noting that the DLCA simulated structure factors present a more pronounced maximum at  $q_m$  than the experimental curves  $I(q)$ , as already noticed in the literature[18, 27]. There are obviously large scale inhomogeneities in actual aerogels that are not reproduced in the simulations. Moreover, as emphasized in Refs.[18, 27], there are some significant details that are neglected in the DLCA model, such as the rotational diffusion of the aggregates, their polydispersity and irregular form, and all kinds of possible restructuring effects.

## B. Fluid structure during adsorption

As shown in Refs.[1–3], the elementary condensation events (avalanches) that occur in 87% porosity aerogel as the chemical potential is slowly varied are always of microscopic size, whatever the temperature. This implies that the adsorption isotherms are smooth in the thermodynamic limit or when averaging over a large number of finite samples, as illustrated in Fig. 2. We have computed the correlation functions and the corresponding structure factors for a number of points along the  $T^* = 0.5$  and  $T^* = 0.8$  isotherms, as indicated in the figure. We first consider the lowest temperature.

Figs. 3 and 4 show the evolution of the correlation functions  $h_{ff}(r)$  and  $h_{gf}(r)$  with chemical potential. One can see that the curves change significantly as  $\mu$  increases (note that the vertical scale in Fig. 3(a) is expanded so as to emphasize the presence of a shallow minimum in the curves; accordingly, the values of  $h_{ff}(r)$  near zero are not visible). For very low values of the chemical potential (e.g.  $\mu = -6$ ),  $h_{ff}(r)$  looks very much like  $h_{gg}(r)$ , apart from a shift towards larger values of  $r$  by a distance of about 2 lattice spacings. Indeed, as shown in our earlier work[1, 2], in the early stage of the adsorption process, the adsorbed fluid forms a liquid film that coats the aerogel strands and whose thickness is approximately one lattice spacing at low temperature. In consequence, the distribution of the fluid particles follows the spatial arrangement of the aerogel, a feature already observed in a continuum version of the model[28]. The existence of the liquid film also reflects in the rapid decrease of  $h_{gf}(r)$  with  $r$ , which indicates that the fluid is only present in the vicinity of the gel particles (the fact that  $h_{gf}(d) < h_{gf}(a)$  may be ascribed to the connectivity of the gel: around a gel particle, there are always other gel particles - 2.5 in average in the first shell - and the probability to find a fluid particle is thus suppressed). As  $\mu$  increases, the magnitude of the fluid-fluid correlations decreases at small  $r$  (the contact value decreases from 4.45 to 0.15) and the depth of the minimum in  $h_{ff}(r)$  decreases as it shifts to larger values of  $r$  (its location varies from 5 to 24 as  $\mu$  increases from  $-6$  to  $-4.47$ ). The minimum disappears as the last voids in the gel fill with liquid (note the difference in the vertical scales of Figs. 3(a) and 3(b)), and finally, as one reaches saturation (at  $\mu_{sat} = -4$ ), the shape of the gel-gel correlation function  $h_{gg}(r)$

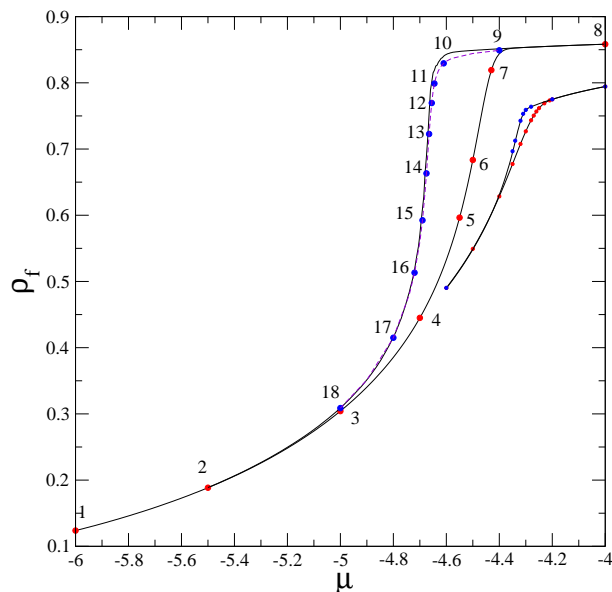


FIG. 2: Average hysteresis loops in a 87% porosity aerogel at  $T^* = 0.5$  and  $0.8$  (from left to right). The points along the adsorption and desorption isotherms at  $T^* = 0.5$  indicate the values of the chemical potential for which the correlation functions are computed. The desorption isotherm has been computed either in presence of an external reservoir (solid line) or by using the procedure described in section IIIC (dashed line) (Color on line).

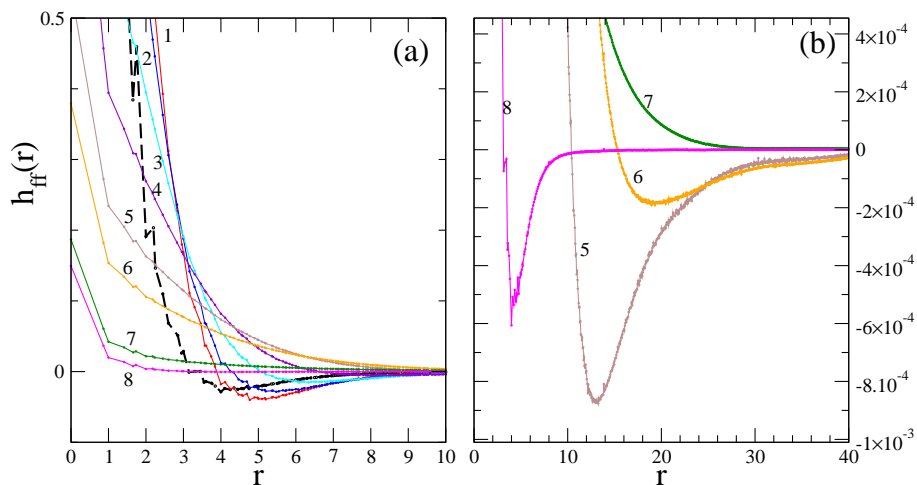


FIG. 3: Fluid-fluid correlation function  $h_{ff}(r)$  along the adsorption isotherm in a 87% porosity aerogel at  $T^* = 0.5$ . (a): From top to bottom, the curves correspond to points 1 to 8 in Fig. 2; the dashed line is the gel correlation function  $h_{gg}(r)$ . (b): Magnification of (a) showing the evolution of the minimum as  $\mu$  varies from  $-4.55$  to  $-4$  (points 5 to 8 in Fig. 2) (Color on line).

is approximately recovered, in accordance with Babinet principle[26, 29]. A similar behavior is observed in the cross correlation function  $h_{gf}(r)$  in Fig. 4, but the minimum occurs at a smaller distance (its location is approximately  $r \approx 12$  when it disappears).

Like for  $g_{gg}(r)$ , we may associate to the location of the minimum in  $h_{ff}(r)$  a length  $\xi_f$  that characterizes the correlations within the adsorbed fluid. The fact that  $\xi_f$  becomes significantly larger than  $\xi_g$  as the adsorption proceeds shows that the fluid develops its own complex structure that does not reflect anymore the underlying gel structure. This is likely in relation with the fact that some of the condensation events studied in our previous works[2, 3] extend much beyond the largest voids in the aerogel[30]. It is worth noting that these large avalanches (with a radius of gyration  $R_g \approx 12$ [2, 3]) occur approximately in the same range of chemical potential ( $-4.5 \leq \mu \leq -4.4$ ) where  $\xi_f$  reaches its maximum (this also corresponds to the steepest portion of the isotherm).

The corresponding structure factors  $S_{ff}(q)$  and  $S_{gf}(q)$  are shown in Figs. 5 and 6, respectively[31]. The main

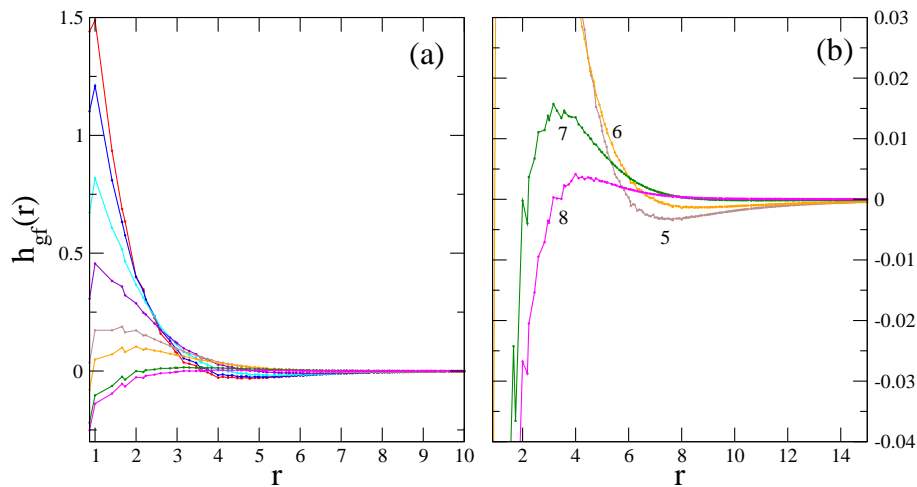


FIG. 4: Same as Fig. 3 for the cross correlation function  $h_{gf}(r)$  (Color on line).

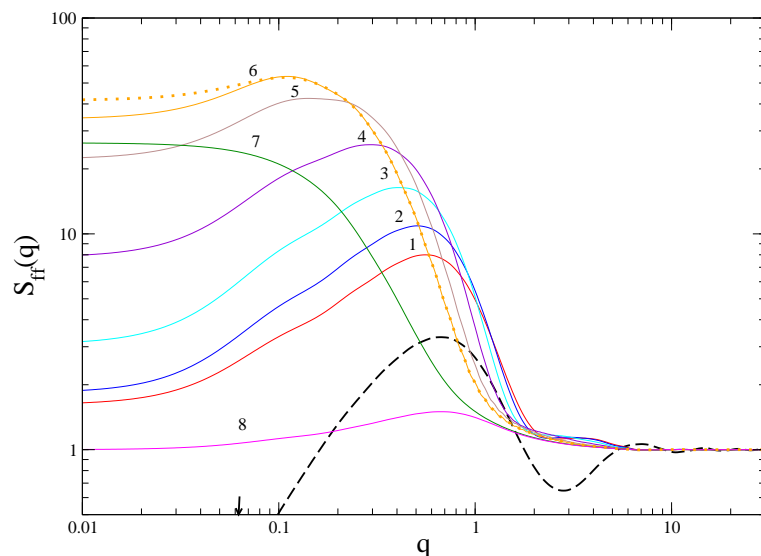


FIG. 5: Fluid-fluid structure factor  $S_{ff}(q)$  along the adsorption isotherm in a 87% porosity aerogel at  $T^* = 0.5$ . The numbers refer to points 1 to 8 in Fig. 2. The dashed line is the gel structure factor  $S_{gg}(q)$  and the dotted line illustrates the influence of the continuation procedure for  $q < 2\pi/L$  (see [31]) (Color on line).

feature in  $S_{ff}(q)$  is the presence of a broad peak that grows and moves towards smaller wavevector as the fluid condenses in the porous space. This peak is clearly associated to the minimum in  $h_{ff}(r)$  (its location is approximately proportional to  $\xi_f^{-1}$ ) and it thus tells us the same story: the growing of a characteristic length scale in the fluid along the capillary rise. The peak disappears in the last stage of the adsorption process and is then replaced by a plateau (see curve 7 in Fig. 5). Finally, at  $\mu = \mu_{sat}$ , one recovers a structure factor that can be deduced from  $S_{gg}(q) - 1$  by a linear transformation, in accordance with Babinet principle (there are no oscillations in  $S_{ff}(q)$ , however, because the fluid-fluid hard-core diameter is zero).

The evolution of the gel-fluid cross structure factor  $S_{gf}(q)$  is somewhat different. The peak is more prominent, as a consequence of the ‘no-fluctuation’ condition  $S_{gf}(q = 0) = 0$  (this feature may not be so pronounced in actual systems because of large-scale fluctuations), and it is located at a larger wavevector than in  $S_{ff}(q)$  (in line with the corresponding locations of the minima in  $h_{ff}(r)$  and  $h_{gf}(r)$ ). The most substantial difference with  $S_{ff}(q)$  is that the amplitude of the peak starts to decrease much before the end of the adsorption process. The negative correlation observed at saturation is again due to complementarity with the gel-gel structure [13].

We have repeated these calculations at  $T^* = 0.8$  in order to investigate the influence of temperature. In the 87% gel,  $T^* = 0.8$  is just below  $T_h$ , the temperature at which the hysteresis loop disappears (see Fig. 2).  $h_{ff}(r)$  and  $h_{gf}(r)$  still

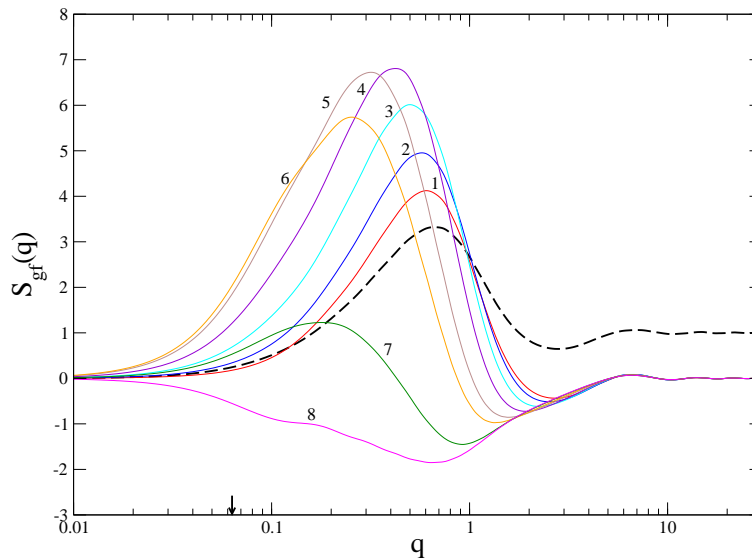


FIG. 6: Same as Fig. 5 for the cross structure factor  $S_{gf}(q)$ . Note that the vertical scale is not logarithmic because  $S_{gf}(q)$  has negative values (Color on line).

exhibit a minimum that moves towards larger  $r$  upon adsorption. However, the characteristic length  $\xi_f$ , associated to the minimum of  $h_{ff}(r)$ , does not exceed 14 lattice spacings, indicating that the size of the inhomogeneities in the fluid decreases with increasing  $T$ . A similar observation was made in Ref.[2, 3] concerning the size of the avalanches which become more compact at higher temperature and often correspond to a condensation event occurring in a single cavity of the aerogel. The shape of the corresponding structure factors does not change significantly with respect to the  $T^* = 0.5$  case, but the amplitude is significantly reduced: the maximal amplitudes of the peaks in  $S_{ff}(q)$  and  $S_{gf}(q)$  are divided approximately by 5 and 2, respectively.

As shown in Refs.[1–3], temperature has a much more dramatic influence on the adsorption process in gels of higher porosity. In particular, at low enough temperature ( $T < T_c(\phi)$  with  $T_c^*(\phi) \approx 0.5$  in the 95% gel[3]), a macroscopic avalanche occurs at a certain value of the chemical potential, with the whole sample filling abruptly, which results in a discontinuous isotherm in the thermodynamic limit. In a finite system, the signature of a macroscopic avalanche is a large jump in the fluid density whose location in  $\mu$  fluctuates from sample to sample, which results in a steep but smooth isotherm after an average over the gel realizations (one then has to perform a finite-size scaling study to conclude on the proper behavior in the thermodynamic limit[1, 3]). Within a grand canonical calculation, there is unfortunately no way to study the evolution of the structural properties of the fluid during a macroscopic avalanche as this would require to consider intermediate fluid densities that are inaccessible[32] (the situation would be different if the fluid density was controlled instead of the chemical potential, as is done frequently in experiments[6, 33]). All we can do is to study the 95% gel at a higher temperature where the adsorption is still gradual, for instance at  $T^* = 0.8$ . In this case, no qualitative change is found with respect to the case of the 87% gel at  $T^* = 0.5$ . Indeed, as emphasized in Ref.[3], adsorption proceeds similarly in a high-porosity gel at high temperature and in a lower-porosity gel at low temperature. The correlation length  $\xi_f$  is somewhat larger in the 95% gel (beyond 30 lattice spacings) so that finite-size effects come into play (in particular, it becomes problematic to extrapolate  $S_{ff}(q)$  to  $q = 0$  so as to simulate the infinite-size limit). To go to lower temperatures, it would be thus necessary to use a much larger simulation box, which would increase considerably the computational work. Note that one expects  $h_{ff}(r)$  to decay algebraically at the critical temperature  $T_c(\phi)$ . Indeed, according to the analogy with the  $T = 0$  nonequilibrium random-field Ising model (RFIM), there should be only one important length scale in the system close to criticality, length scale which is proportional to the average linear extent of the largest avalanches[34]. At criticality, this correlation length diverges.

### C. Fluid structure during desorption

As discussed in detail in Refs.[1, 2], different mechanisms may be responsible for gas desorption in aerogels, depending on porosity and temperature. In contrast with adsorption, the outer surface of the material where the adsorbed fluid is in contact with the external vapor may play an essential role. For instance, in the 87% aerogel at  $T^* = 0.5$ , the theory predicts a phenomenon akin to percolation invasion : as  $\mu$  is decreased from saturation, some gas “fingers”

enter the sample and grow until they percolate at a certain value of  $\mu$ , forming a fractal, isotropic cluster. The desorption then proceeds gradually via the growth of the gaseous domain. Accordingly, in the thermodynamic limit, the isotherm shows a cusp at the percolation threshold followed by a steep but continuous decrease (the cusp is rounded in finite samples).

The simulation of the desorption process thus requires the use of an explicit external reservoir adjacent to the gel sample, which of course introduces a severe anisotropy in the model and makes it difficult to calculate radially averaged correlation functions. To circumvent this problem, we have used another procedure where the desorption is not initiated by the interface with an external reservoir but triggered by the presence of gas bubbles inside the material. We have indeed observed in our previous studies (see Fig. 16 in Ref.[1]) that the last desorption scanning curves (obtained by stopping the adsorption just before saturation and then decreasing the chemical potential) look very much like the desorption isotherms obtained in presence of a reservoir (when averaging the fluid density deep inside the aerogel, which gives a good estimate of the isotherm in the thermodynamic limit). Near the end of the adsorption process, the remaining gaseous domain is composed of isolated bubbles which obviously play the same role as an external reservoir when the chemical potential is decreased. The advantage of initiating the desorption with these last bubbles is that one can use the same geometry as during adsorption, with periodic boundary conditions in all directions (moreover, using small bubbles instead of a planar interface of size  $L^2$  considerably suppresses finite-size effects).

In practice, the calculation has been performed by keeping five bubbles in each sample. This implies that the chemical potential at which desorption is initiated is slightly different in each sample (if one chooses the same  $\mu$  in all samples, some of them may be already completely filled with liquid). This number of bubbles results from a compromise: on the one hand, keeping a single bubble may not be sufficient to trigger the desorption process (in some samples, the growth of the bubble is hindered by the neighboring gel particles and the desorption occurs at a much lower value of the chemical potential); on the other hand, keeping too many bubbles results in a too rapid growth of the gas domain. As can be seen in Fig. 2, the isotherm obtained with this procedure is indeed very close to the isotherm calculated in presence of an external reservoir.

The fluid-fluid and solid-fluid correlation functions computed at several points along the desorption branch are shown in Figs. 7 and 8.

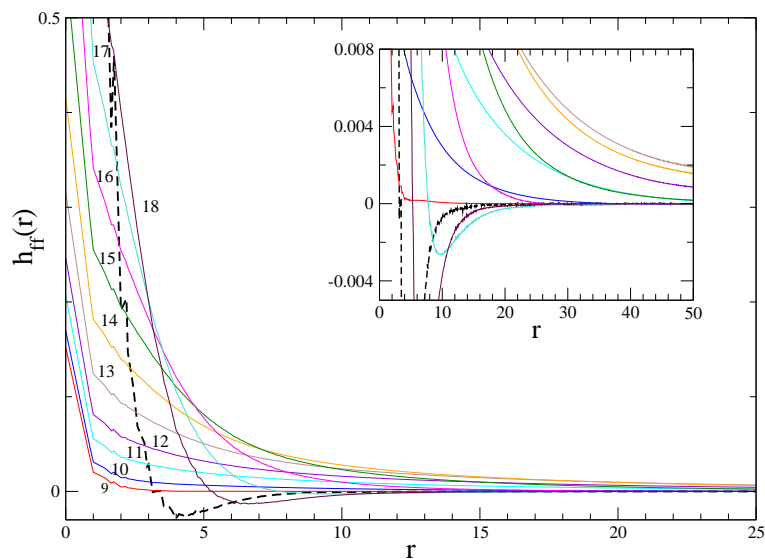


FIG. 7: Fluid-fluid correlation function  $h_{ff}(r)$  along the desorption isotherm in a 87% porosity aerogel at  $T^* = 0.5$ . The numbers refer to the points in Fig. 2; the dashed line is the gel correlation function  $h_{gg}(r)$ . The vertical scale is expanded in the inset, showing the very slow decrease of  $h_{ff}(r)$  towards zero in the steepest portion of the isotherm (Color on line).

One can see that  $h_{ff}(r)$  is dramatically changed with respect to adsorption: from saturation down to  $\mu \approx -4.7$  (curves 9 to 16), the function is monotonically decreasing, showing no minimum. Moreover, as shown in the inset of Fig. 7, a long-range tail is growing and  $h_{ff}(r)$  may differ significantly from zero at  $r = L/2$ [36]. Although it is difficult to characterize this decrease by a unique and well-defined correlation length (the curve cannot be fitted by a simple function such as an exponential), it is clear that the range of the correlations is small at the beginning of the desorption process, then increases considerably, goes through a maximum in the steepest portion of the isotherm (corresponding approximately to point 13 in Fig.2), and eventually decreases. As the hysteresis loop closes and the



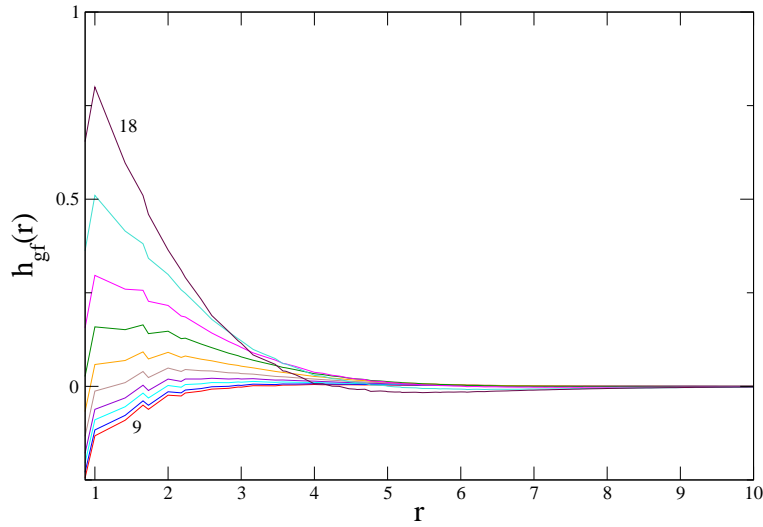


FIG. 8: Same as Fig. 7 for the cross correlation function  $h_{gf}(r)$  (Color on line).

adsorbed phase consists again of a liquid film coating the areogel strands, a shallow minimum reappears in the curve, which is reminiscent of the underlying gel structure.

In contrast, the changes in the cross-correlation function  $h_{gf}(r)$  between adsorption and desorption are very small (the function has only a slightly longer tail during desorption). It appears that the gel-fluid correlations depend essentially on the average fluid density: for a given value of  $\rho_f$ , they are almost the same on the two branches of the hysteresis loop.

The calculation of the fluid-fluid structure factor  $S_{ff}(q)$  is complicated by the fact that  $h_{ff}(r)$  decreases very slowly to zero, and one cannot use anymore the continuation procedure that forces the sum-rule, Eq. 11, to be satisfied (the results for  $q < 2\pi/L$  change considerably with  $L$ , which shows that the resulting curve is not a good approximation of the infinite-size limit). Instead, we have only subtracted from  $h_{ff}(r)$  its value at  $r = L/2$  (setting  $h_{ff} = h_{ff}(r = L/2)$  in Eq. 12) so as to avoid the large but spurious oscillations in  $S_{ff}(q)$  that result from the discontinuity at  $L/2$  (there is still a discontinuity in the slope of  $h_{ff}(r)$  at  $L/2$  that induces small oscillations in some of the curves of Fig. 9). It is clear that finite-size effects are important in this case and the results for  $q < 2\pi/L$  must be considered with caution.

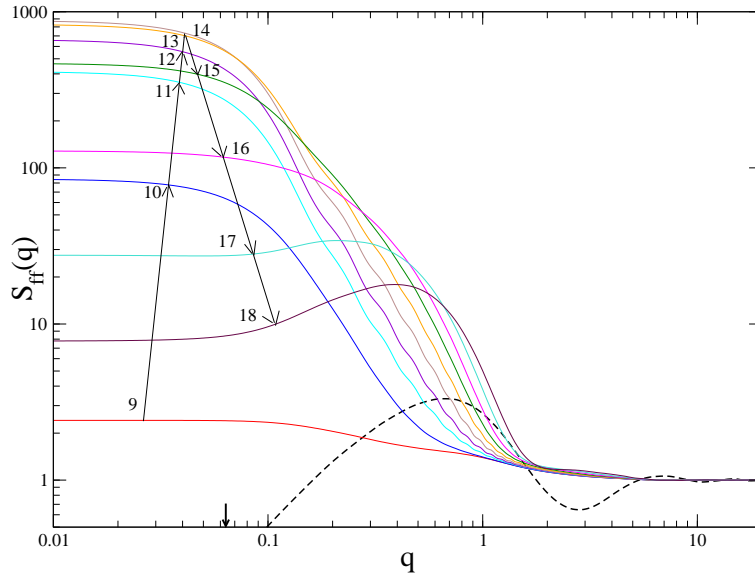


FIG. 9: Fluid-fluid structure factor  $S_{ff}(q)$  along the desorption isotherm in a 87% porosity aerogel at  $T^* = 0.5$ . The numbers and arrows refer to points 9 to 18 in Fig. 2. The dashed line is the gel structure factor  $S_{gg}(q)$  (Color on line).

The resulting fluid-fluid structure factors along the desorption isotherm are shown in Fig. 9. (We do not present the curves for  $S_{gf}(q)$  as they look very much like those in Fig. 6 with only a slightly broader peak.) As could be expected, the structure factors computed just before and after the knee in the isotherm (for  $\mu > -4.67$ ) are very different from those obtained during adsorption. Firstly, the peak that was associated to the minimum in  $h_{ff}(r)$  has now disappeared and the small- $q$  intensity saturates to a value that is considerably larger than the maximum value obtained during adsorption (compare the vertical scales in Figs. 5 and 9). Secondly, as  $\mu$  varies from  $-4.65$  to  $-4.67$  (curves 11 to 14), there is a linear portion in  $S_{ff}(q)$  whose maximal extension is about one decade on a log-log scale. On the other hand, when  $\mu$  is decreased further, the peak in  $S_{ff}(q)$  is recovered and the curves become more similar to the ones computed on the adsorption branch.

The linear regime in  $S_{ff}(q)$  strongly suggests the presence of fractal correlations[35]. However, according to our previous studies[2], it is only the *gaseous* domain that should be a fractal object at the percolation threshold, as illustrated by the isotropic and strongly ramified structure shown in Fig. 10. The correlation function  $h_{ff}(r)$ , on the

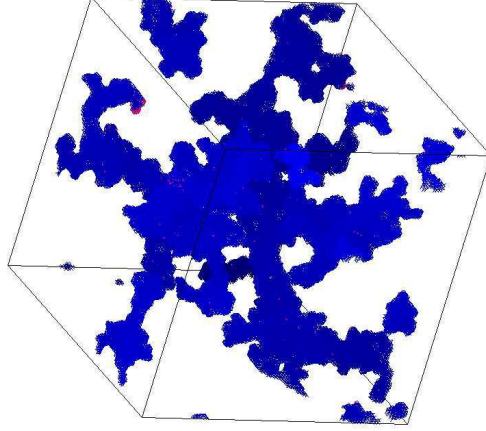


FIG. 10: Snapshot of the vapor domain in a 87% gel sample during desorption at  $T^* = 0.5$  and  $\mu = -4.63$  (Color on line).

other hand, does not discriminate between a site representing a gaseous region ( $\rho_i \approx 0$  at low temperature) and a site representing a gel particle ( $\rho_i \equiv 0$ ). In order to really show the existence of fractal correlations within the gas domain, one must consider either the ‘gas-gas’ correlation function (defining the quantity  $\rho_i^{gas} = \eta_i - \rho_i$  which is equal to 1 only in the gas phase) or the complementary function that measures the correlations within the dense (solid or liquid) phase (one then defines  $\rho_i^{dense} = 1 - \rho_i^{gas}$ ). The corresponding structure factor  $S_{dd}(q)$  is the quantity that is measured experimentally when using the ‘contrast matching’ technique[7]. It is related to  $S_{ff}(q)$  and  $S_{gf}(q)$  by

$$(\rho_g + \rho_f)(S_{dd}(q) - 1) = \rho_f(S_{ff}(q) - 1) + \sqrt{\rho_g \rho_f} S_{gf}(q) + \rho_g(S_{gg}(q) - 1). \quad (15)$$

$S_{dd}(q)$  is shown in Fig. 11 for  $\mu = -4.65$ [37], in the region of the knee in the desorption isotherm (point 11 in Fig. 2). It clearly contains a linear portion over almost one decade and can be very well represented in this range of wavevectors by the fit[38]

$$S_{dd}(q) \sim \frac{\sin [(d_f - 1) \tan^{-1}(ql)]}{q [l^{-2} + q^2]^{(d_f - 1)/2}} \quad (16)$$

with  $d_f = 2.45$  and  $l = 17$ , where  $l$  is a crossover length that limits the fractal regime at large distances. Note that the linear portion itself has a slope  $\approx -2.1$  (the above formula reproduces the right slope only when  $l$  is very large[18]). An accurate determination of  $d_f$  would therefore require a much larger system and, at this stage, it is not possible to decide if the fractal dimension is consistent with that of random percolation. In any case, these results strongly suggest that the gas domain exhibits fractal correlations during desorption, correlations which have no relation with the underlying gel microstructure (we recall that there is almost no fractal regime in the 87% aerogel, as can be seen in Fig. 1).

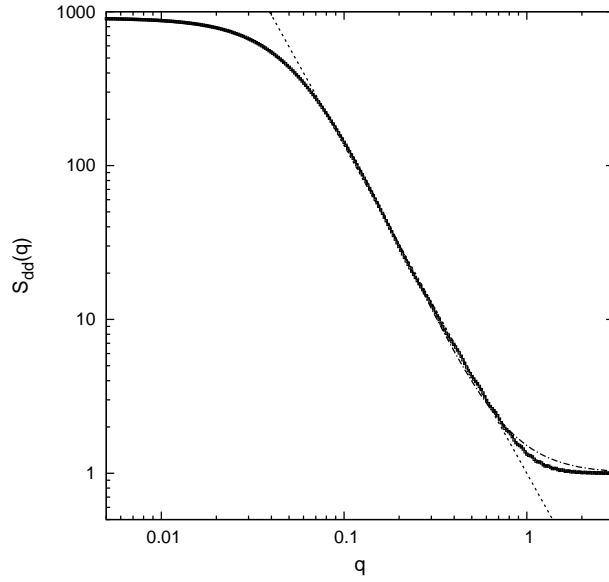


FIG. 11: Structure factor of the dense phase (see text),  $S_{dd}(q)$ , during desorption at  $T^* = 0.5$  and  $\mu = -4.65$ . The dashed-dotted curve is the best fit according to Eq. 16 and the straight dashed line has a slope  $-2.1$ .

Raising the temperature to  $T^* = 0.8$  has a dramatic effect, as shown in Fig.12. The maximum value of  $S_{ff}(q)$  has dropped by two orders of magnitude and there is no significant region with a fractal-like power-law behavior. Indeed,  $h_{ff}(r)$  has no more a long-range tail and the correlations are very similar during adsorption and desorption, as could be expected from the very thin shape of hysteresis loop. This is the signature that the desorption mechanism has changed, in agreement with the analysis of Refs.[1, 2]. It is now due to a cavitation phenomenon in which gas bubbles first appear in the largest cavities of the gel and then grow and coalesce until the whole void space is invaded[39].

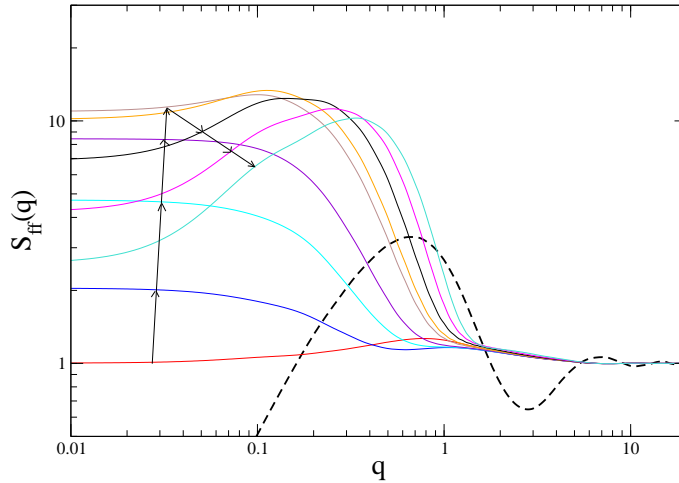


FIG. 12: Fluid-fluid structure factor  $S_{ff}(q)$  along the desorption isotherm in a 87% porosity aerogel at  $T^* = 0.8$ . (Color on line).

We have not studied the correlations during desorption in the 95% porosity gel. At very high temperature ( $T^* \gtrsim 0.9$ ), desorption is expected to be due again to cavitation[2], and the results should be similar to those in the 87% that have just been described. On the other hand, at low temperature (e.g.  $T^* = 0.5$ ), the theory predicts a depinning transition in which a self-affine interface sweeps through the whole sample, resulting in a discontinuous desorption isotherm[2]. Therefore, like in the case of the macroscopic avalanche during adsorption, the correlations along the isotherm cannot be studied within the framework of a grand-canonical calculation. At intermediate temperatures, one could probably observe again extended fractal correlations associated to a percolating cluster of gas, but this study requires the use of larger systems so as to probe smaller values of  $q$  and discriminate the effects due to the own fractal

structure of the gel.

#### IV. SCATTERED INTENSITY AND COMPARISON WITH EXPERIMENTS

As mentioned in the introduction, there have been two recent scattering studies of gas condensation in aerogels, both with  $^4\text{He}$ [8, 9]. In Ref.[9], light scattering is used to study adsorption and desorption in a 95% porosity gel at several temperatures between 4.47K ( $T^* \approx 0.86$ ) and 5.08K ( $T^* \approx 0.98$ ). These experimental results cannot be directly compared to our theoretical predictions, and our system size is too small to investigate the large-scale inhomogeneities that are seen in the experiments (some of them are visible to the eye). However, there are two key observations that appear to be in agreement with our predictions: i) at the lowest temperature studied, the optical signal due to helium adsorption is larger than if the fluid density was simply correlated to the density of silica, indicating that the correlations within the fluid extend beyond the aerogel correlation length, and ii) the aerogel is much brighter during desorption, indicating that the characteristic size of the density fluctuations is much larger than during adsorption.

This latter conclusion was also reached from the small-angle x-ray scattering measurements (SAXS) performed in a 98% porosity aerogel at 3.5K ( $T^* \approx 0.67$ )[8]. SAXS is particularly well suited for observing the structural features associated to fluid adsorption, and in order to compare more easily to experiments we shall push further our calculations and compute the resulting scattered intensity. Of course, the predictions must be taken with a grain of salt, considering the limitations in the model and the theory. Since the scattered intensity is proportional to the Fourier transform of the electron density fluctuations, one has

$$I(q) \propto \rho_g F(q)^2 S_{gg}(q) + 2\sqrt{\rho_g \rho_f} \alpha F(q) S_{gf}(q) + \rho_f \alpha^2 S_{ff}(q) \quad (17)$$

where  $F(q)$  is the form factor of silica particles (see section IIIA) and  $\alpha$  is the ratio of the electron density in the adsorbed fluid to that in the solid. As an additional approximation, we shall take  $F(q) \approx 1$ , restricting the study to the range  $2\pi/L \leq q \leq 2$  where this is presumably a reasonable approximation (in real units this corresponds to  $0.02 \lesssim q \lesssim 0.7 \text{ nm}^{-1}$ , taking  $a = 3\text{nm}$ ). Assuming that the adsorbed liquid has the same density as the bulk liquid at  $P_{sat}$ , and using the tabulated densities of helium and silica, one finds that  $\alpha$  varies from  $6.55 \cdot 10^{-2}$  at  $T^* = 0.5$  to  $5.75 \cdot 10^{-2}$  at  $T^* = 0.8$ .

The theoretical scattered intensities during adsorption and desorption in the 87% gel at  $T^* = 0.5$  are shown in Figs. 13 and 14. Like in the experiments[8], we plot the ratio  $R(q) = I(q)/I_e(q)$  where  $I_e(q)$  is the contribution of the empty aerogel (the first term in the right-hand side of Eq. 17) in order to accentuate the effects of the adsorbed gas, especially in the initial stage of adsorption. Moreover, we hope that this also partially corrects the small- $q$  defects due to the absence of large-scale fluctuations in the DLCA gel structure factor.

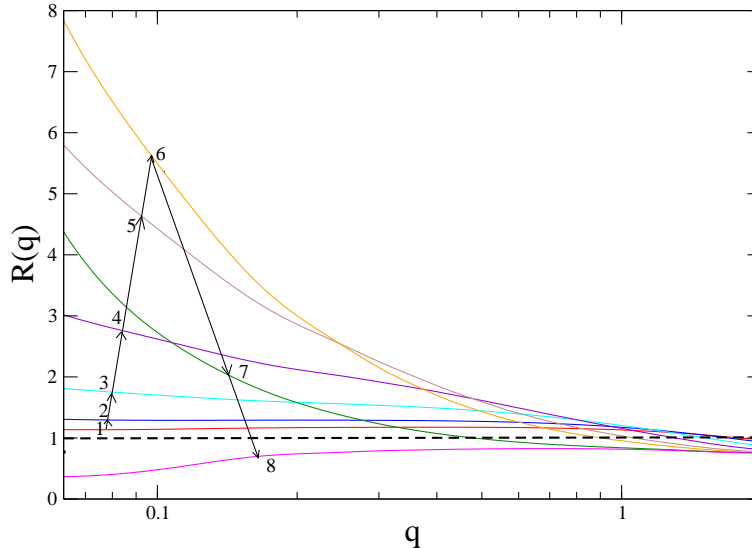


FIG. 13: Theoretical ratio  $R(q)$  of the scattered intensity  $I(q)$  to the scattered intensity  $I_e(q)$  of the empty aerogel during helium adsorption in a 87% aerogel at  $T^* = 0.5$ . The dashed line corresponding to  $R = 1$  is shown for reference (Color on line).

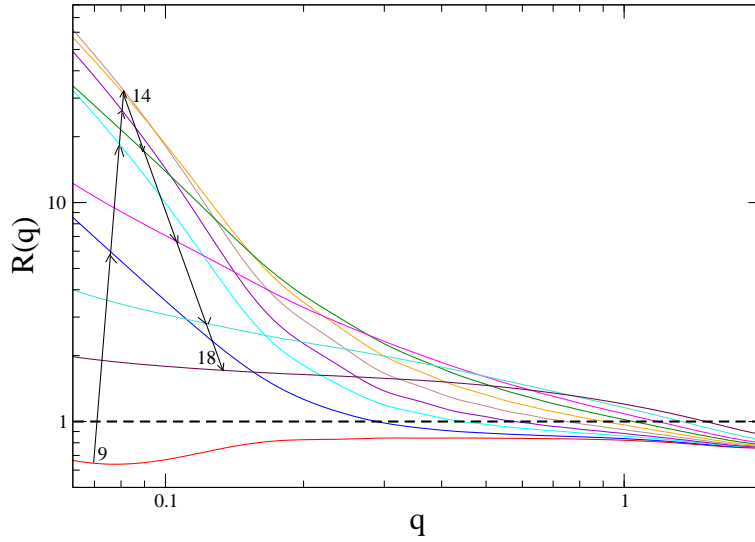


FIG. 14: Same as Fig. 13 during desorption (Color on line).

The main features of the curves displayed in Fig. 13 are the following: i) At the very beginning of adsorption,  $R(q)$  slightly increases but remains almost independent of  $q$ . This is the signature of the  $^4\text{He}$  film coating the aerogel. In this regime, the main contribution to the scattered intensity comes from the gel-fluid correlations (the second term in the right-hand side of Eq. 17). ii) As  $\mu$  increases, the scattering grows in intensity at small  $q$ , reflecting the presence of the broad peak in  $S_{ff}(q)$  that moves towards smaller wavevector with filling (see Fig. 5). iii) As the aerogel fills further,  $R(q)$  decreases until it becomes again almost flat at complete filling. The total intensity is then reduced with respect to that of the empty aerogel. Direct comparison with the experimental results of Ref.[8] is again problematic: the adsorption isotherm in the 98% gel is indeed very steep at 3.5K, suggesting that one may be in the regime of a macroscopic avalanche. However, the behavior of the experimental  $R(q)$  is remarkably similar to what have just been described (preliminary measurements in a 86% aerogel[40] also show the same trends). The results of Ref.[8] were interpreted according to a model of two-phase coexistence, with a ‘film’ phase in equilibrium with a filled ‘pore’ phase. This is at odds with the theoretical scenario discussed in Refs.[1–3] which emphasizes the nonequilibrium character of the transition. The present results seem to show that this approach can also elucidate (at least qualitatively) the behavior of the scattered intensity.

During desorption, the most characteristic feature of the curves shown in Fig. 14 is the very significant increase of the ratio  $R(q)$  at small  $q$  with respect to adsorption (note the logarithmic scale on the vertical axis). This is related to the corresponding increase in  $S_{ff}(q)$  shown in Fig. 9 and is clearly due to the presence of long-range correlations within the fluid. As the desorption proceeds,  $R(q)$  goes through a maximum and then decreases until it becomes flat again. Remarkably, no power-law fractal regime is visible in  $R(q)$  in the range  $0.06 \lesssim q \lesssim 1$  as was the case with  $S_{dd}(q)$  in Fig. 11. It is the small value of  $\alpha$  (due to the small electron density of He), and not the division by  $I_e(q)$ , which is responsible for this unfortunate disappearance ( $I(q)$  becomes proportional to  $S_{dd}(q)$  when  $\alpha = 1$ , which is only the case in a contrast matching experiment). In the measurements of Ref.[8], this increase of  $R(q)$  at small  $q$  is not mentioned, but the analysis of the data shows that the characteristic size of the inhomogeneities is much larger than during adsorption, as already mentioned, and that it decreases rapidly in the last stage of desorption.

Not surprisingly, the theoretical scattered intensity in the 87% aerogel is considerably smaller at high temperature, as illustrated in Fig. 15 for  $T^* = 0.8$ . The intensity ratio  $R(q)$  has been divided by about 40. We therefore conclude that the magnitude of the scattered intensity can indicate that the nature of the desorption process has changed. We leave to our colleague experimentalists the challenge of checking the presence of a fractal-regime during desorption, as was done in Vycor[10–12] and xerogel[14].

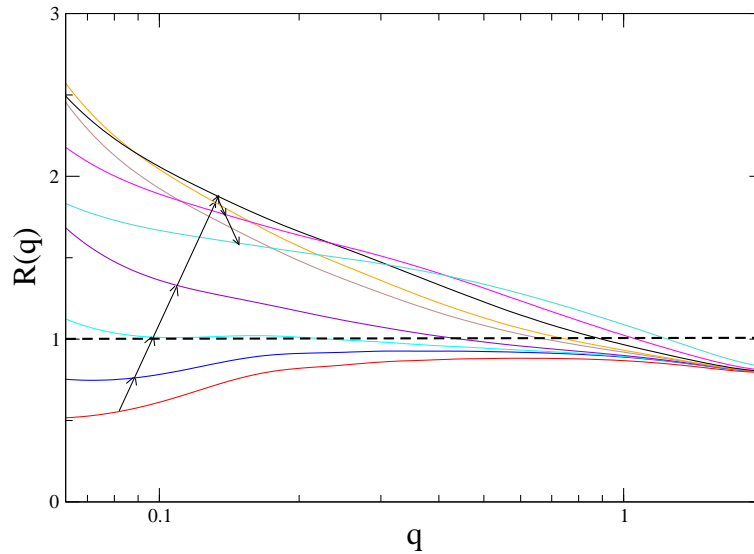


FIG. 15: Same as Fig. 13 during desorption at  $T^* = 0.8$  (Color on line).

### Acknowledgments

We are grateful to N. Mulders for very useful discussions and communication of unpublished results. The Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée is the UMR 7600 of the CNRS.

- 
- [1] F. Detcheverry, E. Kierlik, M. L. Rosinberg, and G. Tarjus, *Phys. Rev. E* **68**, 61504 (2003).  
[2] F. Detcheverry, E. Kierlik, M. L. Rosinberg, and G. Tarjus, *Langmuir* **20**, 8006 (2004).  
[3] F. Detcheverry, E. Kierlik, M. L. Rosinberg, and G. Tarjus, arxiv cond-mat/0508267.  
[4] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area, and Porosity*, Academic Press, New York (1982).  
[5] M. H. W. Chan, *Czech. J. Phys.* **S6**, 2915 (1996).  
[6] D. J. Tulimieri, J. Yoon, and M. H. W. Chan, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 121 (1999).  
[7] For a recent review, see e.g. E. Hoinkis, *Part. Part. Syst. Charact.* **21**, 80 (2004).  
[8] L. B. Lurio, M. Mulders, M. Paerkau, M. Lee, S. G. J. Mochrie, and M. H. W. Chan, *J. Low Temp. Phys.* **121**, 591 (2000).  
[9] T. Lambert, C. Gabay, L. Puech, and P.E. Wolf, *J. Low Temp. Phys.* **134**, 293 (2004); T. Lambert, Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble I (2004).  
[10] J. C. Li, D. K. Ross, L. D. Howe, K. L. Stefanopoulos, J. P. A. Fairclough, R. Heenan, and K. Ibel, *Phys. Rev. B* **49**, 5911 (1994).  
[11] J. H. Page, J. Liu, B. Abeles, E. Herbolzheimer, H. W. Deckman, and D. A. Weitz, *Phys. Rev. E* **52**, 2763 (1995).  
[12] A. Ch. Mitropoulos, J. M. Haynes, R. M. Richardson, and N. K. Kanellopoulos, *Phys. Rev. B* **52**, 10035 (1995); E. S. Kikkinides, M. E. Kainourgiadis, K. L. Stefanopoulos, A. Ch. Mitropoulos, A. K. Stubos, and N. K. Kanellopoulos, *J. Chem. Phys.* **112**, 9881 (2000).  
[13] R. Salazar and L. D. Gelb, *Mol. Phys.* **102**, 1015 (2004).  
[14] E. Hoinkis and B. Röhl-Kuhn, in *Fundamental of Adsorption 7* (Eds. K. Kaneko, H. Kanoh, and Y. Hanzawa), IK international, Japan (2002).  
[15] P. Meakin, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1119 (1983); M. Kolb, R. Botet, and R. Jullien, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1123 (1983).  
[16] E. Kierlik, P. A. Monson, M. L. Rosinberg, L. Sarkisov, and G. Tarjus, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 055701 (2001); E. Kierlik, P. A. Monson, M. L. Rosinberg, and G. Tarjus, *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 9295 (2002); M.L. Rosinberg, E. Kierlik, and G. Tarjus, *Europhys. Lett.* **62**, 377 (2003); F. Detcheverry, E. Kierlik, M. L. Rosinberg, and G. Tarjus, *Adsorption* **11**, 115 (2005).  
[17] H. J. Woo, L. Sarkisov, and P. Monson, *Langmuir* **17**, 7472 (2001); L. Sarkisov and P. Monson, *Phys. Rev. E* **65**, 011202 (2001); H. J. Woo and P. Monson, *Phys. Rev. E* **67**, 041207 (2003).  
[18] A. Hasmy, E. Anglaret, M. Foret, J. Pelous, and R. Jullien, *Phys. Rev. B* **50**, 6006 (1994).  
[19] A. Meroni, D. Levesque, and J. J. Weis, *J. Chem. Phys.* **105**, 1101 (1996).  
[20] J. A. Given and G. Stell, *J. Chem. Phys.* **97**, 4573 (1992).  
[21] M. L. Rosinberg, G. Tarjus, and G. Stell, *J. Chem. Phys.* **100**, 5172 (1994).  
[22] From Eq. (2) (with  $\mu$  replaced by  $\mu_i$ ), one obtains the equation  $\mathcal{G}_{ff}(\mathbf{r}_{ij}) = \rho_i(\eta_i - \rho_i)/\eta_i[\delta_{\mathbf{r}_{ij},\mathbf{0}} + \beta \sum_{k \neq i} \mathcal{G}_{ff}(\mathbf{r}_{kj})]$  where

- $\mathcal{G}_{ff}(\mathbf{r}_{ij}) \equiv \partial^2 \beta \Omega^{eq} / (\partial \beta \mu_i \partial \beta \mu_j) = \rho_f^2 h_{ff,c}(\mathbf{r}_{ij}) + \rho_f \delta_{\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{o}}$ , and the sum runs over the nearest neighbors of site  $i$ . This equation must be solved by iteration for every  $\mathbf{r}_{ij}$ , a very demanding numerical task in general (see, e.g., in a different context, D. Lancaster, E. Marinari, and G. Parisi, *J. Phys. A: Math. and Gen.* **28**, 3959 (1995)).
- [23] Note that this issue is not discussed in Ref.[13].
- [24] Strictly speaking, this is only true at equilibrium, where Eq. 10 holds (see the equation just above in [22]). In particular, the fluid isothermal compressibility  $\chi$  given by  $k_B T \rho_f \chi = 1 + \rho_f \sum_{\mathbf{r}} h_{ff,c}(\mathbf{r})$ [21] is very small at low temperature. It would be worth checking by Monte Carlo simulations that  $h_{ff,d}(\mathbf{r})$  is the most important contribution to  $h_{ff}(\mathbf{r})$  along the sorption isotherms too. Note that in random-field-like systems these disorder-induced fluctuations are expected to be also predominant near criticality, with  $h_{ff,d}(\mathbf{r})$  diverging more strongly than  $h_{ff,c}(\mathbf{r})$  (see, e.g., E. Pitard, M. L. Rosinberg, G. Stell, and G. Tarjus, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4361 (1995)).
- [25] On the other hand, a box of size  $L = 200$  has been used to simulate the aerogels with porosity  $\phi \geq 0.97$ .
- [26] G. Porod, *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press, London (1982).
- [27] N. Olivi-Tran and R. Jullien, *Phys. Rev. B* **52**, 258 (1995).
- [28] V. Krakoviack, E. Kierlik, M. L. Rosinberg, and G. Tarjus, *J. Chem. Phys.* **115**, 11289 (2001).
- [29] According to Babinet principle, two ‘complementary’ objects have the same diffraction properties. When the gel is completely filled with a liquid whose density is approximately uniform and close to 1 (which is the case at low temperature), Babinet principle (in real space) implies that  $h_{ff}(r) \approx (1 - \phi)^2 / \phi^2 h_{gg}(r)$  and  $h_{gf}(r) \approx -(1 - \phi) / \phi h_{gg}(r)$ . This is not quite visible in Figs. 3(b) and 4(b) because of the drastic change in the vertical scales.
- [30] The size of a so-called ‘void’ or ‘cavity’ in the lattice aerogel may be estimated from the radius of the largest sphere that can be inserted in the cavity without overlapping with a gel site[13] (see also L. D. Gelb and K. E. Gubbins, *Langmuir* **15**, 305 (1999)). Alternatively, one can compute an integer ‘distance’  $n$  associated to the length of the shortest path from an empty site to a gel site[1]. The two procedures gives similar results. For a 87% aerogel, the size of the largest cavity is  $n \approx 5$  which is comparable to the correlation length  $\xi_g$ .
- [31] We recall that  $S_{ff}(q)$  has been computed so as to satisfy Eq. 11, the correct  $q = 0$  limit of  $h_{ff,d}(q)$ . Then  $S_{ff}(q)$  is expected to represent more faithfully the structure factor of the infinite system. In fact, setting  $h_{ff} = 0$  or  $\neq 0$  in Eq. 12 only changes  $S_{ff}(q)$  for  $q \lesssim 2\pi/L$  and the differences are small, as illustrated by the dotted curve in Fig. 5. The same is true for  $S_{gf}(q)$ .
- [32] One could imagine to study separately the samples in which the jump has not yet occurred and those which are already in the high-density phase, and then to use a sort of ‘lever’ rule to compute the structural properties at intermediate densities. However, this would be an incorrect procedure: the two fluid configurations before and after the avalanche are not in equilibrium (they are both metastable and the grand-potential has decreased during the avalanche) and one cannot apply to this problem the standard methods of phase equilibria.
- [33] A. P. Y. Wong and M. H. W. Chan, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2567 (1990).
- [34] K. Dahmen and J. P. Sethna, *Phys. Rev. B* **53**, 14872 (1996); J. P. Sethna, K. Dahmen, and O. Perković in *The Science of Hysteresis*, edited by G. Bertotti and I. Mayergoyz, Elsevier (2004).
- [35] This important feature has not been observed in the study of Ref.[13]. This is perhaps due to the fact that the system size is too small: a cubic lattice of size  $L = 256$  is used, but since the gel particle radius is at least equal to 2 lattice spacings, the ratio  $L/d$  is smaller than in our simulations.
- [36] This can be understood by noting that Eq. 10 can be rewritten as  $\rho_f^2 h_{ff,d}(\mathbf{r}) = (1/N) \sum_{i,j} [\overline{\delta \rho_i \delta \rho_j} + \rho_f^2 (\overline{\{\eta_i\}} - \rho_f^2)] \delta_{\mathbf{r}, \mathbf{r}_{ij}}$  where  $\delta \rho_i = \rho_i - \rho_f(\{\eta_i\})$  represents the deviation of  $\rho_i$  from the average density in the sample. The term  $\rho_f^2 (\overline{\{\eta_i\}} - \rho_f^2)$  is of order  $1/N$  but it may be not negligible in a finite system when the number of fluid particles fluctuates significantly from one sample to another. It may then dominate the long-range behavior of  $h_{ff,d}(\mathbf{r})$ . This is precisely what happens in the steepest portion of the desorption isotherm where some samples are still filled with liquid whereas other ones are already significantly drained.
- [37] The structure factor  $S_{dd}(q)$  shown in Fig.11 has been computed from the Fourier transform of the ‘dense-dense’ correlation function  $h_{dd}(\mathbf{r})$ , using a fit of the form  $h_{dd}(\mathbf{r}) \sim \exp(-r/l)/r^{3-d_f}$  to extrapolate the function to  $r > L/2$ . This procedure is used to avoid the small oscillations that come from  $S_{ff}(q)$  and  $S_{gf}(q)$  when  $S_{dd}(q)$  is directly computed from Eq. 15.
- [38] T. Freltoft, J. K. Kjems, and S. K. Sinha, *Phys. Rev. B* **33**, 269 (1986).
- [39] Accordingly, the outer surface of the material does not play a role anymore[1, 2] and one can study the correlation functions along the desorption isotherm without introducing an explicit external reservoir or using the last remaining gas bubbles. One can also safely extrapolate  $S_{ff}(q)$  towards  $q = 0$  since there are no long-range correlations.
- [40] N. Mulders, private communication

Quatrième partie

**Etats métastables et boucle  
d'hystérésis**





Les travaux que nous venons de présenter montrent que le phénomène d'adsorption dans les aérogels est dominé par la présence de métastabilité. Parce que les fluctuations thermiques peuvent être négligées, l'évolution du fluide adsorbé peut être décrite dans une approximation de champ moyen local avec une dynamique de température nulle. La température garde toutefois une influence essentielle puisqu'elle détermine directement l'allure du paysage de grand potentiel. A basse température, le désordre imposé par l'aérogel induit un paysage complexe dont les minima locaux sont interprétés comme des états métastables de durée de vie infinie. Lorsqu'on modifie le potentiel chimique  $\mu$ , le système évolue alors par une succession d'avalanches entre les états.

C'est une situation analogue à celle du RFIM à température nulle où la présence d'hystérésis dans la courbe d'aimantation  $m(H)$  découle directement de la complexité du paysage. Mais peut-on établir un lien plus précis entre les propriétés des boucles d'hystérésis et le degré de complexité du paysage? En particulier, quelle est la signature dans le paysage du caractère continu ou discontinu de la boucle d'hystérésis et donc de la présence de transitions de phase hors d'équilibre? C'est cette question qui motive l'étude qui va suivre. Une caractérisation complète des propriétés topographiques du paysage (pour  $\mu$  et  $T$  fixés), en termes de minima locaux, bassins d'attraction associés, point-cols, etc. serait bien sûr très difficile. De plus, il faudrait pouvoir étudier comment ces propriétés changent avec  $\mu$  et  $T$ . Parce que ce sont les minima qui jouent ici le rôle essentiel, nous allons nous intéresser uniquement à ces derniers, et tenter de mettre en rapport certaines de leurs propriétés avec celles de l'hystérésis. Pour simplifier, nous étudions le RFIM avec des champs aléatoires gaussiens à  $T = 0$ , en espérant que les résultats trouvés ont une portée plus générale. La complexité du paysage est alors contrôlée par l'écart-type  $R$  de la distribution des champs.

Caractériser les états métastables, c'est d'abord déterminer leur nombre total  $\mathcal{N}$  dans un système de taille  $N$  (c'est-à-dire décrit par  $N$  variables microscopiques). Nous allons voir que ce nombre peut croître exponentiellement avec  $N$ , c'est-à-dire  $\mathcal{N} \sim e^{\Sigma N}$ . Le coefficient  $\Sigma$  définit la complexité (ceci permet de définir précisément un paysage « complexe » comme un paysage pour lequel  $\Sigma$  est strictement positive). La croissance exponentielle de  $\mathcal{N}$  est attendue dans au moins un cas : lorsque le système peut être décomposé en sous-systèmes indépendants, et que chacun d'entre eux possède plusieurs états métastables. Au lieu de s'intéresser au nombre total d'états, on peut chercher une caractérisation plus fine, en considérant les états pour un champ  $H$  fixé, avec une aimantation  $m$ , une énergie  $E$ , etc. Leur nombre  $\mathcal{N}(m, H, E, \dots)$  est là encore associé à une complexité  $\Sigma(m, H, E, \dots)$ . Pour l'étude des propriétés d'hystérésis, il semble raisonnable de penser que ce sont  $m$  et  $H$  qui comptent avant tout.  $\mathcal{N}(m, H)$  décrit alors la distribution des états métastables dans le plan  $m - H$ , indiquant les zones dans lesquelles ils sont les plus nombreux, et celles où ils sont absents (du moins ne sont pas présents en nombre exponentiel). Plusieurs indices

suggèrent en effet un lien entre les propriétés de la boucle d'hystérésis et la distribution des états métastables. D'abord, pour un échantillon fixé, la règle de « no-passing » (valable pour des interactions ferromagnétiques) [104] garantit qu'il n'existe pas d'états métastables à l'extérieur de la boucle d'hystérésis. Dès lors, dans la limite thermodynamique, il ne peut y avoir d'états métastables « typiques » en dehors de la boucle. D'autre part, lorsque la boucle d'hystérésis est continue, il semble qu'il existe à l'intérieur un très grand nombre d'états métastables, comme le suggèrent les courbes de balayage. Notons toutefois que ces courbes de balayage ne définissent qu'un sous-ensemble particulier d'états métastables : ce sont ceux qui sont accessibles en partant de l'état saturé par une histoire en champ particulière. Il a été suggéré récemment que le nombre de ces états (appelés états «  $H$  »), est lui-même exponentiel [192] mais cette question n'a été qu'effleurée.

D'un autre côté, lorsque la boucle d'hystérésis est discontinue en raison d'un saut macroscopique, les courbes de balayage ne remplissent pas la totalité de la boucle, ce qui suggère l'existence d'une région du plan  $m - H$  où n'existent pas d'états métastables. Cette hypothèse est intéressante dans la mesure où elle permet d'expliquer la présence d'une avalanche macroscopique : si une telle avalanche se produit au champ magnétique  $H$ , et fait passer l'aimantation de  $m_a$  à  $m_b$ , c'est parce qu'il n'existe pour cette valeur du champ aucun état métastable d'aimantation comprise entre  $m_a$  et  $m_b$ . En résumé, nous pensons qu'il existe un lien entre l'allure de la boucle d'hystérésis et la répartition des états métastables dans le plan  $m - H$  : s'il existe des états métastables dans la totalité de la boucle, celle-ci est continue, sinon elle est discontinue.

Cette hypothèse est générique et concerne tout système qui présente une transition d'avalanche, mais pour étudier sa validité, nous avons intérêt à considérer le système le plus simple, c'est-à-dire le RFIM à température nulle. Pour calculer  $\mathcal{N}(m, H)$ , la méthode directe qui consiste à énumérer tous les états et à tester leur métastabilité est bien sûr limitée à des systèmes de très petites tailles (quelques dizaines de spins au maximum). D'autres méthodes plus sophistiquées sont envisageables (voir par exemple [193]) mais il nous semble qu'une approche entièrement analytique est souhaitable dans un premier temps. Dans cette optique, le RFIM sur réseau de Bethe apparaît comme un système idéal pour cette étude. Deux arguments motivent ce choix. Premièrement, sur réseau de Bethe, la boucle d'hystérésis (et les courbes de balayage) à température nulle peuvent être calculées exactement [118, 119, 194–196] comme le résume l'annexe ci-dessous. Si la courbe d'aimantation  $m(H)$  est toujours continue quelle que soit le désordre lorsque la connectivité  $z$  est inférieure ou égale à 3, elle est en revanche discontinue au-dessous d'un désordre critique lorsque  $z \geq 4$ . La transition d'avalanche est donc mise en évidence de manière totalement analytique. Deuxièmement, le réseau de Bethe présente à la fois les caractéristiques d'un réseau euclidien (chaque spin interagit avec un nombre fini de voisins) et les avantages du champ moyen (en raison de l'absence de boucles, les propriétés d'équilibre et de non-équilibre peuvent être calculées exactement dans la limite thermodynamique). Pour ces raisons, les études des systèmes de spins sur réseau de Bethe ont connu de nombreux développements au cours des dix dernières années, en particulier pour calculer le nombre d'états métastables [197–200].

Il convient tout d'abord de préciser le mode de calcul de  $\mathcal{N}(m, H)$ . Comme ce nombre varie exponentiellement avec la taille du système, c'est  $\ln \mathcal{N}$  et non  $\mathcal{N}$  qui est une grandeur extensive. Il nous faut alors distinguer deux types de moyenne sur le désordre. La première est la moyenne

dite « annealed » qui donne le nombre *moyen* d'états métastables  $\mathcal{N}_{moy} = \overline{\mathcal{N}}$  (ce qui définit la complexité  $\Sigma_A$ ). La seconde est la moyenne dite « quenched » qui donne le nombre *typique* (ce qui définit la complexité  $\Sigma_Q$ ). Pour une grandeur donnée, ces deux moyennes ne sont égales que lorsque les fluctuations d'une réalisation à une autre sont données par une loi normale, avec une variance inversement proportionnelle à la taille du système (cette grandeur est dite auto-moyennante). Seule la moyenne « quenched » a un sens physique et correspond à une quantité observable (la moyenne « annealed » prend en compte la contribution de réalisations atypiques du désordre qui n'ont aucune chance d'être observée en réalité). Le calcul de la moyenne quenched est cependant beaucoup plus difficile que celui de la moyenne annealed et cette dernière est souvent utilisée comme une première approximation. Les deux grandeurs que nous allons calculer sont donc

$$\Sigma_A(m, H) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \overline{\mathcal{N}(m, H)} \quad (1)$$

$$\Sigma_Q(m, H) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \overline{\ln \mathcal{N}(m, H)} \quad (2)$$

Le calcul présenté dans l'article qui suit utilise la méthode des répliques. On calcule d'abord  $\overline{\mathcal{N}(m, H)^n}$ . La moyenne « annealed » correspond à  $n = 1$ . Pour obtenir la moyenne « quenched », on utilise la relation  $\ln x = \lim_{n \rightarrow 0} (x^n - 1)/n$ . Nous verrons que le calcul de  $\Sigma_A(m, H)$  est simple quelle que soit la valeur de la connectivité  $z$  : il suffit de résoudre numériquement une seule équation. En revanche, le calcul de  $\Sigma_Q(m, H)$  est déjà difficile pour  $z = 2$  et la solution semble pour l'instant hors de portée pour des connectivités supérieures.

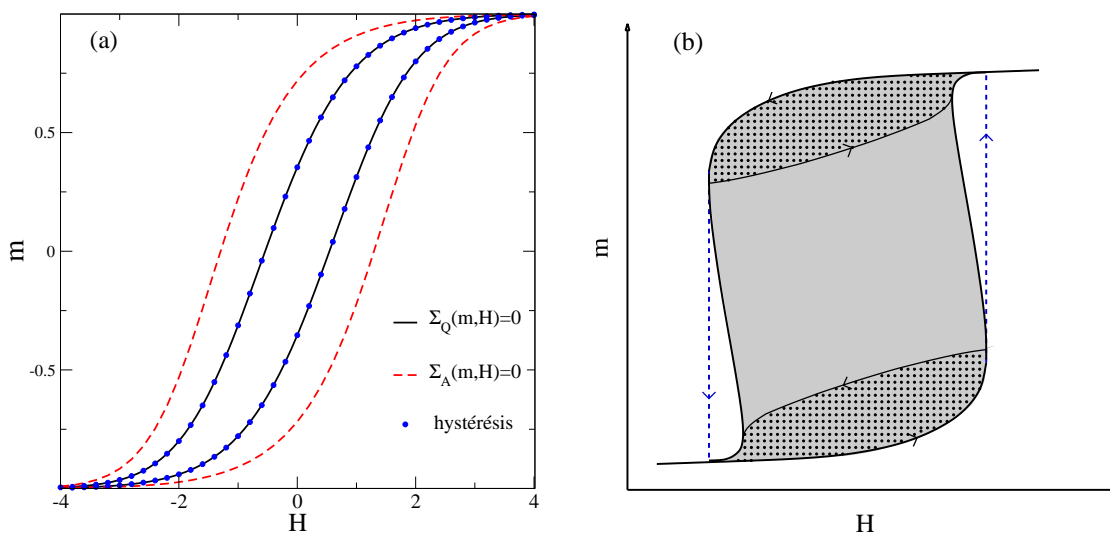


FIG. 1 – (a) Résultat pour le RFIM unidimensionnel ( $z = 2$ ). La complexité quenched  $\Sigma_Q(m, H)$  s'annule exactement le long de la boucle d'hystérésis. (b) Scénario attendu dans le cas d'une boucle d'hystérésis discontinue. Les états métastables (zone grisée) n'occupent pas la totalité de la boucle d'hystérésis. Les états H sont présents dans la zone signalée par des points noirs.

Nos résultats montrent qu'il n'existe pas de rapport direct entre la boucle d'hystérésis et la distribution « annealed » des états métastables. En particulier, la région du plan  $m - H$  où

la complexité  $\Sigma_A$  est positive (délimitée par le contour  $\Sigma_A(m, H) = 0$ ) est plus étendue que la boucle d'hystérésis. La figure 1a illustre cette situation. En revanche, le calcul analytique du contour  $\Sigma_Q(m, H) = 0$  pour  $z = 2$  (qui correspond au RFIM unidimensionnel) montre que celui-ci est confondu avec la boucle d'hystérésis. Autrement dit, la boucle sépare le plan  $m - H$  en deux zones : à l'intérieur, le nombre typique d'états métastables est exponentiellement grand, à l'extérieur on ne trouve pas d'états métastables. Nous pensons que cette situation est générique, quelle que soit la connectivité, quand la boucle est continue (c'est-à-dire pour un désordre assez fort).

La figure 1b montre le scénario suggéré pour  $z \geq 4$  à faible désordre : si le contour  $\Sigma_Q(m, H) = 0$  présente une portion réentrante, il existe un saut macroscopique dans la courbe d'aimantation dû à l'absence d'états métastables dans cette région. Nous pensons que ce scénario est valable non seulement sur réseau de Bethe mais aussi sur réseau euclidien. Seule une approche numérique permettra d'en donner la preuve.

Le contour  $\Sigma_Q(m, H) = 0$  peut-il être déterminé expérimentalement, en particulier dans sa portion réentrante ? Dans le cas des matériaux magnétiques, on peut imaginer que c'est la courbe que l'on obtiendrait en contrôlant l'aimantation au lieu du champ magnétique. Mais cette question reste à étudier. Nous avons vu que dans un certain nombre d'expériences d'adsorption, c'est aussi la densité moyenne du fluide adsorbé et non pas la pression extérieure qui est contrôlée. En d'autres termes, cette situation correspond à l'ensemble canonique au lieu du grand canonique. Cette distinction est en général jugée sans importance, mais elle n'a pour l'instant fait l'objet d'aucune étude systématique, ni expérimentale ni théorique.

## Annexe : boucle d’hystérésis sur réseau de Bethe

Contrairement au cas des réseaux euclidiens, les boucles d’hystérésis du RFIM sur réseau de Bethe peuvent être calculées exactement [118]. L’intérêt principal est de pouvoir mettre en évidence analytiquement la transition d’avalanche, qui existe dès que la connectivité est supérieure à 4.

Dans un réseau de Bethe, tous les sites sont connectés à  $z$  voisins exactement, mais il n’existe pas de boucles. Une première manière d’obtenir un réseau de Bethe est de partir d’un arbre de Cayley (voir figure 2), et de considérer l’intérieur seulement, c’est-à-dire l’ensemble des sites loin du « bord » (même dans la limite thermodynamique, une fraction finie de sites appartient au bord). Le réseau de Bethe peut aussi être obtenu à partir d’un graphe aléatoire de connectivité fixée (dans ce cas, il n’y a pas de bord). Pour presque tous les sites, la structure locale est similaire à celle d’un arbre, de sorte que l’effet des boucles ne joue pas de rôle dans la limite thermodynamique<sup>20</sup> (la taille typique d’une boucle est d’ordre  $\ln N$ ).

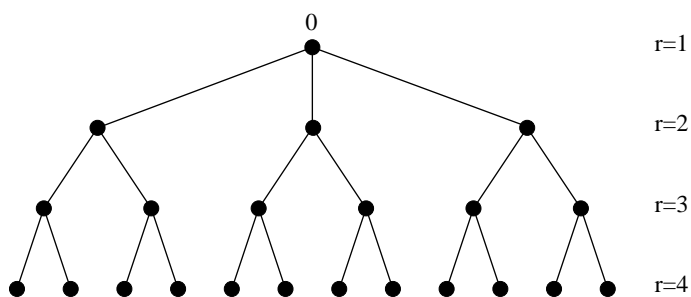


FIG. 2 – Arbre de Cayley de connectivité  $z = 3$ . Les niveaux sont numérotés par  $r$ .

Les propriétés statistiques d’un système défini sur un arbre de Cayley sont calculables en établissant une relation de récurrence d’un niveau à l’autre de l’arbre. Pour déterminer les courbes d’aimantation, supposons d’abord  $H = -\infty$ , et tous les spins dans l’état  $(-)$ , puis augmentons le champ jusqu’à une valeur finie  $H$ . En raison de la propriété abélienne, l’ordre de relaxation des spins est sans importance. Le plus simple est de débiter la relaxation au niveau des « feuilles » de l’arbre (niveau  $r = 4$  dans la figure 2), et de remonter niveau par niveau jusqu’à la « racine » ( $r = 1$ ). Ainsi, tous les spins du niveau  $r$  dont le champ local est positif sont d’abord basculés, puis les spins du niveau  $r - 1$ , et ainsi de suite. Le retournement d’un spin oblige à examiner de nouveau la stabilité des spins au niveau précédent, mais cette étape est inutile si l’on souhaite uniquement calculer l’état du spin  $O$  à la racine. Les basculements des spins d’un même niveau sont alors des événements indépendants.

Soit  $P^{(r)}(H)$  la probabilité qu’un spin du niveau  $r$  bascule au champ  $H$ , sachant que tous les spins des niveaux inférieurs sont déjà relaxés (mais aucun dans les niveaux supérieurs). Au niveau  $r + 1$ , chacun des spins est, indépendamment des autres, dans l’état  $(+)$  avec une probabilité  $P^{(r+1)}(H)$  ; la probabilité d’y trouver exactement  $m$  spins  $(+)$  est donc

$$\binom{z-1}{m} [P^{(r+1)}]^m [1 - P^{(r+1)}]^{z-1-m}. \quad (3)$$

Un spin du niveau  $r$  possédant  $m$  descendants dans l’état  $(+)$  bascule si son champ local

<sup>20</sup>Ceci est valable pour le RFIM mais pas pour les verres de spins où les boucles introduisent de la frustration.

$H + h + J(2m - z)$  est positif. La probabilité de cet événement, notée  $p_m(H)$ , est

$$p_m(H) = \int_{J(z-2m)-H}^{\infty} P(h) dh \quad (4)$$

où  $P(h)$  désigne la distribution des champs aléatoires (par exemple, une gaussienne normalisée d'écart-type  $R$ ). On en déduit pour  $P^{(r)}$  l'équation :

$$P^{(r)}(H) = \sum_{m=0}^{z-1} \binom{z-1}{m} [P^{(r+1)}(H)]^m [1 - P^{(r+1)}(H)]^{z-1-m} p_m(H) \quad (5)$$

Sachant qu'au niveau des feuilles (niveau  $r = n$ ),  $P^{(n)}(H) = p_0(H)$ , la probabilité  $P^{(r)}(H)$  peut être calculée par récurrence pour tout niveau  $r < n$ . Dans la limite d'un réseau de Bethe (c'est-à-dire à l'intérieur de l'arbre, loin des bords), la probabilité  $P^{(r)}$  devient indépendante de  $r$ , et vérifie l'équation de point fixe

$$P^*(H) = \sum_{m=0}^{z-1} \binom{z-1}{m} [P^*(H)]^m [1 - P^*(H)]^{z-1-m} p_m(H) . \quad (6)$$

$P^*$  est donc donnée par une équation polynomiale, et s'exprime en terme des  $p_m(H)$ <sup>21</sup>. Finalement, le spin  $O$  se trouvant à la racine de l'arbre a une probabilité  $P_0$  de basculer dans l'état (+) avec

$$P_0(H) = \sum_{m=0}^z \binom{z}{m} [P^*(H)]^m [1 - P^*(H)]^{z-m} p_m(H) \quad (7)$$

et l'aimantation est donnée par  $m(H) = 2P_0(H) - 1$ .

Pour  $z = 2$  ou  $z = 3$ , l'équation 6 possède une seule solution réelle comprise entre 0 et 1 (condition nécessaire puisque  $P^*(H)$  est une probabilité) ; cette solution varie continûment avec le champ magnétique  $H$ , et la courbe d'aimantation est elle aussi continue. En revanche, lorsque  $c \geq 4$ , et pour un désordre inférieur à une valeur critique  $R_c$ , l'équation 6 peut avoir trois solutions physiquement acceptables dans un intervalle donné du champ magnétique. Cette situation se reflète dans la courbe  $m(H)$  qui dessine une boucle (voir figure 3). La solution physique correspond à l'aimantation minimale ; la courbe d'aimantation comporte donc une discontinuité au champ  $H_t$ , lorsque deux solutions se confondent avant de devenir imaginaires. Pour un désordre assez fort, la courbe  $m(H)$  est de nouveau strictement croissante et la boucle d'hystérésis est continue. La transition d'avalanche se produit au désordre critique  $R_c$ , lorsque s'annule la discontinuité dans la courbe d'aimantation.

---

<sup>21</sup>Remarquons que si l'équation 6 peut posséder plusieurs solutions, les conditions aux limites  $P^n = p_0$  déterminent complètement le point fixe vers lequel converge  $P^{(r)}$  au cours des itérations définies par l'équation 5. Dès lors, même en cas de multiplicité des points fixes, il n'y a pas à « choisir » l'un deux, le processus d'itération fournit une unique solution.

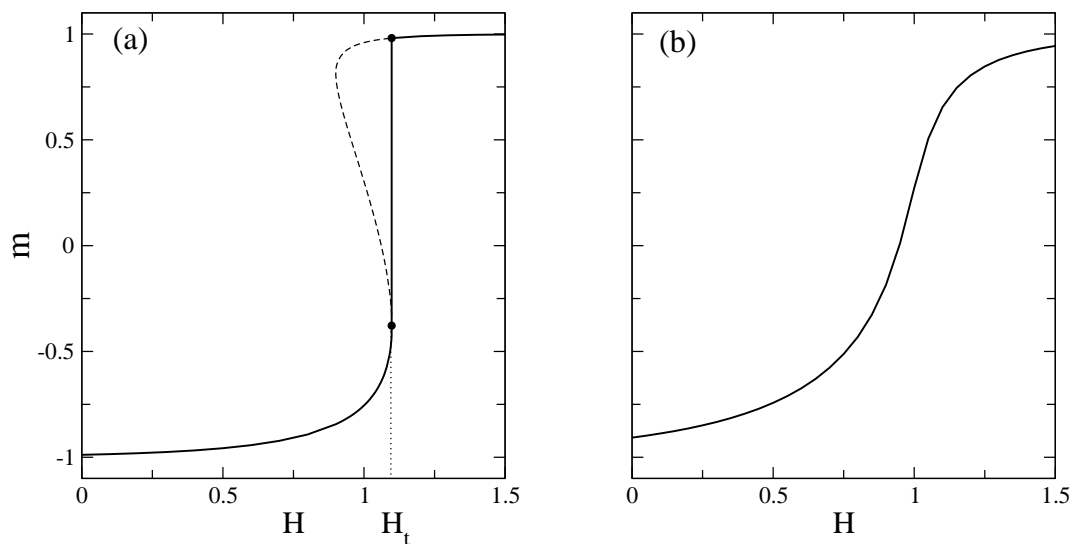


FIG. 3 – Courbes d'aimantation pour  $z = 4$ . (a) pour  $R < R_c$ , l'équation sur  $P^*$  peut posséder plusieurs solutions; la courbe d'aimantation est discontinue au champ  $H_t$ . (b) Pour  $R > R_c$ , l'équation sur  $P^*$  n'a qu'une seule solution et la courbe d'aimantation est continue.





# Metastable states and $T = 0$ hysteresis in the random-field Ising model on random graphs

F. Detcheverry, M.L. Rosinberg<sup>a</sup>, and G. Tarjus

Laboratoire de Physique Théorique des Liquides, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

Received 2 December 2004

Published online 28 April 2005 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2005

**Abstract.** We study the ferromagnetic random-field Ising model on random graphs of fixed connectivity  $z$  (Bethe lattice) in the presence of an external magnetic field  $H$ . We compute the number of single-spin-flip stable configurations with a given magnetization  $m$  and study the connection between the distribution of these metastable states in the  $H - m$  plane (focusing on the region where the number is exponentially large) and the shape of the saturation hysteresis loop obtained by cycling the field between  $-\infty$  and  $+\infty$  at  $T = 0$ . The annealed complexity  $\Sigma_A(m, H)$  is calculated for  $z = 2, 3, 4$  and the quenched complexity  $\Sigma_Q(m, H)$  for  $z = 2$ . We prove explicitly for  $z = 2$  that the contour  $\Sigma_Q(m, H) = 0$  coincides with the saturation loop. On the other hand, we show that  $\Sigma_A(m, H)$  is irrelevant for describing, even qualitatively, the observable hysteresis properties of the system.

**PACS.** 75.10.Nr Spin-glass and other random models – 75.60.Ej Magnetization curves, hysteresis, Barkhausen and related effects – 05.50.+q Lattice theory and statistics (Ising, Potts, etc.)

## 1 Introduction

The dynamical properties of random and frustrated systems are dominated at low temperature by the presence of a multitude of metastable states. This complex energy landscape is responsible for the strong hysteresis effects observed in a variety of physical systems (magnets, superconductors, fluids in porous media, ...) under the action of an external driving field. Much insight into such behavior has been gained recently through studying the zero-temperature random-field Ising model (RFIM) in an external magnetic field, which is a simple prototype of a disordered system far from equilibrium. The energy landscape of the model may be explored by changing the field adiabatically, which results in a series of discrete Barkhausen jumps (avalanches) in the magnetization, each jump corresponding to a sudden move to a new metastable configuration. A remarkable feature of the RFIM at  $T = 0$  is the existence of a disorder-induced phase transition in the magnetization hysteresis loop obtained by cycling the field from one saturated state to the oppositely magnetized state and back. In three and higher dimensions, there is a transition between a continuous loop at strong disorder and a discontinuous loop with a macroscopic jump in the magnetization at low disorder [1]. The jump (corresponding to a macroscopic avalanche in the system) disappears at some critical value of the dis-

order where universal scaling behavior is observed. This nonequilibrium phase transition has been studied in detail by renormalization group and by numerical simulations on hypercubic lattices [2]. Exact analytical calculations have also been performed in one dimension [3] and generalized to a Bethe lattice [4]: in this case, the transition only exists for  $z \geq 4$ , where  $z$  is the connectivity of the lattice. Such a transition has been observed in thin Co/CoO films [5] and Cu-Al-Mn alloys [6], and we have recently suggested [7] that it may also be associated to the change in the adsorption behavior of  $^4\text{He}$  in dilute silica aerogels [8]. In all these systems, activated processes are too slow to allow thermal equilibration on experimental time scales, which makes the  $T = 0$  RFIM a relevant model for understanding the out-of-equilibrium behavior.

There is an expected connection between the shape of the  $T = 0$  hysteresis loop and the distribution of the metastable states in the field-magnetization plane [9]. This issue, however, has only attracted little attention so far [10, 11]. For the RFIM with ferromagnetic interactions, the probability to find metastable states outside the hysteresis loop vanishes in the thermodynamic limit, as shown in Appendix A. But what is the situation *inside* the loop? Is the entropy density (associated with the number of metastable states) positive everywhere? The situation is especially intriguing in the low-disorder regime where a region around the origin becomes inaccessible to any field history that starts from the saturated states [12]. The aim

<sup>a</sup> e-mail: mlr@lptl.jussieu.fr

of this work is thus to calculate the number of metastable configurations with a fixed magnetization  $m$  per spin as a function of the external field  $H$ . We consider a Gaussian distribution of the random fields whose width  $R$  measures the “strength” of the disorder, and, in order to analyze the problem analytically (at least partially), we work on a Bethe lattice defined here as a random graph of fixed connectivity  $z$  [13], i.e. a random collection of  $N$  vertices, each vertex being connected to  $z$  other vertices. Such a graph has the structure of a branching tree locally and small loops are rare, with typical size of order  $\log N$ . Spin models on random graphs (both with fixed and fluctuating connectivity) have attracted much attention in recent years because they can be solved exactly though each spin interacts with a finite number of other spins like in real short-range, finite-dimensional systems. The metastable configurations of the Ising ferromagnet [14–16] and of spin glass models [16, 17] have been studied in this framework, but, to the best of our knowledge, the ferromagnetic RFIM has not yet been considered (except for  $z = 2$  and in zero external field [18]). Since there is no plaquette frustration in this case (contrary to spin glasses), loops should not play any significant role in the large- $N$  limit and we expect the number of metastable states on a typical random graph with connectivity  $z$  to be the same as in the interior of a Cayley tree with branching ratio  $z - 1$  [19].

As is usual with disordered systems, one has to distinguish between annealed and quenched averages, the disorder average being here over both the random-graph and the random-field distributions. The quenched average is the appropriate quantity describing the behavior of the typical disorder realizations. Specifically, we want to compute both the *average* number  $\overline{\mathcal{N}}(m, H)$  and the *typical* number  $e^{\overline{\ln \mathcal{N}(m, H)}}$  of single-spin-flip stable states with a given magnetization  $m$ . Since these numbers are expected to scale exponentially with the number  $N$  of spins (at least in some region of the  $H - m$  plane), the basic quantities are the associated entropy densities, i.e. the annealed complexity  $\Sigma_A(m, H) = \lim_{N \rightarrow \infty} 1/N \ln \overline{\mathcal{N}(m, H)}$  and the quenched complexity  $\Sigma_Q(m, H) = \lim_{N \rightarrow \infty} 1/N \ln \overline{\mathcal{N}(m, H)}$ . In the following, we present the results for the annealed complexity on random graphs with connectivity  $z = 2, 3$  and 4. We shall see that the qualitative behavior changes for  $z \geq 3$ , although the recursion equations for the RFIM on a Bethe lattice predict that the macroscopic jump in the hysteresis loop only occurs for  $z \geq 4$  [4]. This illustrates that the annealed quantity is unable to describe, even qualitatively, the typical behavior of the system: indeed, the probabilistic calculation of reference [4] describes the behavior of the magnetization which is a self-averaging quantity that converges to its typical value when  $N \rightarrow \infty$ . (Note that the crucial distinction between annealed and quenched averages was neglected in Ref. [11].) The analytical computation of the quenched complexity requires the introduction of replicas and is thus more complicated (alternatively, one could also use the cavity method as in Ref. [16]). For this reason, we carry out the complete calculation of  $\Sigma_Q(m, H)$  for  $z = 2$  only. We then show explicitly that the contour

$\Sigma_Q(m, H) = 0$  identifies with the saturation loop of the one-dimensional RFIM previously calculated by a probabilistic method [3]: the typical number of metastable states thus ceases to be exponential with the system size exactly on the saturation hysteresis loop. To our knowledge, this is the first time that such a result is proven exactly.

The rest of the paper is organized as follows. In Section 2 we introduce the model and describe the averaging procedure over the random graphs. In Section 3 we present the general formalism for computing the annealed and quenched complexities on such graphs. The analytical and numerical results for the one-dimensional chain ( $z = 2$ ) are discussed in Section 4. In Section 5 we present the results for the annealed complexity for  $z = 3$  and  $z = 4$ . We conclude in Section 6 by discussing the possible behavior of the quenched complexity for  $z \geq 4$  in the low-disorder regime. The absence of metastable states outside the saturation hysteresis loop is proven in Appendix A. Appendices B and C are devoted to technical details of the quenched calculation for  $z = 2$ .

## 2 Model

We study the ferromagnetic RFIM described by the Hamiltonian

$$H = -J \sum_{i < j} n_{ij} s_i s_j - \sum_i (H + h_i) s_i, \quad (1)$$

where  $J > 0$ ,  $s_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) are Ising spins placed on the vertices of a random graph, and the random fields  $h_i$  are drawn from the Gaussian probability distribution  $P(h_i) = \exp(-h_i^2/2R^2)/\sqrt{2\pi}R$ . The variable  $n_{ij}$  is equal to 1 if the sites  $i, j$  are connected and to 0 otherwise.

Following reference [17], the random graphs are built as follows. First, the elements  $n_{ij}$  of the connectivity matrix (with  $n_{ij} = n_{ji}$ ,  $i < j$ ) are chosen at random from the probability distribution  $\mathcal{P}(n_{ij}) = (1 - \gamma/N)\delta(n_{ij}; 0) + (\gamma/N)\delta(n_{ij}; 1)$  where  $\gamma$  is some arbitrary number of order one and  $\delta(p; q)$  is the Kronecker- $\delta$ : this defines an ensemble of graphs for which the local connectivity is a Poisson variable in the large- $N$  limit, like in the Viana-Bray spin glass model [20]. One then selects the subset of graphs where the connectivity of each site is equal to  $z$ . The average value of a dynamical variable  $A$  is thus given by

$$\overline{A} = \frac{1}{\mathcal{M}(N, z, \gamma)} \left\langle \left\langle A \prod_{i=1}^N \delta \left( \sum_{j \neq i} n_{ij}; z \right) \right\rangle_{\gamma} \right\rangle_h, \quad (2)$$

where  $\langle \cdot \rangle_{\gamma}$  and  $\langle \cdot \rangle_h$  denote the averages with respect to the distributions  $\mathcal{P}(n_{ij})$  and  $P(h_i)$ , respectively.  $\mathcal{M}(N, z, \gamma)$  is the average number of graphs with connectivity  $z$  that are generated for a given  $\gamma$ . This quantity was calculated in reference [17] in the large- $N$  limit:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \mathcal{M}(N, z, \gamma) = \frac{z}{2} (\ln z + \ln \gamma - 1) - \ln z! - \frac{\gamma}{2}. \quad (3)$$

By construction, the value of  $\bar{A}$  is independent of the choice of  $\gamma$  in the thermodynamic limit  $N \rightarrow \infty$ . In the following, we drop the explicit dependence on  $z$  and  $\gamma$ .

### 3 Formalism

In this section we present the general formalism for computing the number of metastable states of the Gaussian RFIM on random graphs. Since the quenched calculation is achieved by introducing replicas and using the identity  $\ln x = \lim_{n \rightarrow 0} (x^n - 1)/n$ , we compute directly the average  $\overline{\mathcal{N}(m, H)^n}$  for a general integer  $n$ , and then treat separately the annealed ( $n = 1$ ) and quenched ( $n \rightarrow 0$ ) cases. Our method is inspired from reference [15] where a global order-parameter function is introduced that allows to address the quenched calculation.

#### 3.1 Basic equations

A configuration is said to be metastable when its energy cannot be decreased by flipping a single spin, a definition consistent with the  $T = 0$  Glauber dynamics used in the previous studies of the nonequilibrium RFIM [1–4]. Such a configuration is a local minimum of the energy surface where each spin  $i$  is aligned with its local field  $f_i$  defined by

$$f_i = J \sum_j n_{ij} s_j + h_i + H. \quad (4)$$

The  $n$ th moment of the number of metastable states averaged over disorder is thus given by

$$\overline{\mathcal{N}(H)^n} = \frac{\mathcal{D}_n(N, H)}{\mathcal{M}(N)} \quad (5)$$

with

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_n(N, H) &= \left\langle \left\langle \left[ \sum_{s_i = \pm 1} \prod_{i=1}^N \Theta(f_i s_i) \right]^n \delta \left( \sum_{j \neq i} n_{ij}; z \right) \right\rangle \right\rangle_{\gamma, h} \\ &= \left\langle \left\langle \text{Tr} \prod_{i,a} [\Theta(f_i^a s_i^a)] \delta \left( \sum_{j \neq i} n_{ij}; z \right) \right\rangle \right\rangle_{\gamma, h} \end{aligned} \quad (6)$$

where  $\text{Tr}$  stands for the summation over all possible values of the  $n$ -replicated spins  $s_i^a$  ( $a = 1, \dots, n$ ),  $f_i^a = J \sum_j n_{ij} s_j^a + h_i + H$ , and  $\Theta(x)$  is the Heaviside step function (i.e.  $\Theta(x) = 1$  if  $x > 0$  and 0 if  $x < 0$ ). Since we consider a continuous distribution of the random fields, there is no need to specify the value  $\Theta(0)$ : the local field  $f_i$  is almost surely different from zero and the system has no marginally stable states whose energy does not change under any single-spin flip. We then use integral representations of the Dirac- $\delta$  and Kronecker- $\delta$  to rewrite

equation (6) as

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_n(N, H) &= \left\langle \left\langle \text{Tr} \int \prod_{i,a} [dx_i^a \delta(x_i^a - f_i^a) \Theta(x_i^a s_i^a)] \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times \delta \left( \sum_{j \neq i} n_{ij}; z \right) \right\rangle \right\rangle_{\gamma, h} \\ &= \left\langle \left\langle \text{Tr} \int \prod_{i,a} [dx_i^a dy_i^a \Theta(x_i^a s_i^a)] \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times e^{\sum_i \mathbf{y}_i \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{f}_i)} \delta \left( \sum_{j \neq i} n_{ij}; z \right) \right\rangle \right\rangle_{\gamma, h} \\ &= \left\langle \left\langle \text{Tr} \int \prod_{i,a} [dx_i^a dy_i^a d\lambda_i \Theta(x_i^a s_i^a)] \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times e^{\sum_i [\mathbf{y}_i \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{f}_i) - \lambda_i (\sum_{j \neq i} n_{ij} - z)]} \right\rangle \right\rangle_{\gamma, h} \end{aligned} \quad (7)$$

where the bold symbols denote vectors in replica space, e.g.  $\mathbf{x}_i = (x_i^1, x_i^2, \dots, x_i^n)$ . The integration ranges are  $[-\infty, +\infty]$  for  $x_i^a$ ,  $[-i\infty, +i\infty]$  for  $y_i^a$ ,  $[0, 2i\pi]$  for  $\lambda_i$ , and for brevity the normalisation factors  $1/(2i\pi)$  are absorbed in the infinitesimal elements  $dy_i^a$  and  $d\lambda_i$ . Inserting the definition of  $f_i^a$  (with  $\mathbf{h}_i = h_i \mathbf{1}$ ,  $\mathbf{H} = H \mathbf{1}$ ) and performing the average over the distribution  $\mathcal{P}(n_{ij})$  yields

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_n(N, H) &= \left\langle \text{Tr} \int \prod_{i,a} [dx_i^a dy_i^a d\lambda_i \Theta(x_i^a s_i^a)] \right. \\ &\quad \left. \times e^{\sum_i [\lambda_i z + \mathbf{y}_i \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{h}_i - \mathbf{H})]} \right. \\ &\quad \left. \times \prod_{i < j} \left( 1 - \frac{\gamma}{N} + \frac{\gamma}{N} e^{-\lambda_i - \lambda_j - J(\mathbf{y}_i \cdot \mathbf{s}_j + \mathbf{y}_j \cdot \mathbf{s}_i)} \right) \right\rangle_h \\ &= \left\langle \text{Tr} \int \prod_{i,a} [dx_i^a dy_i^a d\lambda_i \Theta(x_i^a s_i^a)] \right. \\ &\quad \left. \times e^{\sum_i [\lambda_i z + \mathbf{y}_i \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{h}_i - \mathbf{H})]} \right. \\ &\quad \left. \times \exp \left( -\frac{\gamma N}{2} + \frac{\gamma}{2N} \sum_{i,j} e^{-\lambda_i - \lambda_j - J(\mathbf{y}_i \cdot \mathbf{s}_j + \mathbf{y}_j \cdot \mathbf{s}_i)} \right) \right\rangle_h \end{aligned} \quad (8)$$

where terms that are negligible in the thermodynamic limit have been dropped in the last exponential.

Like in reference [15] we now introduce an “order-parameter” function  $c(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}) = (1/N) \sum_i \delta(\mathbf{s}_i; \boldsymbol{\sigma}) \exp[-(\lambda_i + \mathbf{J} \mathbf{y}_i \cdot \boldsymbol{\tau})]$ , where  $\boldsymbol{\sigma}$  and  $\boldsymbol{\tau}$  are binary vectors in replica space (i.e.  $\sigma^a, \tau^a = \pm 1$ ). Then,

$$\begin{aligned} \exp \left[ -\frac{\gamma N}{2} + \frac{\gamma}{2N} \sum_{i,j} e^{-\lambda_i - \lambda_j - J(\mathbf{y}_i \cdot \mathbf{s}_j + \mathbf{y}_j \cdot \mathbf{s}_i)} \right] &= \\ \exp \left[ -\frac{\gamma N}{2} + \frac{\gamma N}{2} \sum_{\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}} c(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}) c(\boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\sigma}) \right], \end{aligned} \quad (9)$$

a relation that we use to decouple the sum over the site labels  $i$  and  $j$  and perform the trace over a single spin only in each replica. As outlined in the Appendix of reference [15], the  $2n$ -variable function  $c(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau})$  may be inserted in equation (8) via integrals over  $\delta$ -functions represented by Fourier integrals over other auxiliary functions. After some formal manipulations, we obtain

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_n(N, H) = & \int \prod_{\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}} [dc(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau})] \exp \left\{ -\frac{\gamma N}{2} \sum_{\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}} c(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}) c(\boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\sigma}) - \frac{\gamma N}{2} \right\} \\ & \times \left[ \sum_{\boldsymbol{\sigma}} \int P(h) dh \int d\mathbf{x} d\mathbf{y} d\lambda \exp \left\{ \lambda z + \mathbf{y} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{h} - \mathbf{H}) \right. \right. \\ & \left. \left. + \gamma e^{-\lambda} \sum_{\boldsymbol{\tau}} c(\boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\sigma}) e^{-J\mathbf{y} \cdot \boldsymbol{\tau}} \right\} \prod_a \Theta(x^a \sigma^a) \right]^N \quad (10) \end{aligned}$$

which may be computed in the thermodynamic limit as a saddle-point integral. This leads to

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \mathcal{D}_n(N, H) = & \max_{\mathbf{c}(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau})} \left\{ -\frac{\gamma}{2} \sum_{\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}} c(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}) c(\boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\sigma}) - \frac{\gamma}{2} + \Lambda[\mathbf{c}] \right\}, \quad (11) \end{aligned}$$

with

$$\begin{aligned} \Lambda[\mathbf{c}] = \ln \sum_{\boldsymbol{\sigma}} \int P(h) dh \int d\mathbf{x} d\mathbf{y} d\lambda \exp \{ \lambda z + \mathbf{y} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{h} - \mathbf{H}) \\ + \gamma e^{-\lambda} \sum_{\boldsymbol{\tau}} c(\boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\sigma}) e^{-J\mathbf{y} \cdot \boldsymbol{\tau}} \} \prod_a \Theta(x^a \sigma^a). \quad (12) \end{aligned}$$

Using the identity [14]

$$\frac{1}{2i\pi} \int_0^{2i\pi} d\lambda e^{\lambda z + \alpha e^{-\lambda}} = \frac{\alpha^z}{z!}, \quad (13)$$

we get

$$\begin{aligned} \Lambda[\mathbf{c}] = \ln \frac{\gamma^z}{z!} + \ln \sum_{\boldsymbol{\sigma}} \int P(h) dh \int d\mathbf{x} d\mathbf{y} e^{\mathbf{y} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{H} - \mathbf{h})} \\ \times \sum_{\boldsymbol{\tau}_1 \dots \boldsymbol{\tau}_z} c(\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\sigma}) \dots c(\boldsymbol{\tau}_z, \boldsymbol{\sigma}) e^{-J\mathbf{y} \cdot [\boldsymbol{\tau}_1 + \boldsymbol{\tau}_2 + \dots + \boldsymbol{\tau}_z]} \prod_a \Theta(x^a \sigma^a), \quad (14) \end{aligned}$$

and the integrations over  $\mathbf{y}$  (giving  $\delta$  functions again) and then over  $\mathbf{x}$  may be performed to finally obtain

$$\begin{aligned} \Lambda[\mathbf{c}] = \ln \frac{\gamma^z}{z!} + \ln \sum_{\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}_1 \dots \boldsymbol{\tau}_z} c(\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\sigma}) \dots c(\boldsymbol{\tau}_z, \boldsymbol{\sigma}) \\ \times \int P(h) dh \prod_a \Theta \left[ \left( H + h + J \sum_{l=1}^z \tau_l^a \right) \sigma^a \right]. \quad (15) \end{aligned}$$

Note that the random field distribution  $P(h)$  has not yet been specified at this stage.

It is straightforward to generalize the preceding calculation for a fixed magnetization  $m$ .  $\mathcal{D}_n(N, m, H)$  is now defined as

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_n(N, m, H) = \left\langle \left\langle \left[ \sum_{s_i = \pm 1} \prod_{i=1}^N \Theta(f_i s_i) \right. \right. \right. \\ \left. \left. \times \delta \left( \sum_i s_i - Nm \right) \right]^n \delta \left( \sum_{j \neq i} n_{ij} - z \right) \right\rangle_{\gamma} \right\rangle_h \quad (16) \end{aligned}$$

and the  $\delta$ -function constraint on  $\sum_i s_i$  may be relaxed by introducing a Lagrange multiplier  $g$  coupled to the magnetization (see, e.g. Ref. [14]). The whole calculation is quite similar to the one presented above and equation (11) becomes

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \mathcal{D}_n(N, m, H) = & \max_{\mathbf{c}(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}), \mathbf{g}} \left\{ -\frac{\gamma}{2} \sum_{\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}} c(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}) c(\boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\sigma}) \right. \\ & \left. - \frac{\gamma}{2} - m \sum_a g^a + \Lambda[\mathbf{c}, \mathbf{g}] \right\}, \quad (17) \end{aligned}$$

with

$$\begin{aligned} \Lambda[\mathbf{c}, \mathbf{g}] = \ln \frac{\gamma^z}{z!} + \ln \sum_{\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}_1 \dots \boldsymbol{\tau}_z} c(\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\sigma}) \dots c(\boldsymbol{\tau}_z, \boldsymbol{\sigma}) \\ \times \int P(h) dh \prod_a e^{g^a \sigma^a} \Theta \left[ \left( H + h + J \sum_{l=1}^z \tau_l^a \right) \sigma^a \right] \quad (18) \end{aligned}$$

where  $\mathbf{g} = (g^1, g^2, \dots, g^n)$ . As can be seen immediately, equations (11) and (15) are recovered when  $\mathbf{g} = \mathbf{0}$  and thus equations (17-18) may be used as the starting point of further analysis.

Extremization with respect to  $c(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau})$  readily gives

$$\begin{aligned} c(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}) = e^{-\Lambda} \frac{\gamma^{z-1}}{(z-1)!} \\ \times \sum_{\boldsymbol{\tau}_1 \dots \boldsymbol{\tau}_{z-1}} c(\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\sigma}) \dots c(\boldsymbol{\tau}_{z-1}, \boldsymbol{\sigma}) F_z(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\tau}_1 \dots \boldsymbol{\tau}_{z-1}) \quad (19) \end{aligned}$$

with

$$\begin{aligned} F_z(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\tau}_1 \dots \boldsymbol{\tau}_{z-1}) = & \int P(h) dh \prod_a e^{g^a \sigma^a} \Theta \left[ \left( H + h + J \left( \tau^a + \sum_{l=1}^{z-1} \tau_l^a \right) \right) \sigma^a \right], \quad (20) \end{aligned}$$

which in turn yields the normalization condition

$$\frac{\gamma}{z} \sum_{\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}} c(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}) c(\boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\sigma}) = 1. \quad (21)$$

Likewise, extremization with respect to  $g^a$  yields

$$\begin{aligned}
 m &= \partial A[c, \mathbf{g}] / \partial g^a \\
 &= e^{-A} \frac{\gamma^z}{z!} \sum_{\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}_1 \dots \boldsymbol{\tau}_z} \sigma^a c(\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\sigma}) \dots c(\boldsymbol{\tau}_z, \boldsymbol{\sigma}) \\
 &\quad \times \int P(h) dh \prod_a e^{g^a \sigma^a} \Theta \left[ \left( H + h + J \sum_{l=1}^z \tau_l^a \right) \sigma^a \right] \\
 &= \sum_{\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}} \sigma^a c(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}) c(\boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\sigma}) / \sum_{\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}} c(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}) c(\boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\sigma}) \quad (22)
 \end{aligned}$$

with  $a = 1, \dots, n$ .

Inserting equation (21) into equation (17) and using equations (3) and (5), we finally obtain in the large- $N$  limit

$$\begin{aligned}
 \overline{\mathcal{N}(m, H)^n} \sim \exp \left[ N \max_{c(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}), \mathbf{g}} \left\{ \Lambda[c, \mathbf{g}] - m \sum_a g^a \right. \right. \\
 \left. \left. - \frac{z}{2} (\ln z + \ln \gamma) + \ln z! \right\} \right]. \quad (23)
 \end{aligned}$$

### 3.2 Annealed complexity

We first consider the case  $n = 1$  corresponding to the annealed average.  $\boldsymbol{\sigma}$  and  $\boldsymbol{\tau}$  become standard Ising variables  $\sigma, \tau$  and the preceding equations simplify considerably. In particular, the function  $c(\sigma, \tau)$  can only take four distinct values which we denote  $c_{++}, c_{--}, c_{+-}$ , and  $c_{-+}$ . Performing the integration over the random field distribution, equation (18) becomes

$$\begin{aligned}
 A[c, g] &= \ln \frac{\gamma^z}{z!} + \ln \sum_{\sigma, \tau_1 \dots \tau_z = \pm 1} e^{g \sigma} c(\tau_1, \sigma) \dots c(\tau_z, \sigma) \\
 &\quad \times \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{[H + J \sum_{k=1}^z \tau_k] \sigma}{R \sqrt{2}} \right) \right] \\
 &= \ln \frac{\gamma^z}{z!} + \ln \left[ e^g c_{++}^z f_+ \left( \frac{c_{++}}{c_{-+}} \right) \right. \\
 &\quad \left. + e^{-g} c_{+-}^z f_- \left( \frac{c_{--}}{c_{+-}} \right) \right] \quad (24)
 \end{aligned}$$

where  $\operatorname{erf}(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x e^{-t^2} dt$  is the error function and the functions  $f_{\pm}(x)$  are defined by

$$f_{\pm}(x) = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^z \binom{z}{n} x^n \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{J(2n - z) \pm H}{R \sqrt{2}} \right) \right]. \quad (25)$$

Like in reference [14] we now change to the new variables  $u = c_{++}/c_{-+}$ ,  $v = c_{--}/c_{+-}$ ,  $t = c_{+-}/c_{-+}$ , solve the saddle point equation for  $c_{-+}$ , and substitute the result in equation (23). We then find that the dependence on  $\gamma$  disappears (as it must be), and the average number of

metastable states with magnetization  $m$  is given in the large- $N$  limit by  $\overline{\mathcal{N}(m, H)} \sim \exp[\Sigma_A(m, H) N]$  with

$$\begin{aligned}
 \Sigma_A(m, H) &= \max_{u, v, t, g} \left\{ -\frac{z}{2} \ln(u^2 + t^2 v^2 + 2t) \right. \\
 &\quad \left. + \ln[f_+(u)e^g + t^z f_-(v)e^{-g}] - gm \right\}. \quad (26)
 \end{aligned}$$

Solving the stationarity condition with respect to  $g$  gives

$$g = \frac{1}{2} \left[ z \ln t + \ln \frac{1+m}{1-m} - \ln \frac{f_+(u)}{f_-(v)} \right], \quad (27)$$

and substituting into equation (26) we finally obtain

$$\begin{aligned}
 \Sigma_A(m, H) &= \max_{u, v, t} \left\{ -\frac{z}{2} \ln(u^2 + t^2 v^2 + 2t) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1+m}{2} \ln f_+(u) + \frac{1-m}{2} \ln f_-(v) \right. \\
 &\quad \left. + z \frac{1-m}{2} \ln t - \frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} - \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2} \right\}. \quad (28)
 \end{aligned}$$

The saddle point equations  $\partial \Sigma_A / \partial v = 0$  and  $\partial \Sigma_A / \partial t = 0$  may be solved analytically to give  $t = t(v) = f'_-(v) / [z v f_-(v) - v^2 f'_-(v)]$  and  $u = [(1+m)t^2 v^2 + 2mt]^{1/2} / [1-m]^{1/2}$  (the negative branch of  $u$  leads to solutions that have no physical meaning). On the other hand, the remaining equation,  $\partial \Sigma_A / \partial u = 0$ , must be solved numerically.

The total complexity  $\Sigma_A^{max}(H)$  also corresponds to the maximum of  $\Sigma_A(m, H)$ . It is given by equation (26) with  $g = 0$ ; one can associate to this maximum a value of the magnetization  $m_A(H)$ , which is then obtained by solving equation (27). One still has  $t = t(v)$  but the saddle point equations for  $u$  and  $v$  must be solved numerically. For  $H = 0$  however, these equations admit the solution  $u = v$  and one has to solve the unique equation  $t(v) = 1$ . As in the case of the pure ferromagnet [14], this solution corresponds to the fixed point of the transformation  $u \rightarrow v$ ,  $v \rightarrow u$ ,  $t \rightarrow 1/t$  which leaves  $\Sigma_A^{max}(H = 0)$  invariant (when  $R \neq 0$ , this is the only solution of the saddle point equations).

### 3.3 Quenched complexity

We now turn to the calculation of the quenched complexity given by

$$\Sigma_Q(m, H) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \lim_{n \rightarrow 0} \frac{1}{n} \left[ \overline{\mathcal{N}(m, H)^n} - 1 \right] \quad (29)$$

where, as usual, the order of the limits  $N \rightarrow \infty$  and  $n \rightarrow 0$  is inverted and the expression of  $\overline{\mathcal{N}(m, H)^n}$  is extended to non-integer  $n$  to allow the limit  $n \rightarrow 0$  to be taken. Some ansatz concerning the form of the solution of the saddle point equation (19) as  $n \rightarrow 0$  is now required. As alluded to in the Introduction, a major difference between the ferromagnetic RFIM and spin-glass models comes from the

role of frustration. For the Bethe lattice spin-glass [13], frustration (due to the presence of large loops) induces a replica symmetry breaking instability similar to the one found in the fully-connected Sherrington-Kirkpatrick model and corresponding to the appearance of an exponential number of *pure* states. On the other hand, for the RFIM, this phenomenon does not occur in the infinite-range model [22], nor on finite-connectivity lattices at the mean-field level (it may be checked for instance that the number of pure states on the Bethe lattice is indeed non-exponential [23]). We thus assume that the solution of equation (19) remains invariant with respect to the permutation of the replica indices when  $n \rightarrow 0$ . Setting  $g^a = g$  in equation (23), we then obtain

$$\begin{aligned} \Sigma_Q(m, H) &= \\ \max_g \left\{ -mg + \lim_{n \rightarrow 0} \frac{1}{n} \left[ \Lambda^*(g) - \frac{z}{2}(\ln z + \ln \gamma) + \ln z! \right] \right\} \\ &= \Lambda_1^*(g^*) - mg^* \end{aligned} \quad (30)$$

where  $\Lambda^*(g) = \Lambda_0^* + n\Lambda_1^*(g) + O(n^2)$  is the value of  $\Lambda$  at the saddle-point solution  $c^*(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau})$  and  $g^*$  is the position of the maximum of  $\Lambda^*(g)$ . The second line of this equation also uses the relation  $\Lambda_0^* = \frac{z}{2}(\ln z + \ln \gamma) - \ln z!$ , which is a necessary condition for the  $n \rightarrow 0$  limit to exist and be independent of  $\gamma$ . Note that equation (30) corresponds to a Legendre transformation between  $\Sigma_Q$  and  $\Lambda_1^*$ , so that the stationarity condition  $\partial \Lambda_1^* / \partial g^* = m$  implies that  $\partial \Sigma_Q(m, H) / \partial m = -g^*$ . In fact, as will be illustrated below, it is convenient to consider that both  $\Sigma_Q$  and  $m$  are parameterized by  $g$  (to simplify the notations, the superscript  $*$  is dropped in the following), with  $g$  going from  $-\infty$  to  $+\infty$ . One then has the overall symmetry  $\Sigma_Q(-g, -H) = \Sigma_Q(g, H)$ ,  $m(-g, -H) = m(g, H)$ , and the maximum number of metastable states is obtained by setting  $g = 0$ .

The main consequence of replica-symmetry is that  $c(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau})$  is a function of the three variables  $s = \sum_{a=1}^n \sigma^a$ ,  $u = \sum_{a=1}^n \sigma^a \tau^a$ ,  $t = \sum_{a=1}^n \tau^a$  only. This suggests, following reference [15], to introduce an integral representation of  $c(s, u, t)$  so as to perform an analytic continuation of this function on the imaginary axis in the small  $n$  limit where  $s$ ,  $u$ , and  $t$  may be treated as continuous variables. It turns out, however, that the situation is not that simple here because of the constraints on the values of  $\sigma^a$  and  $\tau^a$ . To illustrate the problem, let us consider the case  $z = 2$ . Equation (19) then reads

$$c(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}) = \gamma e^{-A} \sum_{\boldsymbol{\tau}_1} c(\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\sigma}) F_2(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\tau}_1) \quad (31)$$

with

$$F_2(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\tau}_1) = e^{gs} \int P(h) dh \prod_a \Theta[(H + h + J(\tau + \tau_1^a))\sigma^a]. \quad (32)$$

Performing the integration over the random field distribu-

tion in the four regions  $h < -2J - H$ ,  $-2J - H < h < -H$ ,  $-H < h < 2J - H$ , and  $2J - H < h$ , we obtain

$$\begin{aligned} F_2(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\tau}_1) &= \frac{1-a}{2} e^{-gn} \\ &\quad \times \prod_a \delta(\sigma^a; -1) + \frac{1-c}{2} e^{gn} \prod_a \delta(\sigma^a; 1) \\ &\quad + \frac{a-b}{2} e^{gs} \prod_a [\delta(\sigma^a; -1)\delta(\tau_1^a; -\tau^a) + \delta(\tau_1^a; \tau^a)\delta(\tau^a; \sigma^a)] \\ &\quad + \frac{b+c}{2} e^{gs} \prod_a [\delta(\sigma^a; 1)\delta(\tau_1^a; -\tau^a) + \delta(\tau_1^a; \tau^a)\delta(\tau^a; \sigma^a)] \end{aligned} \quad (33)$$

where  $a = \text{erf}((2J + H)/R\sqrt{2})$ ,  $b = \text{erf}(H/R\sqrt{2})$ , and  $c = \text{erf}((2J - H)/R\sqrt{2})$ . With this, equation (31) reads

$$\begin{aligned} \frac{e^A}{\gamma} c(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}) &= \frac{1-a}{2} e^{-gn} \prod_a \delta(\sigma^a; -1) \sum_{\boldsymbol{\tau}_1} c(\boldsymbol{\tau}_1, -\mathbf{1}) \\ &\quad + \frac{1-c}{2} e^{gn} \prod_a \delta(\sigma^a; 1) \sum_{\boldsymbol{\tau}_1} c(\boldsymbol{\tau}_1, \mathbf{1}) \\ &\quad + \frac{a-b}{2} e^{gs} \sum_{\boldsymbol{\tau}_1} c(\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\sigma}) \\ &\quad \times \prod_a [\delta(\sigma^a; -1)\delta(\tau_1^a; -\tau^a) + \delta(\tau_1^a; \tau^a)\delta(\tau^a; \sigma^a)] \\ &\quad + \frac{b+c}{2} e^{gs} \sum_{\boldsymbol{\tau}_1} c(\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\sigma}) \\ &\quad \times \prod_a [\delta(\sigma^a; 1)\delta(\tau_1^a; -\tau^a) + \delta(\tau_1^a; \tau^a)\delta(\tau^a; \sigma^a)] \end{aligned} \quad (34)$$

where  $\pm \mathbf{1} = (\pm 1, \dots, \pm 1)$ . The difficulty comes from the presence of the Kronecker- $\delta$ 's that precludes any straightforward use of a Fourier representation of  $c(\boldsymbol{\tau}, \boldsymbol{\sigma})$  in the limit  $n \rightarrow 0$ . Because of this, we have to work out the self-consistent equation (19) *before* taking the small  $n$  limit, a nontrivial (if not unsolvable) task for a generic value of the connectivity. In fact, only the case  $z = 2$  seems to be simple enough to be handled analytically. Inspection of equation (34) suggests that the solution has the form

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{\gamma}{2}} c(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}) &= \\ &A \prod_a \delta(\sigma^a; -1) + B e^{gs} \prod_a \delta(\sigma^a; \tau^a) + C \prod_a \delta(\sigma^a; 1) \\ &\quad + D(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}) \prod_a [\delta(\sigma^a; -1)\delta(\tau^a; 1) + \delta(\tau^a; \sigma^a)] \\ &\quad + E(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}) \prod_a [\delta(\sigma^a; 1)\delta(\tau^a; -1) + \delta(\tau^a; \sigma^a)], \end{aligned} \quad (35)$$

which in turn, together with equation (21), yields a set of six coupled equations for the unknown quantities  $\Lambda, A, B, C, D(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau}), E(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau})$ . It is only at this stage that the  $n \rightarrow 0$  limit may be taken, noticing that  $D(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau})$  and  $E(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\tau})$  are functions of two variables only (say,  $s$  and  $t$ )

instead of three because of the constraints on  $\sigma$  and  $\tau$  that are imposed by the Kronecker- $\delta$  (it is easy to check that the third variable  $u = n - |s - t|$ ). We then introduce the integral representations

$$D(s, t) = \int dx dy \hat{D}(x, y) e^{xs+yt},$$

$$E(s, t) = \int dx dy \hat{E}(x, y) e^{xs+yt} \quad (36)$$

where  $\hat{D}(x, y)$  and  $\hat{E}(x, y)$  are the Fourier transforms of  $D(s, t)$  and  $E(s, t)$  when  $n \rightarrow 0$ ,

$$\hat{D}(x, y) = \int \frac{ds}{2\pi} \frac{dt}{2\pi} D(is, it) e^{-i(sx+ty)},$$

$$\hat{E}(x, y) = \int \frac{ds}{2\pi} \frac{dt}{2\pi} E(is, it) e^{-i(sx+ty)}, \quad (37)$$

and we expand all quantities at order  $n$  (i.e.  $A = A_0 + nA_1 + O(n^2)$ , ...,  $\hat{E}(x, y) = \hat{E}_0(x, y) + n\hat{E}_1(x, y) + O(n^2)$ ) as detailed in Appendix B. This allows one to solve the equations at the first two orders in  $n$  and, after some lengthy algebra, to compute  $A_1(g)$  (see Eq. (B25)) from which we finally get

$$\Sigma_Q(g, H) = \frac{1}{2} \left[ 1 + b + \frac{(1-a)(b+c)}{a-b} \right]$$

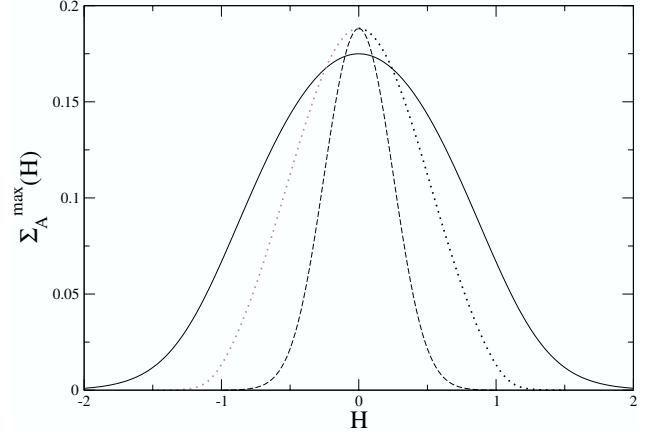
$$\times \left[ S_3(g) - g \frac{\partial S_3(g)}{\partial g} \right] \quad (38)$$

where  $S_3(g) = \int dx dy \hat{D}_0(x, y) \ln[2 \cosh x]$ . A closed expression of  $m(g, H)$  (Eq. B27) may be also obtained from equation (22), but it contains more complicated integrals of  $\hat{D}_0(x, y)$  and it is in fact more convenient to compute the magnetization by numerically differentiating the expression (B25) of  $A_1(g)$  with respect to  $g$ .

The only remaining task consists in solving numerically the coupled integral equations satisfied by  $\hat{D}_0(x, y)$  and  $\hat{E}_0(x, y)$ . This is outlined in Appendix C.

## 4 Results for the one-dimensional chain ( $z = 2$ )

When  $z = 2$  the Bethe lattice is just a collection of disconnected closed loops. In the thermodynamic limit, the dominant contributions to self-averaging quantities come from the loops of macroscopic size, and one thus expects the results to be the same as for the one-dimensional RFIM. Although no phase transitions occur in one dimension, frustration makes the problem nontrivial, and the relation between the shape of the hysteresis loop and the distribution of the metastable states can be fully elucidated. Note that the typical number of metastable states of the random-field Ising chain and their distribution in magnetization and energy were computed a few years ago by a numerical transfer-matrix method [18], but the study was



**Fig. 1.** Total annealed complexity  $\Sigma_A^{max}(H)$  for  $z = 2$  and  $R = 1$  (solid line), 0.5 (dotted line) and 0.25 (dashed line).

restricted to the case of zero external field: therefore, the relation with the  $T = 0$  hysteretic behavior was not investigated. Moreover, some results of reference [18] appear to violate the convexity inequality  $\overline{\ln \mathcal{N}} \leq \ln \overline{\mathcal{N}}$ , as will be shown in the following.

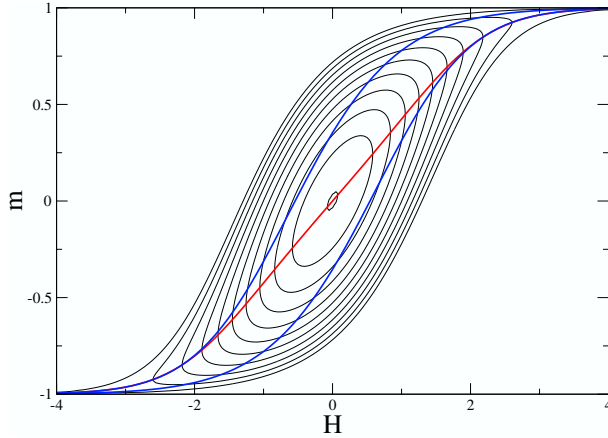
### 4.1 Annealed complexity

Let us first consider the total annealed complexity  $\Sigma_A^{max}(H)$  as obtained from equation (26) with  $g = 0$ . Its dependence on  $H$  is illustrated in Figure 1 for different values of the disorder strength  $R$  (hereafter we take  $J = 1$  in the numerical applications). It can be seen that the presence of the magnetic field reduces the total number of metastable states, in agreement with the expectation that a sufficiently large field imposes the existence of a unique state. As  $R$  decreases, the metastable states concentrate in the vicinity of  $H = 0$  and in the limit  $R \rightarrow 0$  they are completely destroyed by an infinitesimal field. From the solution of the equation  $t(v) = 1$ , the zero-field complexity is given by

$$\Sigma_A^{max}(H = 0) = \ln \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 + \operatorname{erf}^2 \left( \frac{J\sqrt{2}}{R} \right)} \right], \quad (39)$$

in agreement with a recent transfer matrix calculation [21]. It may be noted that this quantity approaches  $\ln \frac{1+\sqrt{2}}{2} \approx 0.188$  when  $R \rightarrow 0$ , a value much smaller than the complexity of the pure ferromagnet,  $\Sigma_{R=0}^{max}(H = 0) = \ln \frac{1+\sqrt{5}}{2} \approx 0.481$  [14, 17]. This singular behavior of the zero-field complexity computed from equations (25–28) in the limit  $R \rightarrow 0$  comes from the fact that marginal states, absent when  $R \neq 0$ , are not properly counted when  $R = 0$ : indeed,  $f(x) = [1 + \operatorname{erf}(x/R\sqrt{2})]/2 \rightarrow \Theta(x)$  for  $x \neq 0$  whereas  $f(0) = 1/2$ ; to also include in our calculation the marginal states that exist in the pure system, one should instead set  $\Theta(0) = 1$  as in reference [14]. Actually, all metastable states are marginal in the Ising chain at zero

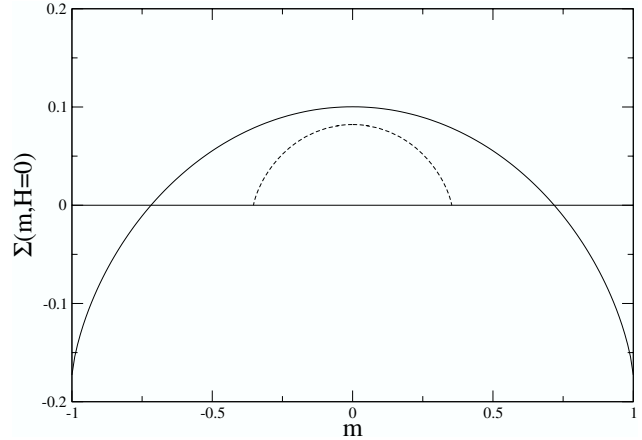




**Fig. 2.** (Color online) Projection of  $\Sigma_A(m, H)$  onto the  $H-m$  plane for  $z = 2$  and  $R = 2$ . The contours are separated by  $10^{-2}$  (with  $\Sigma_A(0, 0) \approx 0.100$ ). The red curve is the locus  $m_A(H)$  of the maxima of  $\Sigma_A(m, H)$ . The blue curve is the  $T = 0$  saturation hysteresis loop calculated in reference [3].

field (they simply correspond to different positions of the walls separating domains of up and down spins) and one can directly calculate a “biased” complexity by associating to each domain wall an arbitrary weight  $p$  with  $0 \leq p \leq 1$ ; the result is  $\ln \frac{1+\sqrt{1+4p^2}}{2}$ , which for  $p = 1/2$  identifies with the complexity found in the  $R \rightarrow 0$  limit of the present approach.

In Figure 2, we plot the projection of the annealed complexity with fixed magnetization  $\Sigma_A(m, H)$  onto the  $H-m$  plane for  $R = 2$ . Only the region where the complexity is positive is shown: this is the region where the number of metastable states is exponentially large and thus comparable to the total number of states in the system; in the rest of the plane,  $\Sigma_A(m, H) < 0$ , and the number of metastable states is equal to zero in the thermodynamic limit. Several curves in Figure 2 are of special interest: i) the contour  $\Sigma_A(m, H) = 0$ , ii) the curve  $m_A(H)$  which is the locus of the maxima of  $\Sigma_A(m, H)$  and thus gives the magnetization of the metastable states dominating the (unrestricted) average number  $\overline{\mathcal{N}}(H)$  in the thermodynamic limit (i.e.  $\Sigma_A^{max}(H) \equiv \Sigma_A(m_A(H), H)$ ), and iii) the  $T = 0$  saturation hysteresis loop calculated in reference [3] from probabilistic arguments. We see on this example that the contour  $\Sigma_A(m, H) = 0$  significantly overestimates the size of the actual hysteresis loop (a similar observation was made in the case of the Sherrington-Kirkpatrick model [10]). The fact that the saturation loop lies well inside the contour  $\Sigma_A(m, H) = 0$  can be understood as follows. Each realization of the disorder has a different saturation loop and, as shown in Appendix A, there are no metastable states outside that loop. However, the observed saturation loop is obtained by averaging the magnetization over all disorder realizations, an averaging which is dominated by the *typical* realizations and as such is related to the quenched complexity  $\Sigma_Q(m, H)$  that from Jensen’s inequality is always less than  $\Sigma_A(m, H)$ . So,



**Fig. 3.** Annealed (solid line) and quenched (dashed line) complexities in zero external field for  $z = 2$  and  $R = 2$  as a function of magnetization.

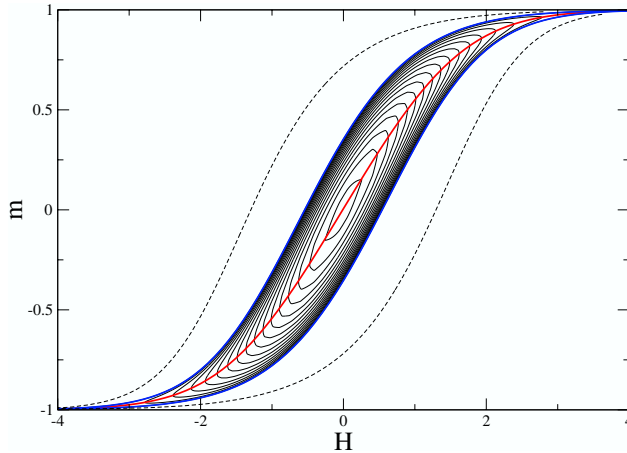
metastable states do exist outside the (average) saturation loop, there may even exist an exponentially large number of them, but these states are *non-typical* and essentially non-observable.

## 4.2 Quenched complexity

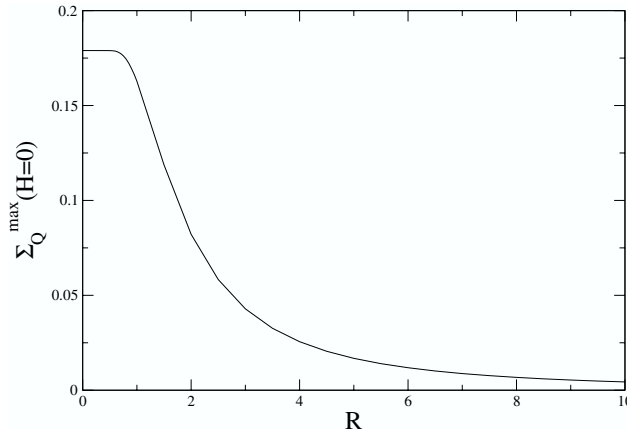
As discussed in Section 3 and Appendix B, the quenched complexity and the magnetization are parameterized by  $g$  (see, e.g., Eq. (38)), with the maximum number of metastable states corresponding to  $g = 0$ . As  $g$  goes from 0 to  $+\infty$  (resp.  $-\infty$ ),  $\Sigma_Q(g, H)$  decreases monotonically towards 0 whereas  $m(g, H)$  increases (resp. decreases) monotonically, the surface  $\Sigma_Q(m, H)$  having roughly the same overall shape as  $\Sigma_A(m, H)$ : this is illustrated in Figure 3 for  $R = 2$ . Note however that the derivative  $\partial\Sigma(m, H)/\partial m$ , i.e., the value of  $g$ , becomes infinite for nontrivial values of the magnetization for the quenched complexity whereas this only occurs for  $m = +1$  or  $-1$  for the annealed complexity.

The projection of  $\Sigma_Q(m, H)$  onto the  $H-m$  plane is shown in Figure 4 for  $R = 2$ , together with  $m(g = 0, H)$ , the typical magnetization of the metastable states [24]. The region where  $\Sigma_Q(m, H)$  is positive is clearly thinner than the corresponding region for  $\Sigma_A(m, H)$  shown in Figure 2. In fact, as proven analytically in Appendix C, the contour  $\Sigma_Q(m, H) = 0$  obtained in the limit  $g \rightarrow \pm\infty$  corresponds *exactly* to the saturation loop calculated in reference [3]. This means that the  $T = 0$  hysteresis loop is indeed the envelope of *all* the typical metastable states in the thermodynamic limit (i.e. the entropy density is strictly positive everywhere inside the loop).

We show in Figure 5 the total quenched complexity in zero field  $\Sigma_Q^{max}(H = 0)$ , which is equal to  $\Sigma_Q(m = 0, H = 0)$ , as a function of  $R$ . It can be seen that the curve is very flat near  $R = 0$  and that  $\lim_{R \rightarrow 0} \Sigma_Q^{max}(H = 0) \approx 0.179$  (see Appendix C), which differs from the limit of the



**Fig. 4.** (Color online) Projection of  $\Sigma_Q(m, H)$  onto the  $H - m$  plane for  $z = 2$  and  $R = 2$ . The contours are separated by  $5 \times 10^{-3}$  (with  $\Sigma_Q(0, 0) \approx 0.082$ ). The contour  $\Sigma_Q(m, H) = 0$  (in blue) coincides with the saturation hysteresis loop calculated in reference [3], as shown in Appendix C. The dashed curve is the annealed contour  $\Sigma_A(m, H) = 0$ . The red curve is the typical magnetization of the metastable states (the locus of the maxima of the quenched complexity).



**Fig. 5.** Total quenched complexity in zero field  $\Sigma_Q^{max}(H=0)$  for  $z = 2$  as a function of disorder strength.

annealed complexity  $\lim_{R \rightarrow 0} \Sigma_A^{max}(H = 0) = \ln \frac{1+\sqrt{2}}{2} \approx 0.188$  (the difference is well outside the error bars in the numerics), itself smaller than the total complexity of the pure system. As discussed above in commenting the latter result, those differences come from the singular features of the limit  $R \rightarrow 0$ : when  $R \neq 0$ , no metastable states are marginal, whereas when  $R = 0$  all metastable states are marginal. However, contrary to what happens for the annealed complexity in the limit  $R \rightarrow 0$ , the present procedure for calculating the quenched complexity does not reduce to a simple (and biased) way of counting the marginal states in the pure system. (Note also that  $\Sigma_Q^{max}(H = 0) \approx 0.176$  for  $R = 0.75$ , which is at odds with the value  $\Sigma_Q^{max}(H = 0) \approx 0.25$  that can be extracted from the Figure 5 of Ref. [18]; this latter result is actually

larger than the corresponding annealed complexity obtained from equation (39),  $\Sigma_A^{max}(H = 0) \approx 0.186$ , which clearly violates Jensen's inequality and suggests some flaw in the calculations of Ref. [18].)

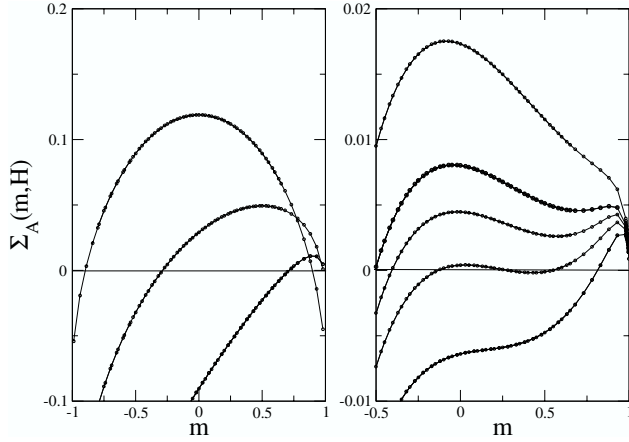
## 5 Annealed complexity for $z > 2$

For  $z > 2$  one expects new phenomena to take place. In particular, the complexity may not be anymore a convex function of  $H$  and  $m$  and phase transitions may occur.

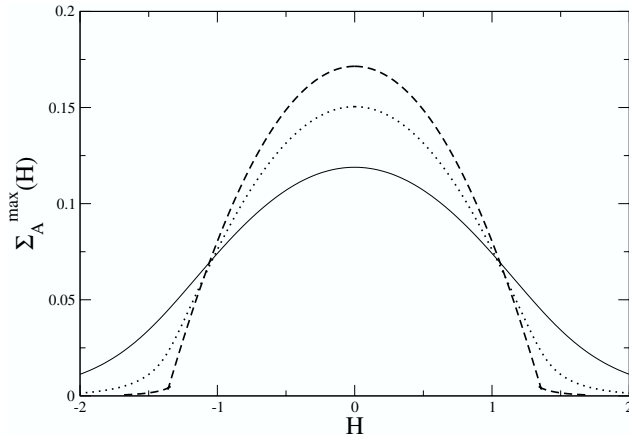
Let us first consider the case  $z = 3$ . In Figure 6 we show  $\Sigma_A(m, H)$  as a function of the magnetization for two different values of  $R$  and several values of the external field (we only consider positive values of  $H$  because of the symmetry  $\Sigma(m, -H) = \Sigma(-m, H)$ ). As can be seen in the left panel of the figure, the complexity is always a convex function of the magnetization when  $R$  is large enough. As a consequence, the total complexity  $\Sigma_A^{max}(H) = \max_m \Sigma_A(m, H)$  is a continuous function of  $H$ , as shown in Figure 7. This is also the case for the corresponding magnetization  $m_A(H)$ . There are only two values of  $m$  for which  $\Sigma_A(m, H) = 0$  (note that the two limiting values  $\lim_{m \rightarrow \pm 1} \Sigma_A(m, H) = \ln[(1 + \text{erf}[(zJ \pm H)/(R\sqrt{2}])]/2]$  are negative), and the overall surface  $\Sigma_A(m, H)$  has roughly the same shape as for  $z = 2$  (the projection onto the  $H - m$  plane resembles the one shown in Fig. 2).

The behavior is more complicated at low disorder as illustrated by the curves in the right panel of Figure 6. For  $R$  smaller than some critical value ( $R \lesssim 1.28$ ) and in a certain range of  $H$ ,  $\Sigma_A(m, H)$  may indeed display two positive maxima at two distinct values of  $m$ . As a consequence, there is a discontinuity in  $\partial \Sigma_A^{max}(H)/\partial H$  at some value of the field ( $H \approx 1.355$  for  $R = 1.2$ ) as shown in Figure 7 and, accordingly, there is a jump in  $m_A(H)$ . Moreover, for  $R$  even smaller, there is a small range of  $H$  for which  $\Sigma_A(m, H) = 0$  for four distinct values of the magnetization. This yields an overall surface  $\Sigma_A(m, H)$  that has a more complicated shape than in the strong-disorder regime, as illustrated by the projection onto the  $H - m$  plane shown in Figure 8. In particular, one can observe in the right panel the ‘‘S’’ shape of the contour  $\Sigma_A(m, H) = 0$  in the range  $1.3 < H < 1.4$ . Note that the actual hysteresis loop calculated in reference [4] is again inside the contour  $\Sigma_A(m, H) = 0$  as it must be. The fact that  $\partial m_A(H)/\partial H$  is negative in a certain range of  $H$  is surprising and can possibly be explained by the existence of metastable states that have a quite non-typical magnetization. One must recall, however, that  $m_A(H)$  is not an observable quantity. For the same reason, the non-monotonic behavior associated with the contour  $\Sigma_A(m, H) = 0$  bears no connection with the behavior of the actual hysteresis loop: this latter does not display any finite jump nor phase transition for  $z = 3$  [4].

For  $z = 4$ , the situation changes for the hysteresis: a phase transition and a jump discontinuity appear for  $R \lesssim 1.78$  [4].  $\Sigma_A(m, H)$ , on the other hand, has the same type of behavior as for  $z = 3$ . In particular, for  $R \lesssim 2.25$  and in



**Fig. 6.** Annealed complexity  $\Sigma_A(m, H)$  for  $z = 3$  as a function of  $m$  for different values of  $H$ . Left panel:  $R = 2$ ; from top to bottom  $H = 0, 1.30, 2$ . Right panel:  $R = 1.2$ ; from top to bottom  $H = 1.30, 1.34, 1.355, 1.372, 1.40$  (the values of  $\Sigma_A(m = 1, H)$  not visible here are slightly negative).

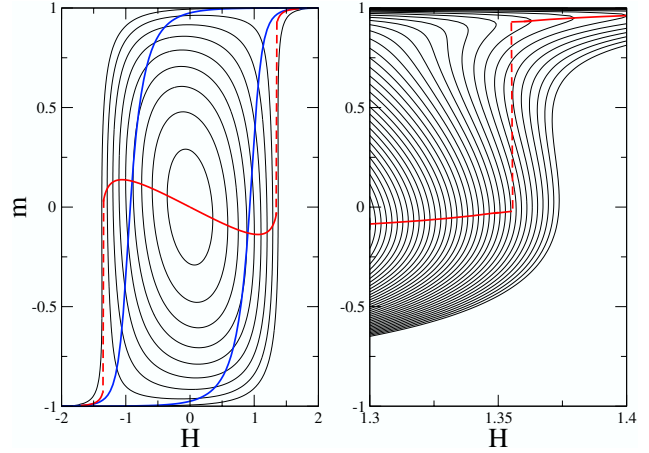


**Fig. 7.** Total annealed complexity  $\Sigma_A^{max}(H)$  for  $z = 3$  and  $R = 2$  (solid line),  $1.5$  (dotted line), and  $1.2$  (dashed line). Note the discontinuity in the slope of  $\Sigma_A^{max}(H)$  at  $H \approx 1.355$  for  $R = 1.2$ .

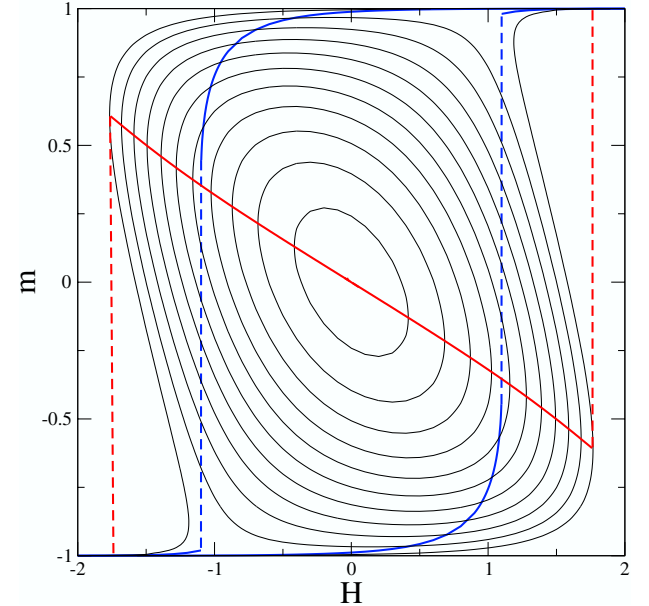
a certain range of the external field  $H$ , it has two positive maxima as a function of  $m$  and four zeros, like in the left panel of Figure 6. The projection of  $\Sigma_A(m, H)$  onto the  $H - m$  plane is shown in Figure 9 for  $R = 1.5$ .  $m_A(H)$  has again a strange behavior, first decreasing (resp. increasing) as  $H$  is increased (resp. decreased) and then jumping to a value which is very close to 1 (resp.  $-1$ ). This is probably the generic behavior for  $z \geq 4$ .

## 6 Discussion

One important conclusion of the computations presented above is that the annealed approximation does not properly describe the actual distribution of the metastable states of the RFIM in the field-magnetization diagram (i.e., the distribution of metastable states associated with

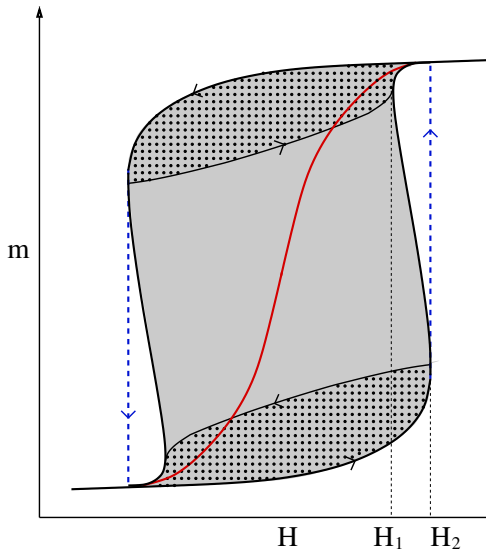


**Fig. 8.** (Color on line) Projection of  $\Sigma_A(m, H)$  onto the  $H - m$  plane for  $z = 3$  and  $R = 1.2$ . In the left panel, the contours are separated by  $2 \times 10^{-2}$  (with  $\Sigma_A(0, 0) \approx 0.171$ ). The red curve is the locus  $m_A(H)$  of the maxima of  $\Sigma_A(m, H)$ . The blue curve is the  $T = 0$  hysteresis loop calculated in reference [4]. The right panel is a close-up of the figure in the range  $1.3 < H < 1.4$ , with a spacing  $5 \times 10^{-4}$  between the contours.



**Fig. 9.** (Color on line) Projection of  $\Sigma_A(m, H)$  onto the  $H - m$  plane for  $z = 4$  and  $R = 1.5$ . The contours are separated by  $1.5 \times 10^{-2}$  (with  $\Sigma_A(0, 0) \approx 0.159$ ). The red curve is the locus  $m_A(H)$  of the maxima of  $\Sigma_A(m, H)$ . The blue curve is the  $T = 0$  hysteresis loop calculated in reference [4].

typical realizations of the disorder). The calculations are done here on a Bethe lattice, but this conclusion is probably true for any lattice. Predictions can even be qualitatively wrong, as illustrated by the fact that a phase transition corresponding to a change of convexity of the annealed complexity occurs for  $z = 3$  whereas the typical behavior changes for  $z \geq 4$  only. On the other hand, the



**Fig. 10.** (Color on line) Speculative distribution of the metastable and H-states in the  $H - m$  plane for  $z \geq 4$  in the weak-disorder regime where the hysteresis loop has a jump at  $H = \pm H_2$ . The number of metastable states is exponentially large in system size in the shaded region and zero outside. Dots indicate the region where the number of H-states is exponentially large. The red curve is the typical magnetization of the metastable states.

quenched calculation for  $z = 2$  shows that the entropy density associated to the metastable states is strictly positive everywhere inside the saturation hysteresis loop. It is very likely to be always the case in the strong-disorder regime where the saturation loop is continuous. The situation is less clear for  $z \geq 4$  in the weak-disorder regime where the saturation loop displays a jump discontinuity in the magnetization. Since we have not so far been able to carry out the quenched calculation to the end, we can only speculate about the actual behavior of the quenched complexity  $\Sigma_Q(m, H)$ . A possible scenario is depicted in Figure 10. The rationale for this scenario is very intuitive: we simply assume that the jump in the magnetization curve at some field  $H_2(R)$  (or, symmetrically, at  $-H_2(R)$ ) occurs because, with probability 1 in the thermodynamic limit, there are no metastable states with a low magnetization for  $H > H_2$ . The “S” shape of the curve  $\Sigma_Q(m, H) = 0$  is speculative but it is tempting to associate this contour with the real but “unphysical” roots of the self-consistent polynomial equation for the fixed-point probability  $P^*$  derived in reference [4] to describe the saturation hysteresis loop. Let us recall that for  $z = 4$  this equation has three real solutions in the range  $H_1 < H < H_2$  with two of them merging and becoming complex at  $H = H_1$  and  $H = H_2$ . Of course, one cannot discard a more complicated scenario to occur, in particular when there are more than three roots for  $z > 4$ . In principle, there is also no objection for the existence of a jump discontinuity in the typical magnetization, i.e., the magnetization of the states correspond-

ing to  $\max_m \Sigma_Q(m, H)$  (which is not the case considered in Fig. 10). One could indeed imagine a mechanism similar to the one displayed in Figure 6 with  $\Sigma_Q(m, H)$  having two maxima as a function of  $m$  in a certain range of  $H$ : a “first-order” transition could then occur when the two maxima have the same height. These are interesting open questions which remain to be resolved before the problem of the distribution of metastable states of the RFIM on the Bethe lattice can be considered as fully understood. It would be of course even more interesting to know the actual behavior on a 3d lattice, but this can only be done numerically.

Finally, let us remark that very little is known about a special category of metastable states, the so-called “H-states” [26], which are the spin configurations that can be reached by a field history starting from one of the saturated states (these configurations are characterized by the applied sequence of reversal fields  $\{H_i\}$ ). The H-states are thus experimentally observable by recording various hysteresis loops and subloops. The most easily accessible ones, which we have discussed in this paper, are those associated with the saturation hysteresis loop. The H-states are believed to be low-energy configurations, and it has been recently suggested that their number also increases exponentially with the system size [26]. An analytical check of this result would be much welcome, even in one dimension. As was pointed out in introduction, in the weak-disorder regime, for  $z \geq 4$ , a region around the origin in the  $(H - m)$  plane becomes inaccessible to any field history, which forbids a demagnetization process to be completed [12]. The corresponding distribution of the H-states is likely as illustrated in Figure 10. In particular, the probability of finding H-states in the central part of the loop (the region of the  $(H - m)$  plane without dots) is zero in the thermodynamic limit. This is related to the fact that the states on the concave parts of the envelope of the shaded region are not reachable by any field history because of the jump in the major hysteresis loop [27].

We acknowledge useful discussions with V. Basso, S. Zapperi, and E. Vives. The Laboratoire de Physique Théorique des Liquides is the UMR 7600 of the CNRS.

## Appendix A

In this appendix, we show that the probability to find metastable states outside the saturation hysteresis loop vanishes in the thermodynamic limit when the interactions are ferromagnetic. This results from the fact that for any given realization of the random fields, there can be no metastable states outside the corresponding saturation hysteresis loop. Indeed, the properties of the  $T = 0$  single-spin-flip dynamics are such that for any given value of the magnetic field  $H$ , all sequences starting from the fully polarized configuration (with all spins up or all spins down), sequences in which unstable spins are flipped, lead to the same metastable state on the upper (resp. lower)

branch of the hysteresis loop [1]. This is true in particular for a parallel updating of all unstable spins. Let us denote  $\mathcal{C}_\alpha(\mathcal{H})$ ,  $\alpha = 1, \dots, p$ , the  $p$  configurations obtained after each updating steps along this process with  $\mathcal{C}_0(H)$  being the initial fully polarized state with, say, all spins up and  $\mathcal{C}_p(H) = \mathcal{C}_+(H)$  the final state on the upper branch of the hysteresis loop. The magnetization of course decreases as  $\alpha$  increases. Consider now a metastable configuration  $\mathcal{C}(\mathcal{H})$ . Because of the ferromagnetic nature of the couplings, the unstable spins that flip from  $\mathcal{C}_0$  to  $\mathcal{C}_1$  must be down in  $\mathcal{C}(H)$ ; the same is true for the unstable spins that flip between  $\mathcal{C}_1$  and  $\mathcal{C}_2$  and the reasoning can be repeated so that all down spins in  $\mathcal{C}_p(H) = \mathcal{C}_+(H)$  must also be down in  $\mathcal{C}(\mathcal{H})$ . The magnetization of  $\mathcal{C}(\mathcal{H})$  is thus less than that of  $\mathcal{C}_+(H)$ . This is a form of the “no-passing rule” [1]. The argument also applies when starting from the fully polarized state with all spins down, which completes the demonstration. As the property is true for all realizations of the disorder, this applies in particular to the “typical” realizations whose number dominates the whole distribution, so that one expects no “typical” metastable states outside the (average) saturation hysteresis loop.

## Appendix B

In this Appendix, we detail the calculation of the quenched complexity for  $z = 2$ .

Injecting (35) into equation (34), we get the following equations,

$$\frac{e^A}{\gamma} A = \frac{1-a}{2} e^{-gn} [A + B e^{-gn} + C + D(-1, -1) + \sum_{\tau_1} E(\tau_1, -1)] + \frac{a-b}{2} e^{-gn} A \quad (\text{B1a})$$

$$\frac{e^A}{\gamma} C = \frac{1-c}{2} e^{-gn} [A + B e^{-gn} + C + E(\mathbf{1}, \mathbf{1}) + \sum_{\tau_1} D(\tau_1, \mathbf{1})] + \frac{b+c}{2} e^{-gn} C \quad (\text{B1b})$$

$$\frac{e^A}{\gamma} B = \frac{a-b}{2} C + \frac{b+c}{2} A \quad (\text{B1c})$$

and

$$\frac{e^A}{\gamma} D(\sigma, \tau) = \frac{a-b}{2} e^{gs} \left\{ B e^{gs} + D(\sigma, \sigma) + \sum_{\tau_1} E(\tau_1, \sigma) \times \prod_a [\delta(\sigma^a; -1) \delta(\tau_1^a; -\tau^a) + \delta(\tau_1^a; \tau^a) \delta(\tau^a; \sigma^a)] \right\} \quad (\text{B2a})$$

$$\frac{e^A}{\gamma} E(\sigma, \tau) = \frac{b+c}{2} e^{gs} \left\{ B e^{gs} + E(\sigma, \sigma) + \sum_{\tau_1} D(\tau_1, \sigma) \times \prod_a [\delta(\sigma^a; 1) \delta(\tau_1^a; -\tau^a) + \delta(\tau_1^a; \tau^a) \delta(\tau^a; \sigma^a)] \right\}. \quad (\text{B2b})$$

After some algebra we also obtain from equation (21) the additional equation

$$(A+C)^2 + 2B(Ae^{-gn} + Ce^{gn}) + B^2(2 \cosh 2g)^n + 2B \sum_{\sigma} e^{gs} [D(\sigma, \sigma) + E(\sigma, \sigma)] + 2A[D(-1, -1) + \sum_{\tau} E(\tau, -1)] + 2C[E(\mathbf{1}, \mathbf{1}) + \sum_{\tau} D(\tau, \mathbf{1})] + \sum_{\sigma} [D^2(\sigma, \sigma) + E^2(\sigma, \sigma)] + 2 \sum_{\sigma, \tau} D(\sigma, \tau) E(\tau, \sigma) \times \prod_a [\delta(\sigma^a; 1) \delta(\tau^a; -1) + \delta(\sigma^a; \tau^a)] = 1. \quad (\text{B3})$$

Equations (B1–B3) constitute a set of six coupled equations that must be solved at the first two orders in  $n$ . As already mentioned after equation (35), it is important to note that  $D(\sigma, \tau)$  and  $E(\sigma, \tau)$  are functions of two variables only. Indeed, the term  $\prod_a [\delta(\sigma^a; -1) \delta(\tau^a; 1) + \delta(\tau^a; \sigma^a)]$  in equation (36) imposes that  $\sigma^a = 1$  and  $\tau^a = -1$  cannot hold simultaneously. This in turns implies that  $u = n - |s - t|$ .

We now expand both sides of equations (B1–B3) at order  $n$ . Let us first consider objects like  $D(-1, -1)$ ,  $\sum_{\tau_1} D(\tau_1, \mathbf{1})$ , etc... in equations (B1). Using the integral representations (37) of  $D(\sigma, \tau)$  and  $E(\sigma, \tau)$ , we find

$$D(-1, -1) = \int dx dy \hat{D}(x, y) e^{-n(x+y)} = D_0 + n(D_1 - S_1 - S_2) + O(n^2) \quad (\text{B4})$$

$$\sum_{\tau_1} D(\tau_1, \mathbf{1}) = \int dx dy \hat{D}(x, y) e^{ny} \sum_{\tau_1} e^{x \sum_a \tau_1^a} = D_0 + n(D_1 + S_2 + S_3) + O(n^2) \quad (\text{B5})$$

where  $D_0 = \int dx dy \hat{D}_0(x, y)$ ,  $D_1 = \int dx dy \hat{D}_1(x, y)$ ,  $S_1 = \int dx dy x \hat{D}_0(x, y)$ ,  $S_2 = \int dx dy y \hat{D}_0(x, y)$ , and  $S_3 = \int dx dy \hat{D}_0(x, y) \ln[2 \cosh x]$ . (Similar expressions are obtained for  $E(\mathbf{1}, \mathbf{1})$  and  $\sum_{\tau_1} E(\tau_1, -1)$ , with  $E_0, E_1, S'_1, S'_2$  and  $S'_3$  replacing respectively  $D_0, D_1, -S_1, -S_2$  and  $S_3$ .)

In the same way, one has in equation (B3)

$$\sum_{\sigma} e^{gs} [D(\sigma, \sigma) + E(\sigma, \sigma)] = \int dx dy [\hat{D}(x, y) + \hat{E}(x, y)] \sum_{\sigma} e^{s(g+x+y)} = D_0 + E_0 + n(D_1 + E_1 + S_4) + O(n^2) \quad (\text{B6})$$

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma} [D^2(\sigma, \sigma) + E^2(\sigma, \sigma)] &= \int dx dy dx' dy' \\ &\times [\hat{D}(x, y) \hat{D}(x', y') + \hat{E}(x, y) \hat{E}(x', y')] \sum_{\sigma} e^{s(x+y+x'+y')} \\ &= D_0^2 + E_0^2 + n(2D_0D_1 + 2E_0E_1 + S_5) + O(n^2) \quad (\text{B7}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma, \tau} D(\sigma, \tau) E(\tau, \sigma) \prod_a [\delta(\sigma^a; -1) \delta(\tau^a; 1) + \delta(\sigma^a; \tau^a)] &= \\ \int dx dy dx' dy' \hat{D}(x, y) \hat{E}(x', y') \sum_{\sigma, \tau} e^{s(x+y') + t(y+x')} & \\ \times \prod_a [\delta(\sigma^a; -1) \delta(\tau^a; 1) + \delta(\sigma^a; \tau^a)] & \\ = D_0E_0 + n(D_0E_1 + D_1E_0 + S_6) + O(n^2) & \quad (\text{B8}) \end{aligned}$$

where  $S_4 = \int dx dy [\hat{D}_0(x, y) + \hat{E}_0(x, y)] \ln[2 \cosh(x + y + g)]$ ,  $S_5 = \int dx dy dx' dy' [\hat{D}_0(x, y) \hat{D}_0(x', y') + \hat{E}_0(x, y) \hat{E}_0(x', y')] \ln[2 \cosh(x + y + x' + y')]$  and  $S_6 = \int dx dy dx' dy' \hat{D}_0(x, y) \hat{E}_0(x', y') \ln[e^{-x+y+x'-y'} + 2 \cosh(x + y + x' + y')]$ .

The treatment of equations (B2) is slightly more involved. Consider first the term  $T = e^{gs} \sum_{\tau_1} E(\tau_1, \sigma) \times \prod_a [\delta(\sigma^a; -1) \delta(\tau_1^a; -\tau^a) + \delta(\tau_1^a; \tau^a) \delta(\sigma^a; \sigma^a)]$  in equation (B2a). Performing the sum over  $\tau_1$  gives  $T = \int dx dy \hat{E}(x, y) \prod_a f_{\sigma^a \tau^a}(x, y)$  with

$$f_{\sigma^a \tau^a}(x, y) = e^{-x\tau^a - y-g} \delta(\sigma^a; -1) + e^{(x+y+g)\sigma^a} \delta(\sigma^a; \tau^a). \quad (\text{B9})$$

Following reference [15], we now use the identity

$$\begin{aligned} \prod_a f_{\sigma^a \tau^a} &= \exp\left[\sum_a \ln f_{\sigma^a \tau^a}\right] \\ &= \exp\left[\sum_a \sum_{\sigma, \tau} \delta(\sigma; \sigma^a) \delta(\tau; \tau^a) \ln f_{\sigma\tau}\right] \quad (\text{B10}) \end{aligned}$$

with

$$\begin{aligned} \sum_a \delta(\sigma; \sigma^a) \delta(\tau; \tau^a) &= \\ \begin{cases} \frac{1}{4}(s + u + t + n) & \text{for } \sigma = \tau = 1 \\ \frac{1}{4}(s - u - t + n) & \text{for } \sigma = 1, \tau = -1 \\ \frac{1}{4}(-s - u + t + n) & \text{for } \sigma = -1, \tau = 1 \\ \frac{1}{4}(-s + u - t + n) & \text{for } \sigma = \tau = -1. \end{cases} \end{aligned}$$

Remembering that the combination  $\sigma^a = 1, \tau^a = -1$  is forbidden and that  $u = n + s - t$ , we then obtain

$$\begin{aligned} \prod_a f_{\sigma^a \tau^a}(x, y) &= \exp\left[\frac{s+n}{2} \ln f_{++}(x, y) \right. \\ &\left. + \frac{t-s}{2} \ln f_{-+}(x, y) - \frac{t-n}{2} \ln f_{--}(x, y)\right] \quad (\text{B11}) \end{aligned}$$

with  $f_{++}(x, y) = e^{x+y+g}$ ,  $f_{-+}(x, y) = e^{-(x+y+g)}$  and  $f_{--}(x, y) = e^{x-y-g} + e^{-(x+y+g)}$ . Hence

$$\begin{aligned} T &= \int dx dy \hat{E}(x, y) \exp[s(x + y + g) \\ &\quad - \frac{t}{2} \ln(1 + e^{2x}) + \frac{n}{2} \ln(1 + e^{2x})]. \quad (\text{B12}) \end{aligned}$$

Using the same procedure, we get

$$e^{gs} D(\sigma, \sigma) = \int dx dy \hat{D}(x, y) \exp[s(x + y + g)]. \quad (\text{B13})$$

Finally, Fourier transforming both sides of equation (B2a) with respect to  $s$  and  $t$ , we obtain

$$\begin{aligned} \frac{e^A}{\gamma} \hat{D}(x, y) &= \frac{a-b}{2} \left\{ B \delta(x-2g) \delta(y) + \delta(y) \right. \\ &\quad \times \int dx' \hat{D}(x', x-x'-g) \\ &\quad + \int dx' dy' \hat{E}(x', y') \delta(x-x'-y'-g) \\ &\quad \left. \times \delta\left(y + \frac{1}{2} \ln[1 + e^{2x'}]\right) e^{\frac{n}{2} \ln(1 + e^{2x'})} \right\}. \quad (\text{B14}) \end{aligned}$$

In the same way, the Fourier transform of equation (B2b) gives

$$\begin{aligned} \frac{e^A}{\gamma} \hat{E}(x, y) &= \frac{b+c}{2} \left\{ B \delta(x-2g) \delta(y) + \delta(y) \right. \\ &\quad \times \int dx' \hat{E}(x', x-x'-g) \\ &\quad + \int dx' dy' \hat{D}(x', y') \delta(x-x'-y'-g) \\ &\quad \left. \times \delta\left(y - \frac{1}{2} \ln[1 + e^{-2x'}]\right) e^{\frac{n}{2} \ln(1 - e^{2x'})} \right\}. \quad (\text{B15}) \end{aligned}$$

Collecting all terms at order  $n^0$ , we obtain the six coupled equations

$$\frac{e^{A_0}}{\gamma} A_0 = \frac{1-a}{2} [A_0 + B_0 + C_0 + D_0 + E_0] + \frac{a-b}{2} A_0 \quad (\text{B16a})$$

$$\frac{e^{A_0}}{\gamma} C_0 = \frac{1-c}{2} [A_0 + B_0 + C_0 + D_0 + E_0] + \frac{b+c}{2} C_0 \quad (\text{B16b})$$

$$\frac{e^{A_0}}{\gamma} B_0 = \frac{a-b}{2} C_0 + \frac{b+c}{2} A_0 \quad (\text{B16c})$$

$$\begin{aligned} \hat{D}_0(x, y) &= \frac{a-b}{2} \left\{ B_0 \delta(x-2g) \delta(y) + \delta(y) \right. \\ &\quad \times \int dx' \hat{D}_0(x', x-x'-g) \\ &\quad + \int dx' dy' \hat{E}_0(x', y') \delta(x-x'-y'-g) \\ &\quad \left. \times \delta\left(y + \frac{1}{2} \ln[1 + e^{2x'}]\right) \right\} \quad (\text{B17a}) \end{aligned}$$

$$\hat{E}_0(x, y) = \frac{b+c}{2} \left\{ B_0 \delta(x-2g) \delta(y) + \delta(y) \right. \\ \times \int dx' \hat{E}_0(x', x-x'-g) \\ \left. + \int dx' dy' \hat{D}_0(x', y') \delta(x-x'-y'-g) \right. \\ \left. \delta \left( y - \frac{1}{2} \ln [1 + e^{-2x'}] \right) \right\} \quad (\text{B17b})$$

and

$$(A_0 + B_0 + C_0 + D_0 + E_0)^2 = 1. \quad (\text{B18})$$

Equations (B16) and (B18) may be decoupled from equations (B17) by performing the integration of (B17) over  $x$  and  $y$  which readily gives

$$D_0 = \frac{a-b}{2-(a+c)} B_0, \quad E_0 = \frac{b+c}{2-(a+c)} B_0. \quad (\text{B19})$$

The only physical solution of equations (B16), (B18) and (B19) is then

$$A_0 = \ln \gamma \quad (\text{B20a})$$

$$A_0 = \frac{1-a}{2-(a-b)} \quad (\text{B20b})$$

$$B_0 = \frac{(a-b)(1-c)}{4-2(b+c)} + \frac{(b+c)(1-a)}{4-2(a-b)} \quad (\text{B20c})$$

$$C_0 = \frac{1-c}{2-(b+c)}. \quad (\text{B20d})$$

Note that equation (B20) is necessary for the  $n \rightarrow 0$  limit to exist when  $z = 2$  (as pointed out after Eq. (30)). This solution corresponds to the choice  $A_0 + B_0 + C_0 + D_0 + E_0 = 1$  in equation (B18) which implies that  $\lim_{n \rightarrow 0} \sum_{\sigma, \tau} c(\sigma, \tau) = \sqrt{2/\gamma}$ , a result that could have been also obtained from equation (21) by naively (but incorrectly) using a Fourier integral representation of  $c(\sigma, \tau)$ .

It remains to solve the coupled integral equations (B17). This can be done by writing formally  $\hat{D}_0(x, y)$  and  $\hat{E}_0(x, y)$  as two infinite series of delta functions. The locations of the peaks are then obtained recursively as discussed in Appendix C.

We now achieve the calculation of the quenched complexity by solving equations (B1–B3) at first order in  $n$ . Using equations (B4–B8), (B14–B15), (B17–B18), and (B20a), we obtain, after some manipulations,

$$\left[ A_1 + \frac{1-b}{2} g \right] A_0 + \frac{1+b}{2} A_1 = \\ \frac{1-a}{2} [-g(C_0 + 2B_0 + D_0 + E_0) \\ + C_1 + B_1 + D_1 + E_1 \\ - S_1 - S_2 + S'_3 - S'_2] \quad (\text{B21a})$$

$$\left[ A_1 - \frac{1-b}{2} g \right] C_0 + \frac{1-b}{2} C_1 = \frac{1-c}{2} [g(A_0 + 2B_0 + D_0 + E_0) \\ + A_1 + B_1 + D_1 + E_1 \\ + S'_1 + S'_2 + S_3 + S_2] \quad (\text{B21b})$$

$$A_1 B_0 + B_1 = \frac{a-b}{2} C_1 + \frac{b+c}{2} A_1 \quad (\text{B21c})$$

$$\hat{D}_1(x, y) = -(y + A_1) \hat{D}_0(x, y) \\ + \frac{a-b}{2} \left\{ B_1 \delta(x-2g) \delta(y) + \delta(y) \int dx' \hat{D}_1(x', x-x'-g) \right. \\ \left. + \int dx' dy' \hat{E}_1(x', y') \right. \\ \left. \times \delta(x-x'-y'-g) \delta \left( y + \frac{1}{2} \ln [1 + e^{2x'}] \right) \right\} \quad (\text{B22a})$$

$$\hat{E}_1(x, y) = (y - A_1) \hat{E}_0(x, y) + \frac{b+c}{2} \left\{ B_1 \delta(x-2g) \delta(y) \right. \\ \left. + \delta(y) \int dx' \hat{E}_1(x', x-x'-g) \right. \\ \left. + \int dx' dy' \hat{D}_1(x', y') \delta(x-x'-y'-g) \right. \\ \left. \times \delta \left( y - \frac{1}{2} \ln [1 + e^{-2x'}] \right) \right\} \quad (\text{B22b})$$

$$A_1 + B_1 + C_1 + D_1 + E_1 + g(C_0 - A_0) B_0 \\ + \frac{B_0^2}{2} \ln[2 \cosh(2g)] + (C_0 - A_0)(S_2 + S'_2) \\ + C_0(S'_1 + S_3) + A_0(S'_3 - S_1) + B_0 S_4 + \frac{S_5}{2} + S_6 = 0. \quad (\text{B23})$$

Integrating equations (B22) over  $x$  and  $y$  we obtain

$$D_1 = \frac{a-b}{2-a-c} (B_1 - A_1 C_0 + S'_2) - \frac{2-b-c}{2-a-c} (S_2 + A_1 D_0) \quad (\text{B24a})$$

$$E_1 = \frac{b+c}{2-a-c} (B_1 - A_1 D_0 - S_2) - \frac{2-a+b}{2-a-c} (S'_2 - A_1 D_0) \quad (\text{B24b})$$

which again allows to decouple equations (B21) and (B23) from (B22). The solution of the system of linear equations (B21), (B24), and (B23) then yields

$$A_1(g) = \frac{1}{2} \left\{ g[(b-c)A_0 + (a+b)C_0 + (a-c) \right. \\ \times (2B_0 + D_0 + E_0)] - S_1(1-a) + S'_1(1-c) \\ \left. + S_2(a-c-2) + S'_2(a-c+2) \right. \\ \left. + S_3(1-c) + S'_3(1-a) \right\} \quad (\text{B25})$$

which, remarkably, does not depend on the integrals  $S_4, S_5$  and  $S_6$ . In fact, it turns out that  $A_1(g)$  can be written in

terms of a single integral of  $\hat{D}_0(x, y)$  or  $\hat{E}_0(x, y)$  (for instance  $S_3$ ). Indeed, the analysis of equations (B22) shows that

$$S_1 = \frac{p(2-p-q)}{(1-p-q)(1-p-q+pq)}g, \quad S'_1 = \frac{q}{p}S_1 \quad (\text{B26a})$$

$$S_2 = -\frac{q}{2}(S_1 + S_3), \quad S'_2 = \frac{q}{2}(S_3 - S_1) \quad (\text{B26b})$$

$$S'_3 = \frac{q}{p}S_3. \quad (\text{B26c})$$

with  $p = (a-b)/2$  and  $q = (b+c)/2$ . Inserting (B26) in equation (B25), using equations (B19) and (B20) and the relation  $\Sigma_Q(g, H) = A_1(g) - g\partial A_1(g)/\partial g$ , we finally obtain equation (38).

Note that the magnetisation  $m(g)$  in the limit  $n \rightarrow 0$  only depends on the solution of the saddle-point equations at lowest order. Inserting equation (35) in equation (22) gives after some algebra

$$\begin{aligned} m(g) &= C_0^2 - A_0^2 + 2B_0(C_0 - A_0) \\ &\quad + 2(C_0E_0 - A_0D_0) + B_0^2 \tanh 2g \\ &\quad + A_0 \int dx dy \hat{E}_0(x, y) [\tanh x - 1] \\ &\quad + C_0 \int dx dy \hat{D}_0(x, y) [\tanh x + 1] \\ &\quad + 2B_0 \int dx dy [\hat{D}_0(x, y) \\ &\quad + \hat{E}_0(x, y)] \tanh(x + y + g) \\ &\quad + \int dx dy dx' dy' [\hat{D}_0(x, y) \hat{D}_0(x', y') \\ &\quad + \hat{E}_0(x, y) \hat{E}_0(x', y')] \tanh(x + y + x' + y') \\ &\quad + 2 \int dx dy dx' dy' \hat{D}_0(x, y) \hat{E}_0(x', y') \\ &\quad \times \frac{e^{x+y+x'+y'} - e^{-(x+y+x'+y')}}{e^{-x+y+x'-y'} + e^{x+y+x'+y'} + e^{-(x+y+x'+y')}}. \end{aligned} \quad (\text{B27})$$

## Appendix C

The solution of the coupled integral equations (B17) cannot be obtained in the form of closed expressions for  $\hat{D}_0(x, y)$  and  $\hat{E}_0(x, y)$ . However, this type of self-consistent equations is common in one-dimensional disordered systems and it is easy to see that  $\hat{D}_0(x, y)$  and  $\hat{E}_0(x, y)$  may be represented as two *infinite* series of delta functions which are conveniently written as

$$\hat{D}_0(x, y)/B_0 = p \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^i p^j q^{i-j} \tilde{D}_{ij}(x, y) \quad (\text{C1a})$$

$$\hat{E}_0(x, y)/B_0 = q \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^i q^j p^{i-j} \tilde{E}_{ij}(x, y) \quad (\text{C1b})$$

with  $p = (a-b)/2$ ,  $q = (b+c)/2$  and

$$\tilde{D}_{ij}(x, y) = \sum_{k=1}^{\binom{i}{j}} \delta(x - x_k^{(ij)}(g)) \delta(y - y_k^{(ij)}(g)) \quad (\text{C2a})$$

$$\tilde{E}_{ij}(x, y) = \sum_{k=1}^{\binom{i}{j}} \delta(x - x_k'^{(ij)}(g)) \delta(y - y_k'^{(ij)}(g)). \quad (\text{C2b})$$

$\tilde{D}_{ij}(x, y)$  and  $\tilde{E}_{ij}(x, y)$  are then computed iteratively, the coordinates  $(x_k^{(ij)}, y_k^{(ij)})$  and  $(x_k'^{(ij)}, y_k'^{(ij)})$  of the delta peaks at step  $i$  being obtained from the coordinates at step  $i-1$ , with  $\tilde{D}_{00}(x, y) = \tilde{E}_{00}(x, y) = \delta(x-2g)\delta(y)$ . For instance, the first terms in the expansion of  $\hat{D}_0(x, y)$  are

$$\tilde{D}_{10}(x, y) = \delta(x-3g)\delta\left(y + \frac{1}{2}\ln(1+e^{4g})\right)$$

$$\tilde{D}_{11}(x, y) = \delta(x-3g)\delta(y)$$

$$\tilde{D}_{20}(x, y) = \delta(x-4g)\delta\left(y + \frac{1}{2}\ln(1+e^{6g})\right)$$

$$\tilde{D}_{21}(x, y) = \delta\left(x-4g + \frac{1}{2}\ln(1+e^{4g})\right)\delta(y)$$

$$+ \delta\left(x-4g - \frac{1}{2}\ln(1+e^{-4g})\right)\delta\left(y + \frac{1}{2}\ln(1+e^{6g})\right)$$

$$\tilde{D}_{22}(x, y) = \delta(x-4g)\delta(y)$$

etc...

(C3)

Note that  $p$  and  $q$  depend on  $H$  and  $R$  whereas the dependence on  $g$  is only contained in the position of the delta functions. With equation (B1a), the integral  $S_3$  also becomes an infinite series,

$$S_3(g) = B_0 p \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^i p^j q^{i-j} \sum_{k=1}^{\binom{i}{j}} \ln[2 \cosh x_k^{(ij)}(g)]. \quad (\text{C4})$$

The number of delta functions grows exponentially during the iteration procedure and the precision on  $S_3$  depends on the number  $I$  of terms that are included in the infinite sums. However, the cumulative weight of the delta peaks is finite ( $D_0/B_0 = p/(1-p-q)$  and  $E_0/B_0 = q/(1-p-q)$ ), and one can take as many terms as needed so as to satisfy a given accuracy defined by  $\epsilon = 1 - (1-p-q) \sum_{i=1}^I \sum_{j=0}^i \binom{i}{j} p^j q^{i-j}$  (see, e.g., Ref. [25] for a similar calculation). When  $H = 0$ , however, one has  $p = q = (1/2) \operatorname{erf}(\sqrt{2}J/R)$  and the convergence of the series becomes progressively poorer as the ratio  $J/R$  increases and  $p, q \rightarrow 1/2$ . In this case, it is convenient to write  $S_3(g)$  as

$$S_3(g) = B_0 \frac{p}{1-2p} s_3^{\infty}(g) + B_0 p \sum_{i=0}^{\infty} p^i \left[ s_3^{(i)}(g) - s_3^{\infty}(g) \right] \quad (\text{C5})$$

where  $s_3^{(i)}(g) = \sum_{j=0}^i \sum_{k=1}^{\binom{i}{j}} \ln[2 \cosh x_k^{(ij)}(g)]$  and  $s_3^{\infty}(g) = \lim_{i \rightarrow \infty} s_3^{(i)}(g)$ . For  $g = 0$ , for instance, one finds



numerically  $s_3^\infty(0) \approx 0.716$  and since  $B_0 \sim 1 - 2p$  when  $R \rightarrow 0$ , this yields from equation (38)  $\lim_{R \rightarrow 0} \Sigma_Q^{max}(H = 0) = s_3^\infty(0)/4 \approx 0.179$ .

When  $g \rightarrow \pm\infty$ , the expressions of  $\hat{D}_0(x, y)$  and  $\hat{E}_0(x, y)$  simplify considerably as the positions of the delta peaks concentrate on a few lines in the  $x-y$  plane. Specifically, for  $g \rightarrow +\infty$ , one obtains

$$\hat{D}_0(x, y)/B_0 = \sum_{n=2}^{\infty} \left[ p^{n-1} \frac{(1-p)(1-q)}{1-p-q} \delta(x-ng)\delta(y) + p\tilde{E}(n-1)\delta(x-ng)\delta(y-(1-n)g) \right] \quad (\text{C6a})$$

$$\hat{E}_0(x, y)/B_0 = \sum_{n=2}^{\infty} \tilde{E}(n)\delta(x-ng)\delta(y) \quad (\text{C6b})$$

with

$$\tilde{E}(n) = q \frac{(1-p)(1-q)}{1-p-q} \left[ q^{n-2} + p \frac{p^{n-2} - q^{n-2}}{p-q} \right]. \quad (\text{C7})$$

Replacing in equation (B27) gives, after some algebra,

$$m(g \rightarrow +\infty) = 1 - 2A_0(1 + B_0 + D_0) = 1 - 2p(-H) \quad (\text{C8})$$

with

$$p(-H) = \frac{(a-1)(a+ac-4+b^2-2b-c)}{(2-a+b)^2} = p_0 \frac{1+p_0p_2-p_1^2}{[1+p_0-p_1]^2} \quad (\text{C9})$$

where  $p_n(-H) = \int_{2(1-n)+H}^{\infty} P(h)dh$  is the probability (introduced in Ref. [3]) that a spin with  $n$  neighbors up ( $n = 0, 1, 2$ ) is up at the field  $-H$ :  $p_0 = (1-a)/2$ ,  $p_1 = (1-b)/2$ ,  $p_2 = (1+c)/2$ . The magnetization given by equations (C8-C9) is exactly that calculated in reference [3] for the upper branch of the hysteresis loop. By symmetry, the magnetization on the lower branch of the loop is given by  $m = 2p(H) - 1$  and corresponds to the limit  $g \rightarrow -\infty$ .

It remains to calculate  $\Lambda_1(g, H)$  and  $\Sigma_Q(g, H) = \Lambda_1(g, H) - gm = \Lambda_1(g, H) - g\partial\Lambda_1(g, H)/\partial g$  when  $g \rightarrow \pm\infty$ . Inserting equations (C6-C7) in (B25) gives, after some algebra,

$$\Lambda_1(g \rightarrow +\infty, H) \sim -g \frac{(a^2c - a - 2ac + ab^2 - 2b^2 - 2b + c)}{(2-a+b)^2}, \quad (\text{C10})$$

from which one readily finds that  $\Sigma_Q(g \rightarrow +\infty, H) = 0$ . By symmetry,  $\Sigma_Q$  also vanishes along the lower branch of the hysteresis loop. To illustrate how the cancellation of terms occurs in  $\Sigma_Q(g, H)$  in the limit  $g \rightarrow \pm\infty$ , let us give the first terms in the large- $R$  expansion of  $\Lambda_1(g, H)$

and  $\Sigma_Q(g, H)$ :

$$\Lambda_1(g, H) = g\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{H}{R} + \frac{2J}{\pi R^2} [2gH + J \ln(2 \cosh 2g)] - \frac{1}{6\pi R^3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left[ \pi g H^3 + 6\pi g H J^2 - 24g H J^2 + 24J^3 \ln(2 \cosh 2g) - 24J^3 \ln(2 \cosh 3g) \right] + O\left(\frac{J^4}{R^4}\right) \quad (\text{C11})$$

$$\Sigma_Q(g, H) = \frac{2J^2}{\pi R^2} [\ln(2 \cosh 2g) - 2g \tanh 2g] + \frac{4J^3}{\pi R^3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} [2g \tanh 2g - \ln(2 \cosh 2g) + \ln(2 \cosh 3g) - 3g \tanh 3g] + O\left(\frac{J^4}{R^4}\right). \quad (\text{C12})$$

Note that  $\Sigma_Q(g, H)$  does not depend on  $H$  at the first two orders of the expansion.

## References

1. J.P. Sethna, K. Dahmen, S. Kartha, J.A. Krumhansl, B.W. Roberts, J.D. Shore, Phys. Rev. Lett. **70**, 3347 (1993)
2. K. Dahmen, J.P. Sethna, Phys. Rev. B **53**, 14872 (1996); O. Perkovic, K. Dahnen, J.P. Sethna, Phys. Rev. B **59**, 6106 (1999)
3. P. Shukla, Physica A **233**, 235 (1996)
4. D. Dhar, P. Shukla, J.P. Sethna, J. Phys. A **30**, 5259 (1997)
5. A. Berger, A. Inomata, J.S. Jiang, J.E. Pearson, S.D. Bader, Phys. Rev. Lett. **85**, 4176 (2000)
6. J. Marcos, E. Vives, Ll. Mañosa, M. Acet, E. Duman, M. Morin, V. Novak, A. Planes, Phys. Rev. B **67**, 224406 (2003)
7. F. Detcheverry, E. Kierlik, M.L. Rosinberg, G. Tarjus, Phys. Rev. E **68**, 061504 (2003); F. Detcheverry, E. Kierlik, M.L. Rosinberg, G. Tarjus, Langmuir **20**, 8006 (2004)
8. D.J. Tulimieri, J. Yoon, M.H.W. Chan, Phys. Rev. Lett. **82**, 121 (1999)
9. In this work, we study the 1-spin-flip stable states whose energy cannot be lowered by the flip of any single spin. The corresponding dynamics consists in aligning each spin with its local field. Generalization to 2-spin-flip stable states and associated dynamics is considered in E. Vives, M.L. Rosinberg, G. Tarjus, Phys. Rev. B (in press), preprint [cond-mat/0411330](#) (2004)
10. F. Pazmandi, G. Zarand, G. Zimanyi, Phys. Rev. Lett. **83**, 1034 (1999)
11. A.A. Likhachev, preprint [cond-mat/0007504](#) (2000)
12. F. Colaiori, A. Gabrielli, S. Zapperi, Phys. Rev. B **65**, 224404 (2002)
13. M. Mezard, G. Parisi, Eur. Phys. J. B **20**, 217 (2001)
14. A. Lefèvre, D.S. Dean, Eur. Phys. J. B **21**, 121 (2001)
15. J. Berg, M. Sellito, Phys. Rev. E **65**, 016115 (2001)
16. A. Pagnani, G. Parisi, M. Ratiéville, Phys. Rev. E **67**, 026116 (2003)

# Conclusion

L'objectif de cette thèse était la compréhension théorique des phénomènes d'adsorption dans les aérogels de silice. En dépit de leur très haute porosité, les aérogels modifient profondément les propriétés du fluide adsorbé. Par rapport au fluide pur, les temps de relaxation sont considérablement accrus, au point que le système ne se trouve probablement jamais à l'équilibre pendant la durée de l'expérience. Ce caractère hors d'équilibre se traduit par la présence d'hystérésis dans les isothermes. Plusieurs groupes ont mis en évidence l'influence remarquable de la température et de la porosité sur la morphologie des boucles d'hystérésis : à basse température et haute porosité, la boucle est rectangulaire avec des isothermes d'adsorption et de désorption extrêmement raides. Elle devient plutôt triangulaire lorsque la température (respectivement la porosité) augmente (resp. diminue), et disparaît complètement pour une température (resp. porosité) assez élevée (basse).

L'approche traditionnelle des phénomènes d'adsorption dans les matériaux poreux désordonnés apparaît tout à fait insuffisante pour interpréter les résultats expérimentaux précédents. D'une part, l'existence d'isothermes discontinues, du moins très raides, est incompatible avec une modélisation en termes de pores indépendants, car le caractère très désordonné de l'aérogel, avec des « cavités » de tailles très diverses, conduirait à une adsorption graduelle. D'autre part, la notion même de pore semble difficilement pertinente dans les aérogels : il n'existe pas de paroi solide qui isolerait les cavités voisines les unes des autres, et l'espace poral est entièrement connecté.

En tenant compte de cette dernière particularité, P.G. de Gennes et F. Brochard avaient suggéré que le fluide adsorbé dans un (aéro)gel pouvait constituer une réalisation expérimentale du modèle d'Ising en champ aléatoire (RFIM). Dans cette perspective, l'effet de dilution est entièrement négligé et seul importe le champ aléatoire exercé par les brins de l'aérogel. Une telle modélisation ne peut être valable qu'au voisinage du point critique, lorsque le fluide est corrélé sur des distances supérieures aux longueurs caractéristiques de l'aérogel, et que les détails de la structure n'ont plus d'importance. Nous avons pris cette hypothèse comme point de départ mais, afin d'étudier les propriétés du fluide adsorbé sur une large gamme de température et comprendre l'influence de la porosité, un modèle plus réaliste que le RFIM était indispensable. Aussi avons-nous utilisé un modèle de gaz sur réseau contenant les ingrédients physiques nécessaires pour décrire les phénomènes d'adsorption. Ce modèle minimal nécessite seulement deux paramètres et prend en compte le désordre géométrique et énergétique imposé par le solide. En outre, la structure du matériau poreux peut être représentée de manière réaliste : dans le cas des aérogels basiques, nous avons utilisé un algorithme d'agrégation de « clusters » limitée par diffusion (DLCA).

Le traitement du modèle s'appuie sur deux approximations d'importance cruciale. La première concerne les échelles de longueur. Nous souhaitons pouvoir décrire le comportement du fluide adsorbé à l'échelle du matériau tout entier, ou du moins à une échelle supérieure à celle des cavités. Cette exigence conduit à interpréter le modèle de gaz sur réseau comme une description « coarse-grained » du système fluide-poreux : chaque particule de fluide représente non pas un seul mais un grand nombre d'atomes (ou de molécules) du fluide réel ; dès lors, les phénomènes microscopiques se produisant à une échelle inférieure à quelques nanomètres ne peuvent pas être décrits explicitement. La seconde approximation concerne les échelles de temps. Nous utilisons une version sur réseau de la théorie de la fonctionnelle de la densité aussi appelée théorie de champ moyen local. Les fluctuations thermiques sont entièrement négligées ; une telle approche n'est donc valable que sur une échelle de temps « intermédiaire » pour laquelle les processus activés conduisant à l'équilibration complète du système ne jouent aucun rôle. Le caractère reproductible des boucles d'hystérésis observées, et l'impossibilité à atteindre en pratique l'équilibre, semblent indiquer que c'est bien le cas expérimentalement. En l'absence de fluctuations thermiques, le système-modèle évolue selon une dynamique de type « température nulle », ne changeant d'état que lorsqu'un paramètre extérieur (potentiel chimique, pression ou température) est modifié. Notons que les fluctuations induites par le désordre, qui jouent un rôle prédominant en présence de champs aléatoires, en particulier au point critique, sont ici traitées exactement : notre approche nous permet donc en principe d'étudier la criticalité de façon satisfaisante.

Cette modélisation du système fluide-aérogel nous a permis d'élucider la nature des phénomènes d'adsorption. Plus précisément, nous sommes en mesure de répondre, sur ce cas particulier, aux trois interrogations que soulèvent les processus d'adsorption dans les matériaux poreux désordonnés : (i) Quelle est l'origine de l'hystérésis ? (ii) Comment expliquer la forme des boucles d'hystérésis et que peut-on en déduire sur les mécanismes à l'oeuvre ? (iii) La mesure d'isothermes d'adsorption permet-elle de caractériser la structure du matériau poreux ? Nous pouvons résumer nos conclusions comme suit.

(i) Le désordre géométrique et énergétique imposé par l'aérogel induit, pour une température assez basse, un paysage de grand potentiel complexe, c'est-à-dire caractérisé par un grand nombre d'états métastables. Lorsque le paysage se déforme sous l'effet d'un changement du potentiel chimique ou de la pression extérieure, le système passe d'un état métastable à un autre, ce qui correspond à un événement de condensation (ou d'évaporation) en général local et microscopique. Cette dynamique d'« avalanche » est à l'origine de l'hystérésis. La situation est donc très différente d'un scénario de type van der Waals dans lequel la métastabilité est associée à l'existence d'une transition de phase sous-jacente. Rien de tel ici, puisque l'hystérésis est présente qu'il existe ou non une transition de phase d'équilibre. En conséquence, la disparition de l'hystérésis ne correspond pas à un point critique mais indique seulement le passage d'un paysage complexe à un paysage simple. La figure 1 résume ces conclusions. Signalons une autre conséquence de la dynamique d'avalanche : la cohérence thermodynamique, par exemple le théorème d'adsorption de Gibbs, n'est pas vérifiée le long des isothermes d'adsorption et de désorption lorsqu'il y a hystérésis.

(ii) Il n'existe pas un unique mécanisme d'adsorption/désorption mais plusieurs. La nature du mécanisme et la possibilité de transitions hors d'équilibre associées déterminent l'allure de

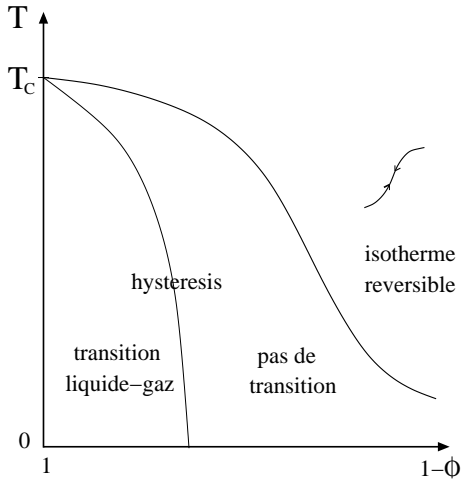


FIG. 1 – Diagramme de phase d'équilibre et limite de l'hystérésis. Selon que le paysage de grand potentiel est simple ou complexe, les isothermes d'adsorption sont réversibles ou dessinent une boucle d'hystérésis. L'existence d'une transition de phase d'équilibre de type liquide-gaz pour le fluide adsorbé n'est pas nécessaire à l'existence de l'hystérésis.

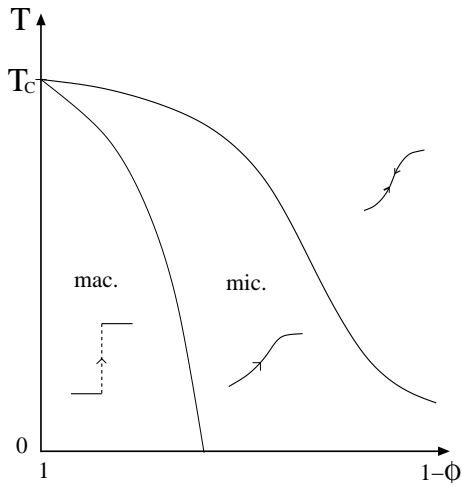


FIG. 2 – Diagramme des mécanismes d'adsorption. L'isotherme est discontinue s'il existe une avalanche macroscopique (mac.) et continue lorsque toutes les avalanches sont microscopiques (mic.). Le passage d'un régime à l'autre (transition d'avalanche) se produit le long de la ligne critique.

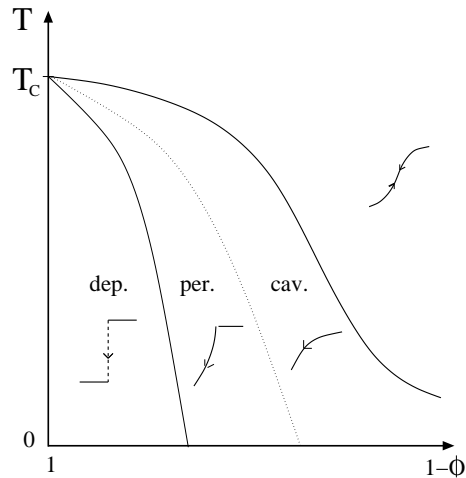


FIG. 3 – Diagramme des mécanismes de désorption : cavitation (cav.), percolation (per.) et dépiégeage (dep.). Les deux derniers sont des transitions critiques. Le passage entre percolation et cavitation est sans doute graduel (ligne pointillée).

l'isotherme. Les figures 2 et 3 illustrent les différents mécanismes attendus dans le plan porosité-température. À l'adsorption (figure 2), l'isotherme est soit discontinue soit continue selon qu'il existe une avalanche de taille macroscopique ou des avalanches seulement microscopiques ; ces deux régions sont séparées par une ligne critique. À la désorption, trois mécanismes distincts sont mis en évidence : le premier est la cavitation, qui correspond à l'apparition de bulles de gaz au sein du matériau, et provoque une désorption graduelle. Les deux autres mécanismes mettent en jeu l'interface entre le fluide adsorbé et le gaz du réservoir. Dans la transition de percolation d'invasion (figure 3), l'espace poral est envahi par un domaine gazeux à structure fractale, ce qui se traduit par un point anguleux dans l'isotherme. Dans la transition de dépiégeage, l'interface liquide-gaz, qui est auto-affine, traverse l'ensemble de l'échantillon à un potentiel chimique donné, d'où une discontinuité dans l'isotherme.

(iii) La caractérisation de l'aérogel à partir de l'analyse des isothermes d'adsorption semble difficile, même si la microstructure du matériau n'est pas sans influence. D'une part, les avalanches ont des tailles et des formes très variées, qui en général ne se déduisent pas simplement des caractéristiques géométriques de l'aérogel. Ainsi, la morphologie des avalanches change avec la température. D'autre part, la structure du fluide adsorbé n'est pas non plus le simple reflet de la structure de l'aérogel : elle est surtout déterminée par le mécanisme à l'œuvre. C'est particulièrement vrai en présence de transitions critiques (percolation, dépiégeage, transition d'avalanche), lorsque les propriétés les plus importantes ne dépendent plus des détails microscopiques. On ne peut donc établir un lien direct entre la microstructure du matériau et les processus d'adsorption ou de désorption, ce qui remet en cause (au moins dans le cas des aérogels) les présupposés des modèles de pores indépendants.

Par rapport à une description du solide comme un ensemble de pores, notre modélisation a l'avantage de ne pas reposer sur des hypothèses « ad hoc » (par exemple le lien entre hystérésis et métastabilité dans un pore isolé). De même, le mécanisme de percolation est généré sans hypothèse phénoménologique concernant le comportement du fluide, de type « pore blocking », puisque l'interconnectivité de l'espace poral est pris en compte de facto. La nouveauté la plus importante reste cependant la possibilité de transitions de phase hors d'équilibre, similaires aux transitions mises en évidence dans le RFIM hors d'équilibre. Une grande partie des concepts importants utilisés dans ce travail sont directement inspirés de ce modèle : notion d'avalanche, de piégeage et de dépiégeage d'interface, etc. Il est remarquable qu'un modèle initialement développé pour l'étude de l'hystérésis dans les matériaux magnétiques, se révèle aussi pertinent pour la compréhension des phénomènes d'adsorption dans les aérogels.

Notre travail a montré la possibilité de transitions de phase hors d'équilibre lors de l'adsorption d'un fluide dans un aérogel. Ces transitions n'ont néanmoins jamais été observées dans ce type de système et leur éventuelle mise en évidence expérimentale apparaît de ce fait particulièrement intéressante. La nature de ces transitions ouvre la possibilité d'observer des comportements critiques nouveaux dans le domaine de l'adsorption et de mesurer les exposants associés. La transition de percolation d'invasion, déjà envisagée dans l'approche traditionnelle (en termes de pores), est sans doute observable dans plusieurs types de matériaux poreux, comme le suggèrent les résultats expérimentaux obtenus sur le Vycor. En revanche, les transitions de dépiégeage et d'avalanche n'existent probablement que dans des matériaux de très hautes porosités. C'est ce qui rend le cas des aérogels à la fois unique et spécialement attractif parmi les solides mésopo-

---

reux. La détection des avalanches et la mesure de la distribution de taille, est sans doute un défi pour les expérimentateurs. Elle ouvrirait cependant la voie à une étude approfondie de la transition d'avalanche. Une première approche pourrait s'appuyer uniquement sur la mesure des isothermes : la mise en évidence d'une courbe maîtresse (« scaling ») au voisinage de la ligne critique serait une indication importante en faveur de l'existence d'une véritable transition. En résumé, un fluide adsorbé dans un aérogel de haute porosité est le siège d'une phénoménologie particulièrement riche, avec des transitions de différentes natures à l'adsorption et à la désorption. Jusqu'à présent, plusieurs groupes expérimentaux ont cherché en vain une transition de phase d'équilibre pour le système fluide-aérogel. Nous espérons que les résultats de ce travail sont assez convaincants pour que l'intérêt des expérimentateurs se tourne désormais vers l'existence de transitions de phase hors d'équilibre.

Parmi les voies ouvertes par ce travail qui restent à explorer, une question importante porte sur la nature des états métastables mis en jeu selon le type d'expérience effectuée. Tous les états métastables sont-ils atteignables expérimentalement ? Peut-on diviser l'ensemble de ces états en catégories distinctes, selon leur accessibilité aux différents protocoles expérimentaux ? Dans le cas de l'adsorption, les isothermes mesurées expérimentalement ne montrent pas de différences nettes entre la situation canonique - où la densité moyenne du fluide est fixée - et grand-canonique - où l'on change la pression. Du point de vue théorique en revanche, cette question reste pour l'instant en suspens car nous avons travaillé exclusivement dans l'ensemble grand-canonique. Comment notre description, notamment l'existence des avalanches, est-elle modifiée si l'on utilise l'ensemble canonique ? Comme nous l'avons fait pour la détermination du nombre d'états métastables, cette question pourrait d'abord être examinée dans le cadre du RFIM à température nulle sur réseau de Bethe. La situation où la courbe d'aimantation est discontinue est particulièrement intéressante, puisqu'elle suggère l'absence d'états métastables accessibles en champ dans cette région. Les résultats obtenus en fixant l'aimantation pourraient alors être différents. Par ailleurs, pour en revenir à l'adsorption, nous n'avons pas non plus considéré la situation où la densité du fluide étant fixée, c'est la température qui varie. D'une part, on peut se demander si les états métastables explorés sont les mêmes que dans les expériences où l'on fait varier la pression. D'autre part, plusieurs résultats expérimentaux, notamment les mesures de capacité calorifique, restent à ce jour sans interprétation.

Une autre question à étudier dans un travail futur concerne la validité de la théorie de champ moyen local. Bien que qualitativement correcte, cette approximation suppose que toutes les barrières du paysage de grand potentiel sont infranchissables, d'où des états métastables de durée de vie infinie. Il serait intéressant de voir comment les propriétés d'hystérésis sont modifiées lorsqu'on réintroduit des fluctuations thermiques dans la dynamique. Pour cela, il faudrait caractériser le paysage non seulement en termes de minima locaux mais aussi de points cols entre bassins d'attraction. Il s'agit bien entendu d'une tâche particulièrement ardue lorsque le paysage est complexe et défini dans un espace de grande dimension.



# Bibliographie

1. F. Brochard et P.-G. de Gennes, *J. Phys. Lett.* **44** (1983).
2. P. G. de Gennes, *J. Phys. Chem.* **88**, 6469 (1984).
3. T. Natterman, dans *Spin Glasses and Random Fields*, ed. A. Young, p. 277, World Scientific, Singapore, 1998, ou cond-mat/9705295.
4. D. Belanger, dans *Spin Glasses and Random Fields*, ed. A. Young, p. 251, World Scientific, Singapore, 1998, ou cond-mat/9706042.
5. M. Chan, K. Blum, S. Murphy, G. Wong, et J. Reppy, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1950 (1988).
6. A. Wong et M. Chan, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2567 (1990).
7. A. Wong, S. Kim, W. Goldberg, et M. Chan, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 954 (1993).
8. S. Gregg et K. Sing, *Adsorption, surface area and porosity* (Academic, New York, 1982).
9. P. Levitz, G. Ehret, et J. Drake, *Phys. Today* **42**, 25 (1989).
10. P. Ball et R. Evans, *Langmuir* **5**, 714 (1989).
11. L. Gelb, K. Gubbins, R. Radhakrishnan, et M. Sliwinska-Bartkowiak, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 1573 (1999).
12. M. Thommes et G. Findenegg, *Langmuir* **10**, 4270 (1994).
13. W. Machin, *Langmuir* **15**, 169 (1999).
14. G. Foster, *Trans. Faraday Soc.* **28**, 645 (1932).
15. L. Cohan, *J. Am. Chem. Soc.* **28**, 433 (1938).
16. R. Zsigmondy, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **71**, 356 (1911).
17. R. Evans, U. Marini Bettolo Marconi, et P. Tarazona, *J. Chem. Phys.* **84**, 2376 (1986).
18. B. V. Derjaguin, *Acta physicochim. URSS* **12**, 181 (1940).
19. R. Evans, *Adv. Phys.* **28**, 143 (1979).
20. D. Sullivan et M. Telo da Gama, dans *Fluid interfacial phenomena*, ed. C. Croxton, Wiley, New York, 1986.
21. R. Evans, *J. Phys., Condens. Matter.* **2**, 8989 (1990).
22. J. D. Weeks, D. Chandler, et H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **54**, 5237 (1971).
23. P. Tarazona, *Phys. Rev. A* **31**, 2672 (1985).
24. Y. Rosenfeld, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 980 (1989).
25. E. Kierlik et M. L. Rosinberg, *Phys. Rev. A* **42**, 3382 (1990).



26. U. Marini Bettolo Marconi et F. van Swol, *Europhys. Lett.* **8**, 531 (1989).
27. L. Gelb, *Mol. Phys.* **100**, 2049 (2002).
28. L. Sarkisov et P. Monson, *Langmuir* **17**, 7600 (2001).
29. D. Everett et W. Whitton, *Trans. Faraday Soc.* **48**, 749 (1952).
30. D. Everett et F. Smith, *Trans. Faraday Soc.* **50**, 187 (1954).
31. F. Preisach, *Z. Phys.* **94**, 277 (1935).
32. E. Barrett, L. Joyner, et P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373 (1951).
33. S. Figueroa-Gerstenmaier, J. Bonet Avalos, L. Gelb, K. Gubbins, et L. F. Vega, *Langmuir* **19**, 8592 (2003).
34. A. Vishnyakov et A. Neimark, *Langmuir* **19**, 3240 (2003).
35. G. Mason, *Proc. R. Soc. Lond. A, Math. Phys. Sci.* **415**, 453 (1988).
36. G. Mason, *Proc. R. Soc. Lond. A, Math. Phys. Sci.* **390**, 47 (1983).
37. M. Parlar et Y. C. Yortsos, *J. Coll. Interf. Sci.* **124**, 162 (1988).
38. N. Seaton, *Chem. Eng. Sci.* **46**, 1895 (1991).
39. R. A. Guyer et K. R. McCall, *Phys. Rev. B* **54**, 18 (1996).
40. J. Page, J. Liu, B. Abeles, H. Deckman, et D. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1216 (23 Aug. 1993).
41. P. Levitz, G. Ehret, S. K. Sinha, et J. M. Drake, *J. Chem. Phys.* **95**, 6151 (1991).
42. A. G. Salinger et L. J. D. Frink, *J. Chem. Phys.* **118**, 7457 (2003).
43. L. J. D. Frink et A. G. Salinger, *J. Chem. Phys.* **118**, 7466 (2003).
44. W. G. Madden et E. D. Glandt, *J. Stat. Phys.* **51**, 537 (1988).
45. L. A. Fanti, E. D. Glandt, et W. G. Madden, *J. Chem. Phys.* **93**, 5945 (1990).
46. W. G. Madden, *J. Chem. Phys.* **96**, 5422 (1992).
47. J. P. Hansen et I. R. MacDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic, New York, 1976).
48. J. A. Given et G. Stell, *J. Chem. Phys.* **97**, 4573 (1992).
49. M. Mézard, G. Parisi, et M. A. Virasoro, *Spin-Glass Theory and Beyond*, Lecture Notes in Physics Vol. 9 (World Scientific, Singapore, 1987).
50. M. L. Rosinberg, G. Tarjus, et G. Stell, *J. Chem. Phys.* **100**, 5172 (1994).
51. E. Kierlik, M. Rosinberg, G. Tarjus, et P. Monson, *J. Chem. Phys.* **103**, 4256 (1995).
52. K. S. Page et P. A. Monson, *Phys. Rev. E* **54**, 6557 (1996).
53. V. Krakoviack, E. Kierlik, M.-L. Rosinberg, et G. Tarjus, *J. Chem. Phys.* **115**, 11289 (2001).
54. E. Kierlik, M. L. Rosinberg, G. Tarjus, et P. A. Monson, *J. Chem. Phys.* **106**, 264 (1997).
55. K. S. Page et P. A. Monson, *Phys. Rev. E* **54** (1996).
56. L. Sarkisov et P. A. Monson, *Phys. Rev. E* **61**, 7231 (2000).
57. M. Alvarez, D. Levesque, et J.-J. Weis, *Phys. Rev. E* **60**, 5495 (1999).

- 
58. E. Paschinger et G. Kahl, *Phys. Rev. E* **61**, 5330 (2000).
  59. E. Scholl-Paschinger, D. Levesque, J.-J. Weis, et G. Kahl, *Phys. Rev. E* **64**, 011502/1 (2001).
  60. E. Paschinger, D. Levesque, G. Kahl, et J.-J. Weis, *Europhys. Lett.* **55**, 178 (2001).
  61. L. Gelb et K. Gubbins, *Langmuir* **15**, 305 (1999).
  62. R. J.-M. Pellenq et P. E. Levitz, *Mol. Phys.* **100**, 2059 (2002).
  63. L. Sarkisov et P. A. Monson, *Phys. Rev. E* **65**, 011202/1 (2002).
  64. H.-J. Woo, L. Sarkisov, et P. Monson, *Langmuir* **17**, 7472 (2001).
  65. E. Kierlik, P. Monson, M. Rosinberg, L. Sarkisov, et G. Tarjus, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 055701/1 (2001).
  66. E. Kierlik, M. Rosinberg, G. Tarjus, et P. Viot, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1201 (2001).
  67. E. Kierlik, P. Monson, M. Rosinberg, et G. Tarjus, *J. Phys. : Condens. Matter* **14**, 9295 (2002).
  68. M. Rosinberg, E. Kierlik, et G. Tarjus, *Europhys. Lett.* **62**, 377 (2003).
  69. P. Wong, *Liquid-vapor critical point of fluids in porous glasses*, Thèse de doctorat, Pennsylvania State University, USA, 1992.
  70. T. Herman, *Liquid-vapor critical behavior in silica aerogel*, Thèse de doctorat, University of Alberta, Edmonton, Canada, 2005.
  71. C. Gabay, F. Despetis, P. Wolf, et L. Puech, *J. Low Temp. Phys.* **121**, 585 (2000).
  72. T. Herman, J. Day, et J. Beamish, cond-mat/0505430.
  73. D. Tulimieri, J. Yoon, et M. Chan, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 121 (1999).
  74. C. Gabay, *Transitions de phases de l'hélium dans les aérogels de silice*, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2001.
  75. T. Lambert, *Etude optique de la transition liquide-gaz de l'hélium confiné dans les aérogels de silice*, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2004.
  76. T. Lambert, C. Gabay, L. Puech, et P. Wolf, *J. Low Temp. Phys.* **134**, 293 (2004).
  77. J. Beamish et T. Herman, *Physica B* **329-333**, 340 (2003).
  78. T. Herman et J. Beamish, *Physica B* **329-333**, 431 (2003).
  79. J. Beamish et T. Herman, *J. Low Temp. Phys.* **134**, 339 (2004).
  80. T. Herman et J. Beamish, cond-mat/0506815.
  81. T. Herman, J. Day, et J. Beamish, cond-mat/0506799.
  82. L. Lurio, N. Mulders, M. Paetkau, M. Lee, S. Mochrie, et M. Chan, *J. Low Temp. Phys.* **121**, 591 (2000).
  83. N. Mulders, communication privée.
  84. D. S. Fisher, G. M. Grinstein, et A. Khurana, *Phys. Today* **41**, 56 (1988).
  85. D. S. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 416 (1986).
  86. D. A. Huse et D. S. Fisher, *Phys. Rev. B* **35**, 6841 (1987).

87. B. J. Frisken, F. Ferri, et D. S. Cannell, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2754 (1991).
88. B. J. Frisken et D. S. Cannell, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 632 (1992).
89. B. J. Frisken, F. Ferri, et D. S. Cannell, *Phys. Rev. E* **51**, 5922 (1995).
90. B. J. Frisken, D. S. Cannell, M. Y. Lin, et S. K. Sinha, *Phys. Rev. E* **51**, 5866 (1995).
91. Z. Zhuang, A. G. Casielles, et D. S. Cannell, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2969 (1996).
92. A. E. Bailey, B. J. Frisken, et D. S. Cannell, *Phys. Rev. E* **56**, 3112 (1997).
93. G. Reichenauer et G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* **277**, 162 (2000).
94. G. Bertotti, *Hysteresis in magnetism* (Academic, San Diego, 1998).
95. G. Durin et S. Zapperi, cond-mat/0404512.
96. K. Bhattacharya, *Microstructure of martensite : why it forms and how it gives rise to the shape-memory effect* (Oxford University, 2003).
97. Y. Imry et S. keng Ma, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1399 (1975).
98. A. A. Middleton et D. S. Fisher, *Phys. Rev. B* **65**, 134411/1 (2002).
99. J. Villain, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1543 (1984).
100. G. Parisi et N. Sourlas, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 744 (1979).
101. D. S. Fisher, *Phys. Rev. B* **31**, 7233 (1985).
102. D. E. Feldman, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 177202 (2002).
103. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 267008 (2004).
104. J. P. Sethna, K. Dahmen, S. Kartha, J. A. Krumhansl, B. W. Roberts, et J. D. Shore, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3347 (1993).
105. O. Perkovic, K. Dahmen, et J. P. Sethna, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4528 (1995).
106. K. Dahmen et J. P. Sethna, *Phys. Rev. B* **53**, 14872 (1996).
107. O. Perkovic, K. A. Dahmen, et J. P. Sethna, *Phys. Rev. B* **59**, 6106 (1999).
108. M. C. Kuntz, O. Perkovic, K. A. Dahmen, B. W. Roberts, et J. P. Sethna, *Comput. Sci. Eng.* **1**, 73 (1999).
109. J. Sethna, K. Dahmen, et O. Perkovic, cond-mat/0406320.
110. H. Ji et M. Robbins, *Phys. Rev. A* **44**, 2538 (1991).
111. B. Koiller, H. Ji, et M. Robbins, *Phys. Rev. B* **46**, 5258 (1992).
112. H. Ji et M. Robbins, *Phys. Rev. B* **46**, 14519 (1992).
113. B. Koiller et M. Robbins, *Phys. Rev. B* **62**, 5771 (2000).
114. L. Roters, S. Lubeck, et K. D. Usadel, *Phys. Rev. E* **63**, 026113/1 (2001).
115. A. Prevost, E. Rolley, et C. Guthmann, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 348 (1999).
116. M. P. Lilly, P. T. Finley, et R. B. Hallock, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4186 (1993).
117. K. A. Dahmen, J. P. Sethna, M. C. Kuntz, et O. Perkovic, *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230**, 1287 (2001).
118. D. Dhar, P. Shukla, et J. Sethna, *J. Phys. A : Math. Gen.* **30**, 5259 (1997).

- 
119. S. Sabhapandit, P. Shukla, et D. Dhar, *J. Stat. Phys.* **98**, 103 (2000).
  120. E. Vives, J. Goicoechea, J. Ortin, et A. Planes, *Phys. Rev. E* **52** (1995).
  121. C. Frontera et E. Vives, *Phys. Rev. E* **62**, 7470 (2000).
  122. F. J. Perez-Reche et E. Vives, *Phys. Rev. B* **67**, 134421 (2003).
  123. F. Pérez-Reche et E. Vives, *Phys. Rev. B* **70**, 214422 (2004).
  124. M. J. Alava, V. Basso, F. Colaioni, L. Dante, G. Durin, A. Magni, et S. Zapperi, *Phys. Rev. B* **71**, 64423 (2005).
  125. E. Vives, M. Rosinberg, et G. Tarjus, *Phys. Rev. B* **71**, 134424 (2005).
  126. P. Le Doussal, K. J. Wiese, et P. Chauve, *Phys. Rev. B* **66**, 174201 (2002).
  127. D. S. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1486 (1983).
  128. T. Nattermann, S. Stepanow, L.-H. Tang, et H. Leschhorn, *J. Phys. II* **2**, 1483 (1992).
  129. O. Narayan et D. S. Fisher, *Phys. Rev. B* **48**, 7030 (1993).
  130. P. Le Doussal et K. J. Wiese, *Phys. Rev. E* **67**, 16121 (2003).
  131. A. Rosso, A. Hartmann, et W. Krauth, *Phys. Rev. E* **67**, 21602 (2003).
  132. L. Roters, A. Hucht, S. Lubeck, U. Nowak, et K. Usadel, *Phys. Rev. E* **60**, 5202 (1999).
  133. L. Roters, S. Lubeck, et K. Usadel, *Phys. Rev. E* **66**, 69901 (2002).
  134. E. Pitard, M. L. Rosinberg, G. Stell, et G. Tarjus, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4361 (1995).
  135. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361 (1918).
  136. S. Brunauer, P. Emmett, et E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
  137. T. Hill, *Introduction to Statistical Thermodynamics* (Addison-Welsey, Cambridge (Mass.), 1960).
  138. M. J. De Oliveira et R. B. Griffiths, *Surf. Sci.* **71**, 687 (1978).
  139. C. Ebner, *Phys. Rev. A* **22**, 2776 (1980).
  140. D. Nicolaidis et R. Evans, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 778 (1989).
  141. R. Salazar et L. D. Gelb, *Mol. Phys.* **102**, 1015 (2004).
  142. E. Kierlik, M. Rosinberg, G. Tarjus, et E. Pitard, *Mol. Phys.* **95**, 341 (1998).
  143. R. B. Stinchcombe, dans *Phase transitions and critical phenomena*, ed. C. Domb et M. S. Green, p. 151, Academic, London, 1983.
  144. J. Machta, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 169 (1991).
  145. R. Mulet, A. Pagnani, et G. Parisi, *Phys. Rev. B* **63**, 184438/1 (2001).
  146. D. J. Thouless, P. W. Anderson, et R. G. Palmer, *Philos. Mag.* **35**, 593 (1977).
  147. C. S. O. Yokoi, M. D. Coutinho-Filho, et S. R. Salinas, *Phys. Rev. B* **24**, 4047 (1981).
  148. D. Ling, D. Bowman, et K. Levin, *Phys. Rev. B* **28**, 262 (1983).
  149. C. Soukoulis, K. Levin, et G. Grest, *Phys. Rev. B* **28**, 1495 (1983).
  150. H. Yoshizawa et D. P. Belanger, *Phys. Rev. B* **30**, 5520 (1984).
  151. E. P. Raposo et M. D. Coutinho-Filho, *Phys. Rev. B* **57**, 3495 (1998).

152. H.-J. Woo et P. A. Monson, *Phys. Rev. E* **67**, 41207 (2003).
153. C. Ro, G. Grest, C. Soukoulis, et K. Levin, *Phys. Rev. B* **31**, 1682 (1985).
154. V. Jaccarino, A. R. King, et D. P. Belanger, *J. Appl. Phys.* **57**, 3291 (1985).
155. G. L. Aranovich et M. D. Donohue, *Phys. Rev. E* **60**, 5552 (1999).
156. A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, et A. Vishnyakov, *Phys. Rev. E* **65**, 031505/1 (2002).
157. J. Cardy, *Scaling and Renormalization in Statistical Physics*, Cambridge Lecture Notes in Physics Vol. 5 (Cambridge University Press, Cambridge, 1996).
158. D. Lancaster, E. Marinari, et G. Parisi, *J. Phys. A : Math. Gen.* **28**, 3959 (1995).
159. C. De Dominicis et A. P. Young, *J. Phys. A : Math. Gen.* **16**, 2063 (1983).
160. F. J. Perez-Reche, E. Vives, L. Manosa, et A. Planes, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 195701/1 (2001).
161. D. H. Everett, dans *The Solid Gas Interface*, ed. E. A. Flood No. 2, p. 1055, Academic, New York, 1982.
162. G. Grinstein et J. F. Fernandez, *Phys. Rev. B* **29**, 6389 (1984).
163. Y. B. Melnichenko, G. D. Wignall, D. R. Cole, et H. Frielinghaus, *Phys. Rev. E* **69**, 57102 (2004).
164. F. Restagno, L. Bocquet, et T. Biben, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2433 (2000).
165. U. Wolff, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 361 (1989).
166. K. Kawasaki, dans *Phase transitions and critical phenomena*, ed. C. Domb et M. S. Green No. 2, p. 443, Academic, New York, 1972.
167. L. Sarkisov et P. Monson, *Langmuir* **16**, 9857 (2000).
168. A. J. Bray et M. A. Moore, *J. Phys. C, Solid State Phys.* **12** (1979).
169. J. Fricke, ed., *Aerogels* (Springer, Berlin, 1986).
170. Proc. of the 7th international symposium on aerogels, ed. D. R. Rolison, *J. Non-Cryst. Solids*, **350** (2004).
171. L. W. Hrubesh, T. M. Tillotson, et J. F. Poco, dans *Better Ceramics through Chemistry*, ed. C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, et B. J. Zelinski, , MRS Symposia Proceedings No. 180, p. 315, Materials Research Society, Pittsburgh, 1990.
172. G. C. Ruben, L. W. Hrubesh, et T. M. Tillotson, *J. Non-Cryst. Solids* **186**, 209 (1995).
173. R. Vacher, T. Woignier, J. Pelous, et E. Courtens, *Phys. Rev. B* **37**, 6500 (1988).
174. D. W. Schaefer et K. D. Keefer, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2199 (1986).
175. M. Chan, N. Mulders, et J. Reppy, *Phys. Today* **49**, 30 (1996).
176. L. Hrubesh, *J. Non-Cryst. Solids* **225**, 335 (1998).
177. P. Tsou, *J. Non-Cryst. Solids* **186**, 415 (1995).
178. A. Falicov et A. N. Berker, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 426 (1995).
179. K. Moon et S. M. Girvin, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1328 (1995).
180. G. W. Scherer, *Adv. Coll. Int. Sci.* **76-77**, 321 (1998).
181. J. Shen et P. A. Monson, *Mol. Phys.* **100**, 2031 (2002).

- 
182. P. Meakin, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1119 (1983).
  183. M. Kolb, R. Botet, et R. Jullien, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1123 (1983).
  184. A. Hasmy et R. Jullien, *J. Non-Cryst. Solids* **186**, 342 (1995).
  185. M. D. Haw, W. C. K. Poon, et P. N. Pusey, *Phys. Rev. E* **56**, 1918 (1997).
  186. A. Hasmy, M. Foret, J. Pelous, et R. Jullien, *Phys. Rev. B* **48**, 9345 (1993).
  187. A. Hasmy, E. Anglaret, M. Foret, J. Pelous, et R. Jullien, *Phys. Rev. B* **50**, 6006 (1994).
  188. R. C. Vasquez, V. R. Paredes, A. Hasmy, et R. Jullien, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 170602/1 (2003).
  189. P. Meakin, *J. Coll. Interf. Sci.* **102**, 491 (1984).
  190. M. Lach-hab, A. E. Gonzalez, et E. Blaisten-Barojas, *Phys. Rev. E* **57**, 4520 (1998).
  191. J. V. Porto et J. M. Parpia, *Phys. Rev. B* **59**, 14583 (1999).
  192. V. Basso et A. Magni, *Physica B* **343**, 275 (2004).
  193. A. Barrat, J. Kurchan, V. Loreto, et M. Sellitto, *Phys. Rev. E* **63**, 051301/1 (2001).
  194. P. Shukla, *Physica A* **233**, 235 (1996).
  195. P. Shukla, *Phys. Rev. E* **62**, 4725 (2000).
  196. P. Shukla, *Phys. Rev. E* **63**, 027102/1 (2001).
  197. D. Dean, *Eur. Phys. J. B* **15**, 493 (2000).
  198. A. Lefevre et D. Dean, *Eur. Phys. J. B* **21**, 121 (2001).
  199. J. Berg et M. Sellitto, *Phys. Rev. E* **65**, 016115/1 (2002).
  200. A. Pagnani, G. Parisi, et M. Ratieville, *Phys. Rev. E* **67**, 26116 (2003).



# Résumé

L'objectif de cette thèse est la compréhension théorique des phénomènes d'adsorption dans les aérogels de silice. En dépit de leur très haute porosité, les aérogels modifient profondément les propriétés du fluide adsorbé. Le caractère hors d'équilibre du système se traduit par la présence d'hystérésis dans les isothermes d'adsorption. Plusieurs groupes expérimentaux ont mis en évidence l'influence remarquable de la température et de la porosité sur la morphologie des boucles d'hystérésis. Ni l'approche traditionnelle des phénomènes de condensation capillaire dans les solides mésoporeux ni les propriétés d'équilibre du modèle d'Ising en champ aléatoire (RFIM) ne permettent d'expliquer ces observations.

Notre modélisation prend pleinement en compte le caractère désordonné et hors d'équilibre du système fluide-aérogel. Le fluide est représenté par un gaz sur réseau et l'aérogel est décrit de manière réaliste à l'aide d'un algorithme d'agrégation de « clusters » limitée par diffusion (DLCA). Le caractère « coarse-grained » de notre description permet d'étudier les phénomènes collectifs se produisant à une échelle supérieure à celle des cavités de l'aérogel. Le modèle est traité dans le cadre d'une théorie de champ moyen local, qui définit un paysage de grand potentiel. On peut négliger les processus activés, comme le suggèrent les expériences, et le système-modèle évolue dès lors dans ce paysage selon une dynamique de température nulle, ne changeant de configuration que lorsqu'un paramètre extérieur (potentiel chimique) est modifié.

Cette modélisation nous permet d'élucider la nature des phénomènes d'adsorption. Le désordre imposé par l'aérogel induit, pour une température assez basse, un paysage de grand potentiel complexe, caractérisé par un grand nombre d'états métastables. Le système y évolue par une succession d'avalanches, qui sont des événements irréversibles de condensation (ou d'évaporation) en général microscopiques. Cette dynamique d'avalanche dans un paysage complexe est à l'origine de l'hystérésis. La forme des boucles d'hystérésis dépend du mécanisme à l'œuvre, mécanismes qui diffèrent à l'adsorption et à la désorption, et changent avec la porosité et la température. On observe en particulier des transitions de phase hors d'équilibre identiques à celles qui existent dans le RFIM à température nulle. A l'adsorption, l'isotherme est soit discontinue soit continue selon qu'il existe une avalanche de taille macroscopique ou des avalanches seulement microscopiques ; ces deux régimes sont séparées par une ligne critique correspondant à la transition d'avalanche. À la désorption, trois mécanismes distincts sont mis en évidence : le premier est la cavitation, les deux autres sont des transitions qui mettent en jeu l'interface entre le fluide adsorbé et le réservoir de gaz : transition de percolation d'invasion et transition de dépiégeage. Nous montrons que de manière générale, il est difficile d'établir un lien direct entre la structure de l'aérogel et les caractéristiques des isothermes.

Dans la dernière partie de ce travail, nous étudions le rapport entre métastabilité et hystérésis en considérant le cas du RFIM sur réseau de Bethe à température nulle. Par des calculs analytiques, nous établissons un lien entre la boucle d'hystérésis et la répartition des états métastables dans le plan champ magnétique-aimantation.

**Mots-clés:** adsorption, aérogel, RFIM, hystérésis, avalanche, transition hors d'équilibre.

## Abstract

This work aims at the theoretical understanding of adsorption phenomena in silica aerogels. In spite of their very high porosity, the aerogels dramatically affect the properties of the adsorbed fluid. The out-of-equilibrium character of the system manifests itself in the hysteresis behaviour of the adsorption isotherms. Several experimental groups have shown the remarkable influence of porosity and temperature on the shape of the hysteresis loop. Neither the traditional approach to capillary condensation in disordered mesoporous solids nor the equilibrium properties of the random field Ising model (RFIM) can rationalize these results.

Our modeling fully takes into account the disordered and out-of-equilibrium character of the fluid-aerogel system. The fluid is described by a lattice gas and the aerogel structure is generated by a diffusion-limited cluster-cluster aggregation algorithm (DLCA). The coarse-grained character of our description enables the study of collective phenomena occurring on length scales beyond the cavities of the aerogel. The model is treated within a local mean-field theory, which defines a grand potential landscape. As suggested by experiments, activated processes are negligible, and the system evolves in the landscape according to a zero temperature dynamics, changing only when an external parameter (chemical potential) is varied.

This modeling gives insight into the nature of adsorption phenomena. At low enough temperature, the disorder due to the aerogel induces a complex grand potential landscape, with a large number of metastable states. The system evolves in this landscape by a series of avalanches, which are irreversible, usually microscopic, condensation or evaporation events. This avalanche dynamics in a complex landscape is at the origin of hysteresis. The shape of the hysteresis loop depends on the mechanism at work ; these mechanisms are different on adsorption and desorption and change with temperature and porosity. In particular, we find out-of-equilibrium phase transitions similar to those observed in the RFIM at zero temperature. On adsorption, the isotherm is either continuous, if all avalanches are microscopic, or discontinuous, if there is a macroscopic avalanche ; those two regimes are separated by a critical line corresponding to the « avalanche transition ». Desorption can occur through three distinct mechanisms : the first one is cavitation, the other are phase transitions involving the interface between the adsorbed fluid and the gaz reservoir : invasion percolation and depinning transition. We find that it is most often difficult to relate the characteristics of the isotherms to the structure of the aerogel.

In the final part of this work, we study the link between metastability and hysteresis, taking the exemple of the RFIM on a Bethe lattice at zero temperature. Using analytical computation, we show how the hysteresis loop relates to the distribution of metastable states in the magnetization-magnetic field plane.

**Keywords:** adsorption, aerogel, RFIM, hysteresis, avalanche, out-of-equilibrium transition.



