



HAL
open science

Etude optique de la transition liquide-gaz de l'hélium confiné dans les aérogels de silice.

Thierry Lambert

► **To cite this version:**

Thierry Lambert. Etude optique de la transition liquide-gaz de l'hélium confiné dans les aérogels de silice.. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2004. Français. NNT: . tel-00206043

HAL Id: tel-00206043

<https://theses.hal.science/tel-00206043>

Submitted on 16 Jan 2008

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

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

THESE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier
Grenoble I

Discipline : Physique

présentée et soutenue publiquement

par :

LAMBERT Thierry

le 17 Décembre 2004

Etude optique de la transition liquide-gaz de l'hélium confiné
dans les aérogels de silice.

Composition du jury :

LEVITZ Pierre (Rapporteur)

ROLLEY Etienne (Rapporteur)

PHALIPPOU Jean (Examineur)

PUECH Laurent (Directeur de thèse)

ROSINBERG Martin-Luc (Examineur)

WOLF Pierre-Etienne (Co-Directeur de Thèse)

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

Table des matières

1	Introduction	1
2	L'Hélium dans les aérogels : le contexte initial	3
2.1	L'hélium	3
2.2	Etudes antérieures de l'hélium confiné dans les aérogels	6
2.2.1	Les aérogels de silice	6
2.2.2	Séparation de phase de l'hélium confiné dans les aérogels	8
2.3	Condensation capillaire dans les milieux poreux	15
2.3.1	Manifestation expérimentale et questions	15
2.3.2	Le pore unique	17
2.3.3	Effets collectifs du réseau de pores	21
2.3.4	L'hystérésis comme conséquence du désordre	25
2.3.5	Comportement critique	27
2.4	Le cas des aérogels	28
2.4.1	l'approche 'capillaire' de Sherer	29
2.4.2	Comportement à la désorption	30
2.4.3	Comportement critique	31
2.4.4	Application aux aérogels de l'approche du groupe de Jussieu	34
2.5	Les motivations de ce travail de thèse	37
3	Dispositif expérimental	39
3.1	Le Cryostat Optique	39
3.1.1	Ecrans optiques	39
3.1.2	Hublots filtrants	41
3.2	Partie froide	44
3.2.1	Canne porte-échantillon	44
3.2.2	Mode de refroidissement	44
3.2.3	Thermométrie	47
3.3	Cellule optique	48

3.3.1	Géométries et assemblage	48
3.4	Méthodologie de l'isotherme d'adsorption	49
3.4.1	Minimisation du volume "mort" des capillaires	53
3.4.2	Pertes de charge	57
3.5	Dispositifs hors cryostat (m_{Tot} et V_{Ext})	59
3.5.1	Régulation des volumes "chauds"	59
3.5.2	Calibration et stabilité du débitmètre	62
4	Résultats sur l'aérogel "basique" B100	67
4.1	Introduction : description expérimentale	67
4.1.1	l'échantillon "B100"	67
4.1.2	Le dispositif optique	68
4.1.3	Les débits d'hélium	69
4.2	Etude détaillée : Exemple d'un cycle à 4.47 K	71
4.2.1	Isothermes d'adsorption-désorption	71
4.2.2	Observations optiques	74
4.2.3	Influence de la vitesse de cyclage	77
4.3	Résultats pour les autres températures.	81
4.3.1	Allure générale des isothermes : densité du liquide confiné	81
4.3.2	Comportement au voisinage de la condensation : hystérésis et position des 'paliers'	82
4.3.3	Observations optiques : évolution de la morphologie	84
4.4	Analyse quantitative des signaux optiques	88
4.4.1	Signal lors de l'adsorption	88
4.4.2	Evaluation de la taille des domaines à partir de l'intensité diffusée	90
4.4.3	Comparaison à l'anisotropie de la diffusion	94
4.5	Bilan et analyse	98
4.5.1	Récapitulatif des résultats	98
4.5.2	Analyse	99
5	Etude d'une structure différente avec le "N102"	105
5.1	Amélioration du dispositif expérimental	105
5.1.1	Préparation de l'échantillon	105
5.1.2	Détermination de la densité de l'hélium confiné	107
5.1.3	Dispositif optique	107
5.2	Les isothermes	108
5.2.1	Détermination de la densité de l'hélium liquide confiné	108
5.2.2	Cycles d'hystérésis	110

5.3	Analyse optique	112
5.3.1	Spécificité du N102, diffusion multiple	112
5.3.2	Isothermes d'adsorption/désorption à 4.47 K	114
5.3.3	Résultats aux autres températures	120
5.3.4	Analyse quantitative des signaux optiques	121
5.3.5	Régime de condensation : estimation de la taille des domaines	122
5.4	Bilan	125
6	Appendice : Calibration du système optique et propriétés optiques des aérogels secs	127
6.1	Détermination de l'intensité diffusée	127
6.2	Libre parcours moyen des aérogels B100 et N102 : problème de la diffusion multiple	129
6.3	Relation entre le libre parcours moyen des aérogels B100 et N102 et leur structure	132
7	Conclusion	135

Chapitre 1

Introduction

Cette thèse s'inscrit dans une thématique plus générale qui vise à étudier l'influence d'un désordre gelé sur les transitions de phase, thématique vaste qui ne se limite pas aux seuls fluides. Le désordre est une structure rigide qui favorise une phase en particulier. Ainsi des impuretés magnétiques figées dans une matrice favorisent une direction particulière des spins. En ce qui concerne les fluides, ou les mélanges de fluides, la structure désordonnée favorise une phase. La présente thèse se propose d'étudier la transition liquide-gaz de l'hélium confiné dans les aérogels de silice.

Les aérogels de silice sont des structures extrêmement poreuses dont la porosité peut dépasser 99%, et dont la distribution de silice est connue pour être fractale.

Des études sur la transition superfluide de l'hélium dans ces structures ont montré une augmentation significative de l'exposant critique ζ associé à la densité superfluide. Ce phénomène est d'autant plus surprenant qu'aucune modification n'a été rapportée dans des matériaux poreux plus classiques. Ces derniers sont pourtant plus denses, et donc plus susceptibles d'exercer une influence sur la transition superfluide. En outre, les conditions de la synthèse des aérogels, c'est à dire leur microstructure, influe sur le décalage de l'exposant ζ . En ce qui concerne la transition liquide-gaz de l'hélium, une équipe américaine a identifié un véritable plateau de pression lors de la condensation de l'hélium dans l'aérogel en deçà de la pression de vapeur saturante. Ce plateau a été assimilé à une véritable transition de phase de l'hélium dans les aérogels. La courbe de coexistence de l'hélium confiné déduite est fortement différente de celle du bulk. Elle est inscrite dans cette dernière et aussi beaucoup plus étroite. Toutefois, l'exposant β de cette transition ne semble pas significativement altéré. D'autres études, incluant celles de notre équipe, n'ont pas mené aux mêmes conclusions. Les mesures effectuées par C.Gabay pendant sa thèse portaient plus à penser que le comportement de l'hélium confiné dans les aérogels ne relevait pas d'une transition de phase exotique, mais plutôt d'un phénomène connu sous le nom de "condensation capillaire". Ce phénomène, couramment rencontré dans les poreux classiques, a

fait, et fait encore, l'objet de nombreuses recherches tant théoriques qu'expérimentales. Ces études antérieures, ainsi que les différentes interprétations proposées, seront décrites dans le chapitre 1.

Afin de discriminer entre les différents processus proposés en ce qui concerne la transition liquide-gaz de l'hélium confiné dans les aérogels de silice, nous avons entrepris d'utiliser l'optique. L'intérêt de l'hélium est d'être un système modèle, aux transitions de phases extrêmement bien décrites. De plus, sa faible tension de surface pour des températures supérieures à 4 K, comparé à celle d'autres fluides usuels (Xénon, Azote...) évite une déformation trop importante du gel hôte. Mais surtout, son faible indice optique ($n_{He} \approx 1.028$ à 2.17 K) en fait un très bon candidat pour effectuer une étude optique. L'hélium, de ce point de vue, est un fluide plus adapté aux études optiques que d'autres fluides. Par exemple, des mesures d'adsorption/désorption de l'hexane dans le vycor (matériau poreux transparent) ont mis en évidence, de forts effets de diffusion de la lumière qui rendaient l'échantillon opaque. Le but de cette thèse était donc de coupler des mesures thermodynamiques et optiques pour étudier l'adsorption et la désorption de l'hélium dans les aérogels.

Dans un premier temps, j'ai réalisé un cryostat optique permettant de travailler dans de bonnes conditions tant optiques que cryogéniques entre 1 K et 10 K. La conception et la présentation de ce matériel nouveau dans notre laboratoire sont présentés dans le chapitre 2.

Puis, les premières expériences ont été réalisées sur un échantillon d'aérogel de porosité égale à 95% (5% du volume de l'échantillon seulement est occupé par de la matière) et synthétisé sous pH basique. Les résultats thermodynamiques et optiques observés sur cet échantillon sont présentés et développés dans le chapitre 3. Ces résultats seront discutés et comparés avec les différents scénarii proposés, passés et contemporains.

Afin de voir l'influence de la microstructure du gel sur la transition liquide-gaz, nous avons mené des mesures sur un second échantillon de porosité égale mais de synthèse différente. Des changements notables par rapport au premier échantillon ont été observés, et sont présentés dans le chapitre 4.

Dans le chapitre 5, nous présentons la calibration de notre dispositif optique, ainsi que les propriétés optiques des aérogels nus.

Enfin, dans la conclusion, nous récapitulerons nos résultats, et exposerons les perspectives nouvelles apportées par ce travail.

Chapitre 2

L'Hélium dans les aérogels : le contexte initial

2.1 L'hélium

L'hélium 4 est l'élément chimique de prédilection utilisé en cryogénie, parce qu'il reste liquide jusqu'au zéro absolu. Comme le montre la figure 2.1, l'hélium est en effet le seul élément à ne pas posséder de point triple. La courbe de vapeur saturante atteint le zéro absolu, et la solidification n'est obtenue qu'en appliquant une pression d'au moins 24 bar. Ce caractère unique du diagramme de phases (P,T) de l'hélium 4 est encore renforcé par l'existence d'une seconde transition particulière, la transition superfluide.

La figure 2.2 montre le diagramme (ρ, P) de la transition liquide-gaz. Trois isothermes y sont représentées, ainsi que la courbe de séparation de phase. Parcourons une isotherme de température T inférieure à la température critique T_c . Lorsqu'on augmente la densité de l'hélium gazeux dans une cellule maintenue à T , la pression augmente jusqu'à ce que le gaz atteigne sa densité de saturation $(\rho_{gaz}(T))$, à la pression de vapeur saturante $P_{sat}(T)$. Une première goutte de liquide apparaît alors, de densité $\rho_{liq}(T)$. En continuant à remplir la cellule, on augmente le volume de phase liquide, au détriment de celui de la vapeur. Tant que la cellule n'est pas complètement remplie de liquide, $\rho_{gaz}(T)$ et $\rho_{liq}(T)$ ne changent pas, et la pression reste constante et égale à $P_{sat}(T)$. Une fois la cellule remplie, on comprime le liquide et la pression recommence à augmenter. Cette expérience, répétée à diverses températures, permet de mesurer les quantités $\rho_{gaz}(T)$, $\rho_{liq}(T)$ et $P_{sat}(T)$. On peut ainsi tracer la courbe dite de séparation de phase. Cette séparation de phase n'a lieu que lorsque la température est inférieure à la température critique. Au dessus de cette dernière, l'hélium reste homogène. En dessous, l'hélium se sépare en deux phases de densité $\rho_{gaz}(T)$ et $\rho_{liq}(T)$ (pour une densité moyenne comprise entre ces deux valeurs). A mesure que la température est augmentée et se rapproche de la température critique, la différence $\Delta\rho = \rho_{gaz}(T) - \rho_{liq}(T)$ diminue jusqu'à s'annuler lorsque $T = T_c$. Cette quantité, non nulle en-dessous de la température critique et nulle en-dessus, est le paramètre

d'ordre du système. La transition liquide-gaz est une transition de phase qui appartient à la classe d'universalité 3D-Ising, correspondant à des système volumiques ayant un paramètre d'ordre scalaire. Au voisinage du point critique, ce paramètre s'annule suivant une loi de puissance :

$$\frac{|\rho_{liq} - \rho_{gaz}|}{\rho_c} = B \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^\beta \quad (2.1)$$

Le paramètre β est l'exposant critique associé à la densité de l'hélium. Cet exposant est le même pour la transition liquide-gaz des autres éléments, ce qui résulte du caractère universel de cette transition. La figure 2.3, réalisée en 1945 par Guggenheim, représente la courbe de coexistence dans des unités de densité et de températures normalisées par rapport aux températures critiques et aux densités critiques de chacun des huit éléments étudiés. La courbe ajustée sur les résultats expérimentaux (symboles) est $\Delta\rho = (-\epsilon)^\beta$. L'ajustement d'alors avait été fait avec $\beta = \frac{1}{3}$. La superposition de tous les points expérimentaux illustre bien le caractère universel de la transition liquide-gaz.

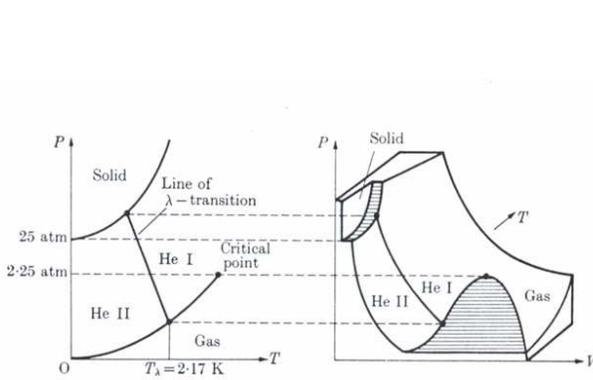


Fig. 2.1: Diagrammes (P,T) et (P,V,T) de l'hélium 4. Diagramme de Huang (1963) tiré de [1].

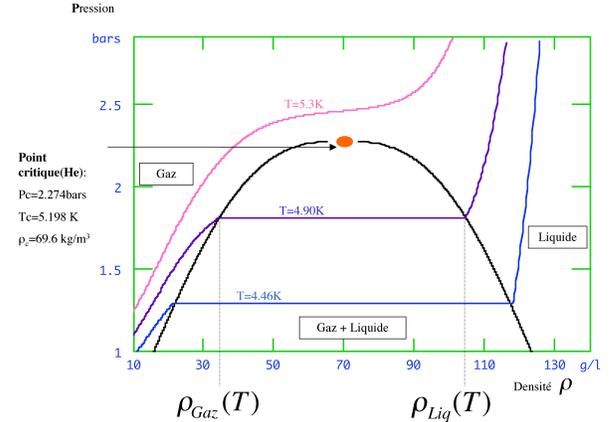


Fig. 2.2: Diagramme (ρ,P) de l'hélium 4 au voisinage du point critique liquide-gaz. Trois isothermes et la courbe de séparation de phase de l'hélium sont représentées.

La transition liquide-gaz possède d'autres exposants critiques associés à d'autres grandeurs physiques. Citons en particulier l'exposant γ associé à la compressibilité $K_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T$

$$\frac{K_T}{K_I} = C \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\gamma} \text{ pour } (T < T_c)$$

, où K_I est la compressibilité d'un gaz parfait à la température critique $K_I = (\rho k_B T_c)^{-1}$.

La transition liquide-gaz appartient à la même classe d'universalité que la transition paramagnétique-ferromagnétique pour les matériaux magnétiques de type Ising. Dans

ce dernier cas, le paramètre d'ordre scalaire est l'aimantation volumique. Les exposants critiques à la transition liquide-gaz sont identiques à ceux de la transition paramagnétique-ferromagnétique, lorsqu'on remplace le volume V par $-M$, l'aimantation du matériau, et la pression P par le champ magnétique extérieur. La figure 2.5 illustre cette analogie.

Bien que notre travail concerne la transition liquide-gaz, nous évoquerons également la transition superfluide, à laquelle est attaché un autre exposant, ζ , associé à la densité superfluide. A saturation, lorsque l'hélium est refroidi en dessous de $T_\lambda = 2.17$ K, le liquide se scinde en deux composantes : une composante dite 'normale', de densité ρ_n , et une composante 'superfluide', de densité ρ_s . La densité de la partie superfluide s'annule à T_λ comme $\rho_s = \rho_{s0}t^\zeta$, où t est la température réduite, $t = 1 - \frac{T}{T_\lambda}$. $\zeta \approx 0.67$ n'est pas égal à β , car le paramètre d'ordre de la transition superfluide est complexe et non scalaire. Le comportement de l'hélium libre, l'hélium 'bulk', a été abondamment étudié expérimentalement au voisinage de ses diverses transitions de phase, en particulier de la transition superfluide. La précision de ces mesures ont fait de l'hélium un des systèmes critiques les mieux connus. Dès 1965, la résolution sur la température réduite t était de 10^{-6} au voisinage du point λ (figure 2.4), pour atteindre aujourd'hui 10^{-9}

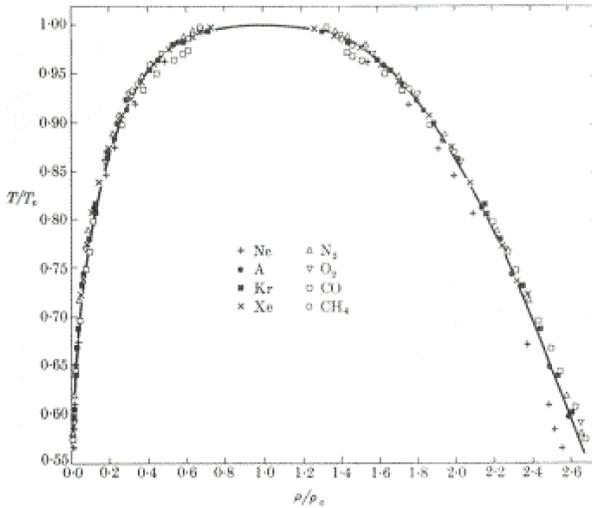


Fig. 2.3: Diagramme $(\frac{\rho}{\rho_c}, \frac{T}{T_c})$ de divers éléments au voisinage du point critique liquide-gaz (Guggenheim, 1945).

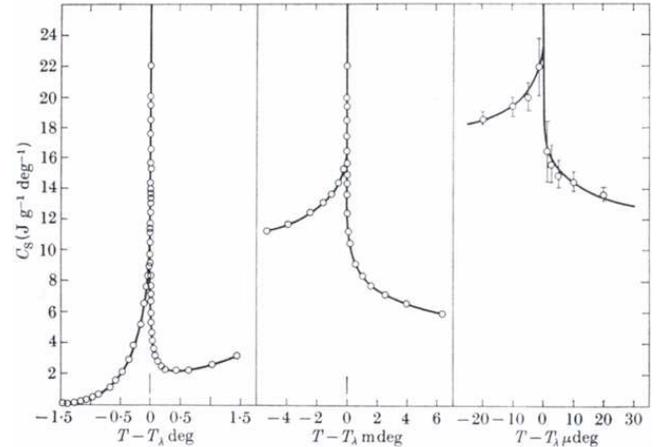


Fig. 2.4: Mesures de chaleur spécifique effectuées par Buckingham and Fairbank (1965) tiré de [1]. C'est à la forme de ces courbes que la transition superfluide doit d'être appelée 'transition λ '. On notera les différents ordres de grandeurs de l'échelle de température.

Globalement, les phénomènes critiques sont bien compris dans les systèmes purs tels que les fluides, les mélanges binaires de fluides, les systèmes magnétiques ou bien les superfluides. En revanche, l'effet d'un désordre figé (ou gelé) sur les phénomènes critiques est un sujet en pleine activité. L'introduction dans un matériau magnétique d'un désordre gelé d'impuretés, qui favorisent une des deux orientations magnétiques lorsque ($T < T_c$),

a fait et fait toujours l'objet d'investigations tant théoriques qu'expérimentales. Du fait de l'universalité, ce problème est en principe équivalent à celui d'un fluide confiné dans un milieu poreux, qui favorise l'une des deux phases.

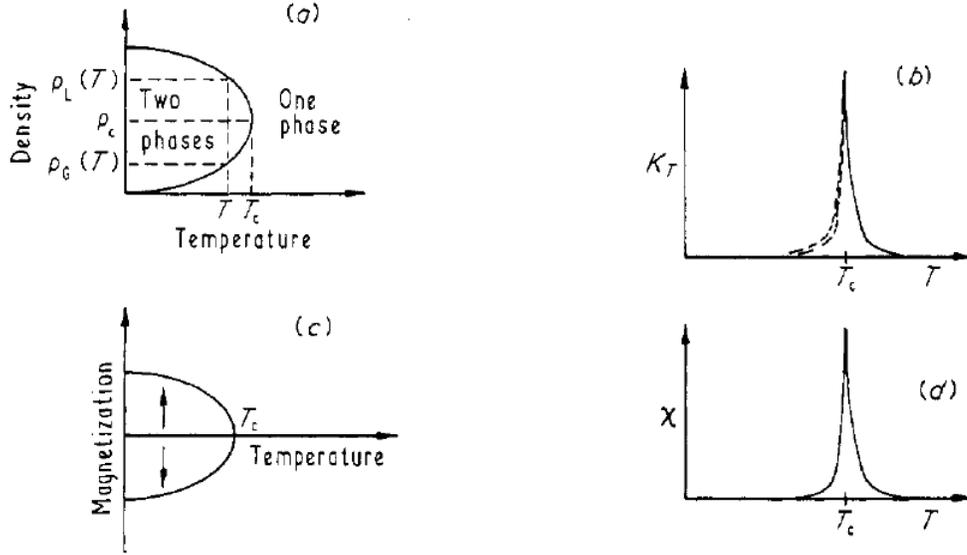


Fig. 2.5: Comportements de systèmes en fonction de la température : (a) courbe de coexistence liquide-gaz, (b) Compressibilité isotherme d'un fluide, (c) Aimantation spontanée dans un ferromagnétique, (d) Susceptibilité magnétique dans un ferromagnétique

Cette analogie conduit à espérer mieux comprendre le rôle du désordre dans les transitions de phase, en étudiant les phénomènes critiques de l'hélium lorsqu'il est confiné dans des matériaux poreux. Parmi ces matériaux, les aérogels de silice, que je décrirai ultérieurement, ont ouvert un champ d'expérimentation toujours vivace. Dans la suite de ce chapitre, je décrirai succinctement les résultats antérieurs au début de cette thèse concernant les comportements de l'hélium confiné dans des aérogels de silice.

2.2 Etudes antérieures de l'hélium confiné dans les aérogels

2.2.1 Les aérogels de silice

Les aérogels de silice sont des verres extrêmement poreux. Leur porosité peut varier de 84% à 99.5%. Ils sont préparés par un procédé dit 'sol-gel'. Dans un solvant composé d'eau et de méthanol, est dilué du tétraméthoxylane ($Si - (O - CH_3)_4$). Dans le solvant, ce composé subit une hydrolyse et devient $Si - OH_4$, un composé instable qui va polymériser selon la réaction suivante :



La polymérisation donne alors naissance à un squelette dont la structure dépend des conditions de PH de la synthèse. Le processus couramment admis est celui dénommé D.L.A (Diffusion Limited Aggregation). A partir d'un départ de polymérisation, les précurseurs de silice vont se condenser de façon tentaculaire, donnant naissance à une structure auto-similaire à caractère fractal. Des expériences de diffusion de neutrons [2] aux faibles angles ont mesuré le facteur de structure de différents aérogels (figures 2.6 et 2.7) et mettent en évidence l'auto-similarité des structure obtenues. On observe sur ces mesures de diffusion

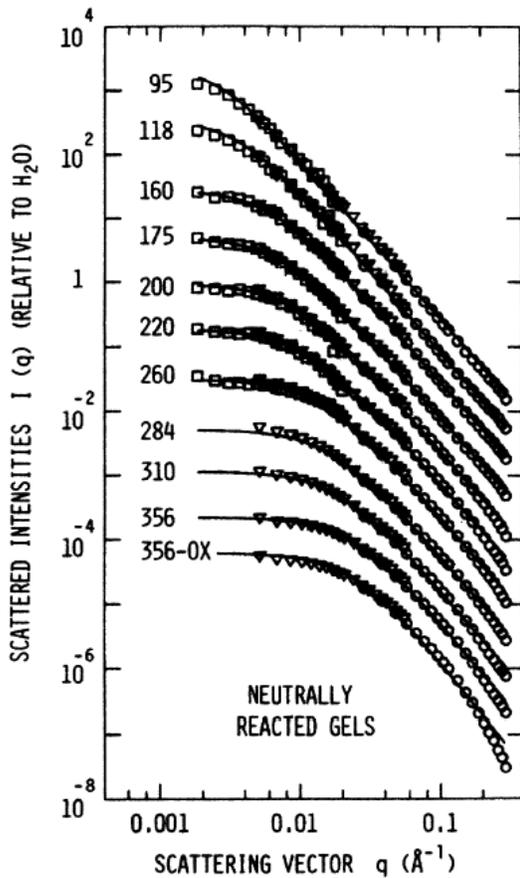


Fig. 2.6: S.A.N.S d'aérogels synthétisés sous PH neutre. D'après [2]

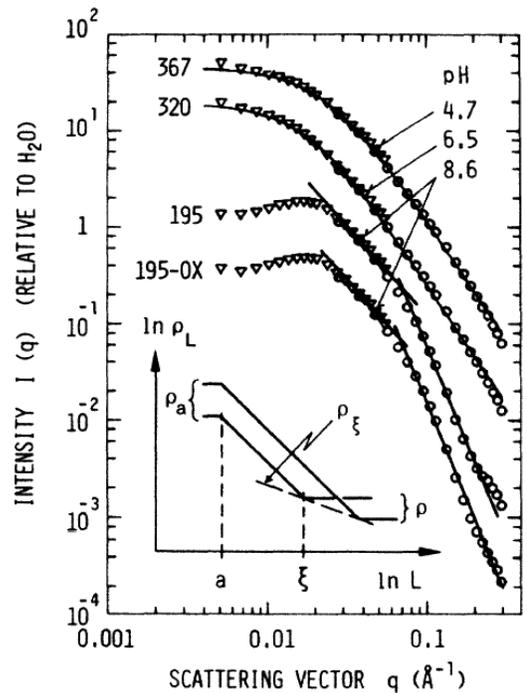


Fig. 2.7: S.A.N.S d'aérogels synthétisés sous PH basique et acide. D'après [2]

de neutrons trois régimes :

- Pour $\frac{1}{q}$ supérieur à la longueur de corrélation du gel ξ_G , le facteur de structure est proportionnel à la porosité. Le signal obtenu est constant.

- A l'inverse lorsque $\frac{1}{q}$ est petit devant la plus petite des composantes de la structure, le signal décroît en q^4 . Cette zone est appelée 'régime de Porod'.

- Entre ces deux extrêmes, l'obtention d'une zone rectiligne de pente $-d_f$ (Facteur de structure proportionnel à q^{d_f}), avec d_f non entier est la signature d'une structure fractale.

Pour obtenir le squelette de silice seul, il faut vider le solvant. Son évaporation directe conduit à obtenir un xérogel : la formation d'une interface liquide-gaz exerce des forces de tension de surface sur le squelette et en brise les parties les plus fragiles. Pour obtenir la structure initiale intégrale, il faut sécher précautionneusement le solvant de manière surcritique afin d'éviter la formation d'une quelconque interface. Dans cette thèse nous avons étudié deux échantillons ¹ de même porosité (95%, densité 100 et 102 g/l), mais synthétisés respectivement dans des conditions basiques (échantillon B100) ou neutres (échantillon N102).

2.2.2 Séparation de phase de l'hélium confiné dans les aérogels

En 1988, Chan et al. [3], ont étudié l'influence d'un désordre gelé sur le comportement critique de l'hélium superfluide. Ils ont mesuré la dépendance de la densité de l'hélium superfluide confiné dans trois verres poreux (le vycor, un xérogel et un aérogel²) en fonction de la température. La densité superfluide ρ_s était mesurée par l'intermédiaire d'un pendule de torsion. Les résultats obtenus sont reportés en figure 2.8. Ces courbes ont ensuite été ajustées avec une loi de puissance pour en déduire ζ , l'exposant critique associé à la densité superfluide. Les résultats de ces ajustements sont répertoriés dans le tableau 2.9 pour tous les échantillons que Chan et al. ont examinés. Si l'exposant ζ dans le cas de

System	Frequency (Hz)	T_c (K)	ζ	ρ_{s0} (10^{12} g/cm ³)	Range of $\xi(t) = \xi_0 t^{-\zeta}$ (nm)
Vycor (full pore)	237	1.952	0.67 ± 0.03	1.03	$25 \leq \xi(t) \leq 170$
Vycor (film) ^a	1200	0.076	0.63 ± 0.03	0.02	$85 \leq \xi(t) \leq 360$
Xerogel (full pore)	203	2.088	0.89 ± 0.02	7.48	$12 \leq \xi(t) \leq 1100$
Xerogel (N ₂ plated) ^b	203	2.047	0.91 ± 0.05	4.79	$20 \leq \xi(t) \leq 5600$
Xerogel (film) ^b	1130	1.031	0.84 ± 0.04	1.22	$33 \leq \xi(t) \leq 590$
Aerogel (full pore)	204	2.167	0.813 ± 0.009	40.7	$12 \leq \xi(t) \leq 300$
Bulk ⁴ He ^c	n.a.	2.172	0.674 ± 0.001	35.0	$8 \leq \xi(t) \leq 480$

Fig. 2.8: Tableau récapitulatif des résultats de Chan et Reppy [3].

l'hélium confiné dans le vycor reste inchangé par rapport à celui de l'hélium ordinaire, il en est tout autrement lorsque le milieu confinant est un xérogel ou bien surtout un aérogel. L'exposant critique associé à la densité superfluide est trouvé supérieur à l'exposant normal dans les deux cas. Ce comportement a été par la suite confirmé par d'autres groupes de recherche dont le nôtre [4]. Ce résultat remarquable a été interprété comme étant dû à

¹Synthétisés au LVM (Laboratoire des Verres de Montpellier) par Florence Despetis

²Ces matériaux seront décrits dans le paragraphe suivant

la structure particulière des gels de silice. Le désordre de ces structures poreuses induirait un changement de classe d'universalité de l'hélium confiné.

Ces premiers travaux ont motivé l'étude de la transition liquide-gaz de l'hélium dans les mêmes structures. Le but évident était de voir si on pouvait également y observer un changement de l'exposant critique β associé à la densité de l'hélium. En 1990, Wong et Chan ont réalisé dans ce but des mesures de de chaleur spécifique. A densité donnée, la variation de la chaleur spécifique avec la température (figure 2.10) présente une anomalie à une certaine température, que Wong et Chan ont interprété comme la signature d'une séparation de phase. La figure 2.11 montre que ces pics sont localisés sur une courbe en cloche dans le diagramme de coexistence de phase de l'hélium libre, située à l'intérieur de la courbe de coexistence liquide-gaz de l'hélium pur, et nettement plus étroite. Dans l'interprétation d'une véritable transition de phase entre une phase 'gazeuse' et une phase 'liquide' dans l'aérogel, la branche de gauche correspondrait à la densité de la phase 'gazeuse', et celle de droite à la densité de la phase 'liquide'. La phase 'gazeuse' aurait ainsi une densité plus importante que la phase correspondante de l'hélium libre, et la phase 'liquide' une densité inférieure à celle du liquide libre à la même température. Le second point est surprenant. La silice exerçant une attraction sur l'hélium, celui-ci devrait plutôt plus dense lorsqu'il est confiné dans l'aérogel.

Afin de confirmer cette coexistence de phases, Wong et Chan ont procédé à des isothermes d'adsorption. Les résultats de quatre de ces isothermes sont rapportés sur la figure 2.12. Ils identifient des paliers de pression constante compatibles avec leurs mesures de chaleur spécifique. Ceci a conforté leur thèse de l'existence d'une véritable séparation de phase au sein de l'aérogel. Ces plateaux disparaissent à une température inférieure à la température critique de l'hélium libre (5.1953 K). Les mesures de chaleur spécifique situent de fait la température critique de l'hélium confiné environ 30 mK sous T_C . Dans leur article, les auteurs ne mentionnent pas avoir observé de phénomène d'hystérésis entre le remplissage et la vidange de l'aérogel. La courbe de coexistence des deux phases identifiées (données de l'insert de la figure 2.12) est alors ajustée avec la loi de puissance suivante.

$$\frac{|\rho_{liq-aero} - \rho_{gaz-aero}|}{\rho_c} = B \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{\beta_{Aero}} \quad (2.3)$$

, où $\rho_{liq-aero}$ et $\rho_{gaz-aero}$ sont les densités de l'hélium repérées. Les résultats de cet ajustement donnent un exposant critique β_{Aero} associé à la densité de l'hélium confiné dans l'aérogel valant 0.28 ± 0.05 . La valeur de β pour l'hélium libre est de 0.355 [6]. Contrairement au cas de la transition superfluide, on ne peut donc affirmer que la structure de l'aérogel provoque un changement de classe d'universalité de l'hélium. Les incertitudes des mesures sur la densité de l'hélium dans l'aérogel empêchent de clairement l'établir.

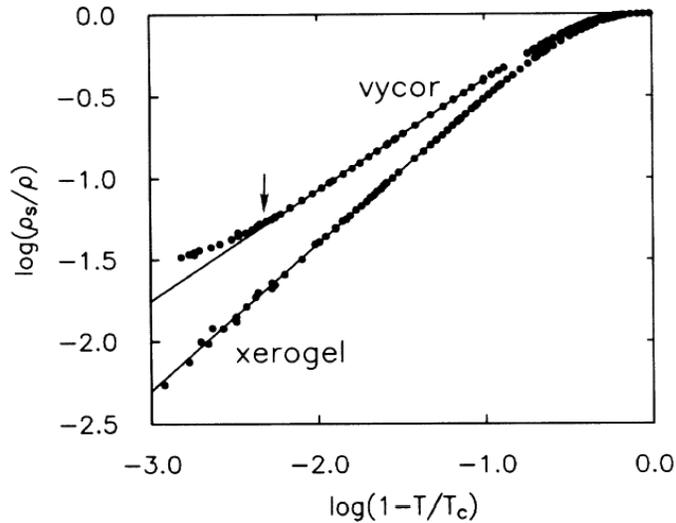


Fig. 2.9: Tracé log-log de la densité superfluide normalisée en fonction de la température réduite de l'hélium confiné dans du vycor et dans un aérogel. D'après [3].

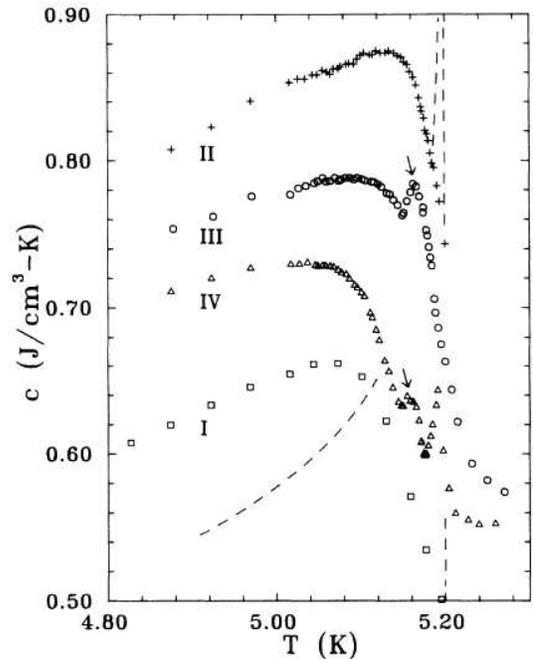


Fig. 2.10: Anomalies de chaleur spécifique mesurées par [5]. Les petites flèches indiquent l'anomalie de chaleur spécifique de l'hélium confiné tandis que la courbe en pointillés représente l'anomalie correspondante pour l'hélium libre.

Ceci a conduit notre groupe de recherche à pratiquer des isothermes d'adsorption avec un dispositif original permettant de mesurer de manière beaucoup plus précise la densité de l'hélium confiné dans les aérogels de silice dans le but de mieux déterminer cet exposant β_{Aero} . Pour déterminer la densité de l'hélium confiné dans l'aérogel, Wong et Chan utilisaient un volume gazeux calibré hors cryostat. La quantité d'hélium transféré ($\bar{\rho}$) dans la cellule était déduite du changement de pression dans ce volume, en négligeant la contribution des capillaires d'accès. Le volume mort (i.e. le volume de la cellule non occupé par l'aérogel) était estimé à 8% du volume total de la cellule à partir de la longueur du palier à $P_{sat}(T)$ des isothermes de la figure 2.12. De cette méthode soustractive, Wong et Chan extrayaient la densité ρ_{Aero} .

La méthode employée par C.Gabay pendant sa thèse [4] était radicalement différente. Il s'agissait de mesurer directement ρ_{Aero} et de s'affranchir des volumes morts. La détermination de ρ_{Aero} se déduisait de la mesure de la période d'oscillation³ d'un pendule pesant basse

³La période du pendule était mesurée par un dispositif optique montré sur la figure 2.13. Une fibre optique propageant un laser illuminait une photodiode placée au fond de la cellule. Le passage du pendule occulte la photodiode, et permet donc de mesurer la période du pendule

2.2. ETUDES ANTÉRIEURES DE L'HÉLIUM CONFINÉ DANS LES AÉROGELS 11

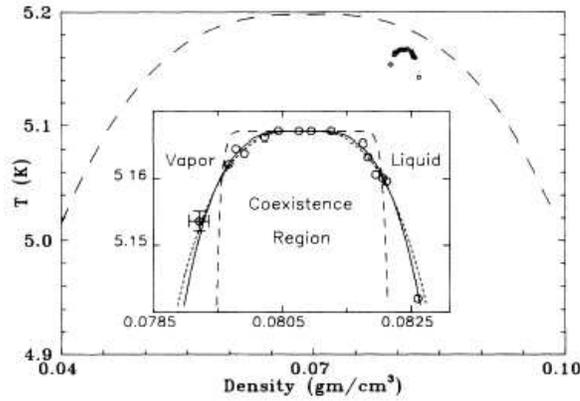


Fig. 2.11: Sont reportées sur cette figure les coordonnées des anomalies de chaleur spécifique. L'insert est un agrandissement du diagramme. La courbe en pointillés, quant à elle, est la courbe de séparation de phase de l'hélium volumique. Tiré de [5]

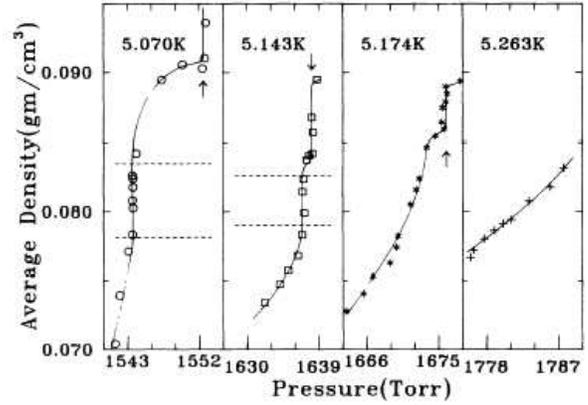


Fig. 2.12: Isothermes d'adsorption. Les droites en pointillés sont les densités auxquelles les anomalies de chaleur spécifique ont été enregistrées. Tiré de [5]

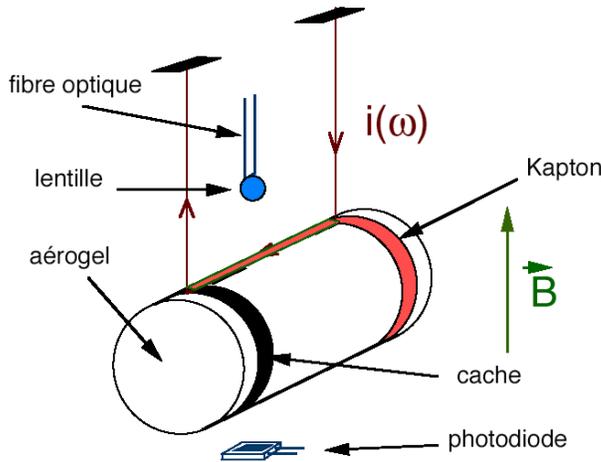


Fig. 2.13: Pendule pesant permettant de mesurer la densité de l'hélium confiné dans l'aérogel. Le pendule est constitué d'un échantillon cylindrique d'aérogel suspendu par deux fils qui oscille dans une cellule remplie d'hélium.

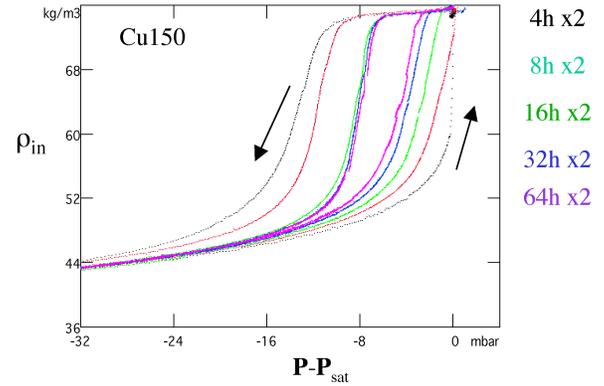


Fig. 2.14: Isothermes réalisées par C.Gabay durant sa thèse sur un échantillon d'aérogel basique pour différentes vitesses de remplissage/vidange de l'échantillon à $T = 4.88$ K

fréquence⁴ (schéma 2.13). La précision de la mesure du dispositif était estimée à $\frac{\delta\rho_{in}}{\rho_{in}} \sim 10^{-3}$ dans une certaine plage d'utilisation⁵.

⁴D'ordinaire, la période d'oscillation d'un pendule est indépendante de la masse pesante. En revanche, si ce dernier oscille dans un fluide parfait, il faut prendre en compte la poussée d'archimède et l'effet de déplacement du fluide extérieur (effet dit de 'backflow'). La période propre du pendule s'écrit alors :

$$T^2 = T_0 \frac{\rho_{gel} + \rho_{Aero} + K\rho_{out}}{\rho_{gel} + \rho_{Aero} - \rho_{out}}$$

La figure 2.15 montre ,inséré dans le diagramme $(\Delta P, \rho)$ de l'hélium 'libre', un cycle adsorption-désorption ainsi réalisé à 4.88 K. Une caractéristique frappante de cette courbe est, qu'à une pression juste inférieure à la pression de vapeur saturante de l'hélium 'libre', la densité ρ_{Aero} de l'hélium dans l'aérogel reste inférieure à la densité de l'hélium 'libre'. Ce n'est qu'au-dessus de $P_{sat}(T)$, lorsque la cellule est totalement remplie de liquide, que l'on mesure une densité du liquide confiné légèrement supérieure à celle du liquide non confiné, comme on s'y attend. Ces constatations peuvent s'interpréter de deux façons différentes :

- soit par un problème de mesure absolue de la densité, lorsque le pendule oscille en phase vapeur (artefact expérimental induit par une mésestimation du coefficient hydrodynamique K du pendule évoluant en phase gazeuse).
- soit par un effet réel, qui serait similaire à celui observé par Wong et Chan. Une interprétation possible , et plus satisfaisante que celle d'un liquide homogène 'léger', serait que l'aérogel ne serait que partiellement rempli juste en-dessous de $P_{sat}(T)$.

Nous verrons au §2.4 que le second point pourrait théoriquement découler de la structure filamentaire de l'aérogel. Cependant, les expériences réalisées au cours de cette thèse ont en fait montré que nous sommes dans le premier cas.

Si on les regarde de plus près, les isothermes d'adsorption obtenues se révèlent en outre être très différentes de celles rapportées par Wong et Chan. Le graphe 2.14 montre plusieurs isothermes d'adsorption réalisées à 4.88 K pour différentes vitesses de remplissage et de vidange. Contrairement à ce qui peut être observé sur la figure 2.12, il est impossible ici de délimiter un quelconque 'plateau' de pression, et donc d'identifier clairement une véritable coexistence de phases. Bien qu'augmentant de façon rapide, la compressibilité $(\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T)$ reste finie. De plus, un fait nouveau est visible, la présence d'un hystérésis entre le remplissage et la vidange. Cet hystérésis s'amenuise lorsque le temps que l'on met à parcourir le cycle augmente. Cependant, la largeur du cycle semble rester finie même dans l'extrapolation d'un cycle adsorption/désorption infiniment long. L'hystérésis ne serait donc pas uniquement due à un effet cinétique mais aurait une existence intrinsèque. Ces observations contredisent les résultats de Wong et Chan.

Cependant, aussi bien les résultats de Gabay que ceux de Wong et Chan présentent certaines analogies avec ce que l'on observe pour l'adsorption/désorption d'un fluide dans d'autres milieux poreux. Ainsi, l'allure des isothermes de Gabay et la présence d'hystérésis évoquent le phénomène dit de condensation capillaire, tandis que l'abaissement du point

où T_0 est la période propre du pendule dans le vide, K le coefficient hydrodynamique du cylindre d'aérogel et ρ_{gel} la densité de l'aérogel

⁵lorsque la densité de l'hélium situé en dehors de l'aérogel était comprise dans l'intervalle $[\frac{\rho_c}{2}, 2\rho_c]$ où ρ_c est la densité critique de l'hélium volumique.

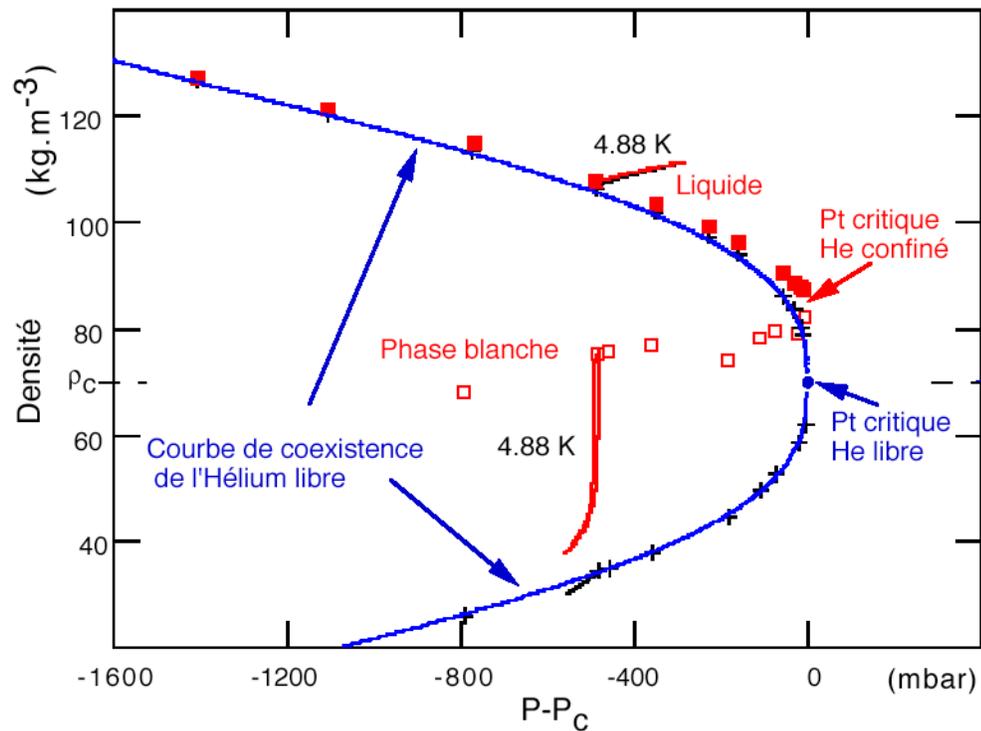


Fig. 2.15: En bleu : courbe de coexistence de l'hélium libre. Carrés rouges creux : densité à la fin du 'plateau' de condensation capillaire. Carrés rouges pleins : densité pour l'aérogel entièrement rempli de liquide. Pointillés : pression de vapeur saturante de l'hélium 'libre' à 4.88 K. D'après [4].

critique reporté par Wong et Chan est également décrit dans d'autres systèmes confinés. Cette constatation justifie de discuter plus en détail ce que l'on sait de la transition liquide-gaz dans les milieux poreux en général. Ceci nous permettra ensuite de mieux situer les motivations de notre travail.

2.3 Condensation capillaire dans les milieux poreux

2.3.1 Manifestation expérimentale et questions

Beaucoup d'études, expérimentales et théoriques, ont été menées sur la transition liquide-gaz dans des matériaux méso et nano-poreux (ayant des tailles de pores allant de 2 nm à 100 nm environ). Ces matériaux sont en effet utilisés dans nombre d'applications, couvrant la chimie, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique, la séparation de mélanges, Dans ce contexte, les physiciens et physico-chimistes se sont intéressés à comprendre les effets du confinement sur la séparation de phases dans les milieux poreux. Deux revues donnent une idée de l'ampleur du domaine, celle d'Evans en 1990, et celle de Gelb et al. en 1999 [7]. Toutes deux discutent longuement la forme des isothermes d'adsorption, et son évolution en fonction de la température. L'importance attachée à ce problème vient de ce que ces isothermes sont communément utilisées pour caractériser les tailles de pores et les surfaces spécifiques des matériaux poreux.

Nous avons tiré de la revue de Gelb la figure 2.16, qui montre quelques exemples d'isothermes d'adsorption/désorption. On retrouve les caractéristiques communes à de nombreux milieux poreux, en partie observées par Gabay pour l'hélium confiné dans les aérogels de silice :

- Une forte augmentation de la densité du fluide confiné à des pressions inférieures à la pression de vapeur saturante du fluide "massif".
- Un comportement hystérétique entre l'adsorption et la désorption.
- Une diminution de l'amplitude et de la largeur de ces cycles lorsqu'on augmente la température, les cycles disparaissant ici vers 240 K, soit une température inférieure à la température critique du Xenon pur (290 K).

Le premier point est attribué au phénomène de condensation capillaire, qui, pour un liquide mouillant le substrat, déplace la coexistence liquide-gaz du fluide pur vers les basses pressions. Ce point est illustré dans la figure 2.17. Dans un pore cylindrique de rayon R , à la coexistence liquide-gaz, l'interface est courbée. A cause de la loi de Laplace, la pression d'équilibre du gaz est inférieure à celle du liquide. La densité du gaz étant inférieure à celle du liquide, l'égalité des potentiels chimiques des deux phases impose alors que ces deux pressions sont inférieures à la pression de vapeur saturante à la même température. Pour un mouillage parfait, on a

$$P_{gaz} - P_{sat} = \Delta P_{Kelvin} = 2 \frac{\rho_{gaz}}{\rho_{liq} - \rho_{gaz}} \frac{\sigma}{R} \quad (2.4)$$

Cette équation macroscopique, dite équation de Kelvin, permet de relier la taille des pores et le déplacement de la pression d'équilibre. La partie raide de l'isotherme est alors

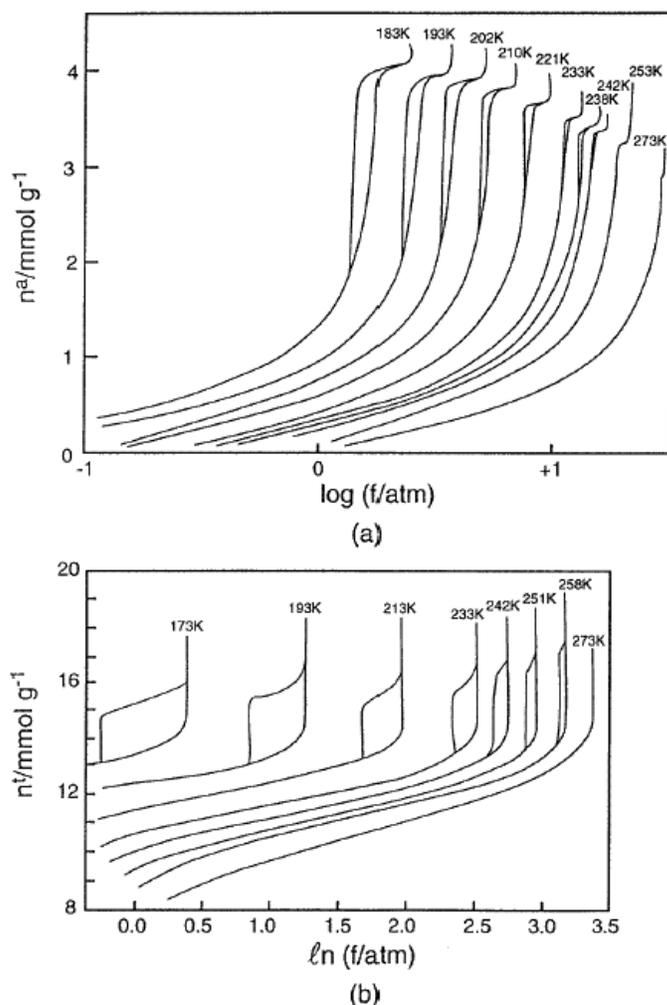


Fig. 2.16: Résultats de Burgess et al. tirés de [7]. Quantité de Xenon adsorbé en fonction du logarithme de la fugacité (ou grosso modo de la pression) dans (a), le Vycor (décrit note 8 §2.3.3), et (b), des charbons actifs. Bien que différentes, ces isothermes présentent des similitudes que l'on rencontre dans d'autres matériaux poreux. On observe d'abord une région réversible à basse pression, suivie d'une augmentation rapide et hystérétique de la masse adsorbée à l'approche de la saturation. A mesure que la température augmente, la boucle d'hystérésis se rétrécit jusqu'à disparaître à une température critique caractéristique.

interprétée comme une coexistence liquide-gaz à l'intérieur des pores, élargie en pression par la dispersion en taille de ces derniers.

Au-delà de cette interprétation simple, sur laquelle il semble y avoir un consensus, se posent plusieurs questions :

- Quelle est la validité de l'équation macroscopique de Kelvin pour des pores de faible diamètre (quelques nanomètres) ?
- Quel est l'origine de l'hystérésis ? Comment les pressions des branches d'adsorption et de désorption se comparent-elles à la pression donnée par l'équation de Kelvin ?
- Comment interpréter le comportement lorsqu'on se rapproche du point critique ?.

Pour des pores isolés, la première question a été abondamment étudiée par des techniques théoriques variées (fonctionnelle de densité, dynamique moléculaire, Monte Carlo, ...). On trouvera une description dans [8] et dans la section 3.2 de [7]. Pour des tailles de pores supérieures à 5 à 10 nm, les résultats obtenus dans le cadre d'une théorie de la fonctionnelle de densité (en champ moyen) [9], ou par dynamique moléculaire [10] sont qualitativement en accord avec ceux obtenus antérieurement par d'autres auteurs, en particulier Saam et Cole [11], par l'approche plus simple décrite au §2.3.2.

Concernant l'hystérésis, on invoque traditionnellement soit un phénomène de métastabilité intrinsèque à un pore isolé, soit des effets collectifs liées à la topologie du réseau de pores. Ces deux interprétations sont apparues dans la littérature il y a une cinquantaine d'années (voir l'introduction de [12], mais font toujours l'objet de recherches actives. Elles sont discutées respectivement §2.3.2 et §2.3.3. Il faut leur rajouter une vision assez différente, initiée il y a quelques années par un groupe de l'université à Jussieu, selon laquelle l'hystérésis résulte d'un paysage énergétique complexe, caractérisé par un grand nombre d'états métastables, donc plus du désordre du milieu que de sa géométrie ou de sa topologie. Nous décrivons ce point de vue au §2.3.4.

Nous verrons ensuite au §2.3.5 que la disparition des cycles à une température inférieure à T_c , est, elle, attribuée soit à un abaissement du point critique par le confinement, soit à des effets de fluctuation.

La plupart de ces interprétations a été développée pour des poreux 'classiques', où le fluide est confiné dans des cavités. Le cas des aérogels de silice est discuté séparément au §2.4. En effet, la situation y est a priori différente puisque, comme on l'a vu dans le paragraphe §2.2.1, un gel de silice n'est pas une matrice percée de pores de dimensions réparties de manière fractale, mais plutôt un enchevêtrement peu dense de filaments de silice, avec une structure très ouverte.

2.3.2 Le pore unique

Le cas d'un pore unique (fente, cylindre, ou autre) a été abondamment étudié dans la littérature depuis les années 1930 [12, 10]. Dans un pore cylindrique, condensation et évaporation se produisent pour des configurations géométriques différentes de l'interface, ce qui donne lieu à un hystérésis en fonction de la pression. Ce problème a par exemple été décrit en détail (avec des expériences dans des capillaires macroscopiques!) par Everett et Haynes [13] en 1972, puis, dans un contexte différent, par Saam et Cole [11] en 1975. Nous suivrons ici, en la simplifiant, l'approche de ces derniers.

Saam et Cole discutent le cas d'un pore cylindrique infiniment long de rayon R , en supposant que les phases liquide et vapeur ont les mêmes propriétés que celles de l'hélium libre (c'est la différence avec la théorie de [9], où ces propriétés ne sont pas déterminées a

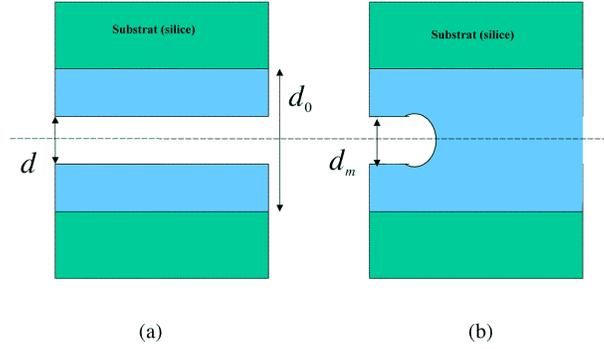


Fig. 2.17: (a) Remplissage d'un pore cylindrique. Un film liquide s'adsorbe sur la paroi du substrat jusqu'à atteindre son épaisseur critique a_c . (b) Vidange d'un pore. Cas d'un pore partiellement rempli. Présence d'une interface hémisphérique de rayon a_m . Schéma original de [11]

priori). Le substrat exerce sur un volume élémentaire de l'adsorbat situé à une distance z un potentiel attractif $U(z)$. Pour $z \ll R$, on est dans le cas plan et on a :

$$U(z) = -\frac{C}{z^3} \quad (2.5)$$

, où la constante C dépend du substrat et du fluide confiné. L'expression valable dans le cas général est donnée par Saam et Cole, mais n'est pas utile à la discussion qualitative que nous donnons ici. Cette attraction initie la formation d'un film liquide sur le substrat, dont l'épaisseur augmente avec la pression appliquée (figure 2.17a). Saam et Cole ont montré qu'à une certaine pression, ce film subissait une instabilité capillaire, liée à la tension de surface, menant au remplissage complet du pore. On peut retrouver ce résultat en calculant comment la pression du gaz dans le réservoir varie avec l'épaisseur du film. Au niveau de l'interface, la différence de pression entre le film et le gaz est donnée par la loi de Laplace :

$$P_G - P_L = \frac{\sigma}{R - z} \quad (2.6)$$

, où σ est la tension de surface. L'égalité des potentiels chimiques des deux phases donne alors, si P_G est proche de P_{sat} ,

$$P_{sat} - P_G = \frac{\sigma}{R} \cdot \frac{\rho_{gaz}}{\rho_{liq} - \rho_{gaz}} \quad (2.7)$$

Enfin, on obtient la pression P_∞ du gaz dans le réservoir (loin du substrat) en écrivant que le potentiel chimique est constant dans le gaz, soit :

$$P_\infty - P_G = \rho_G U(z) \quad (2.8)$$

La pression P_∞ s'écrit finalement :

$$P_\infty - P_{sat} = \rho_{gaz} \left(U(z) - \frac{\sigma}{R-z} \cdot \frac{1}{\rho_{liq} - \rho_{gaz}} \right) \quad (2.9)$$

L'équation 2.9 peut s'écrire de façon adimensionnée :

$$P_{sat} - P_\infty = \frac{\Delta P_{Kelvin}}{2} \left(\frac{R_0^2/R^2}{x^3} + \frac{1}{1-x} \right) \quad (2.10)$$

, où $x = z/R$, ΔP_{Kelvin} est le déplacement de pression donné par l'équation de Kelvin 2.4, et R_0 est la longueur caractéristique $R_0 = (\frac{C \cdot (\rho_{liq} - \rho_{gaz})}{\sigma})^{1/2}$.

R_0 mesure l'importance de l'adsorption. La figure 2.18 montre les contributions respectives des deux termes ainsi que leur résultante. On constate que la pression P_∞ présente un maximum en fonction de l'épaisseur adsorbée. Pour une pression supérieure, il n'y pas de solution et le pore se remplit par collapse du ménisque. Soulignons que la courbure négative du pore est essentielle à cette instabilité, qui ne se produit pas pour un substrat plan.

Lorsque le rayon du pore est très supérieur à R_0 , l'épaisseur critique z est très inférieure à R , et la pression de remplissage est simplement donnée par l'équation de Kelvin, à un facteur 2 près. Dans le cas inverse, le pore se remplit à une pression plus faible, ce qui résulte du fait que le film adsorbé diminue le diamètre effectif du pore. La figure 2.18 montre que l'épaisseur adsorbée au moment du collapse est supérieure à R_0 . La pression de condensation est alors affectée même pour des valeurs faibles de $\frac{R_0}{R}$. Dans ce cas, elle est approximativement donnée par la pression de condensation dans un pore dont le rayon est réduit de l'épaisseur adsorbée (le minimum de la courbe résultante est proche de la courbe correspondant au second terme de l'équation 2.9). Pour un rayon de pore de l'ordre de 20 nm, et R_0 de l'ordre de quelques nanomètres (situation dans l'hélium entre 4.2 et 5.1 K), $P_{sat} - P_\infty$ à la condensation serait 2 ou 3 fois plus élevée que sans adsorption.

A la vidange, Saam et Cole considèrent que la désorption se fait par les extrémités du cylindre, si bien que la situation est celle de la figure 2.17b, semblable à la figure 2.17a, à la présence du film près. Le ménisque a une forme sphérique et non plus cylindrique, ce qui augmente la courbure moyenne de l'interface. L'aérogel se vide ainsi à une pression inférieure à celle du remplissage. Lorsque $R \gg R_0$, la pression de vidange est donnée par l'équation de Kelvin⁶, et la différence entre la pression de vidange et la pression de vapeur saturante est alors le double de celle entre la pression de remplissage et la pression de vapeur saturante.

⁶Dans le cas de pores étroits, on peut s'attendre à ce que la correction soit d'ordre t/R , où t est l'épaisseur de la couche adsorbée. Le préfacteur dépend de la nature de l'interaction substrat-fluide. Ainsi, pour des pores à bords plans parallèles, distants de $2R$, et des forces de van der Waals, Derjaguin a montré en 1940 (!) que la pression de coexistence était donnée par l'équation de Kelvin, à condition de remplacer R par $R - 3t/2$, Voir la discussion p. 8999 de [8]).

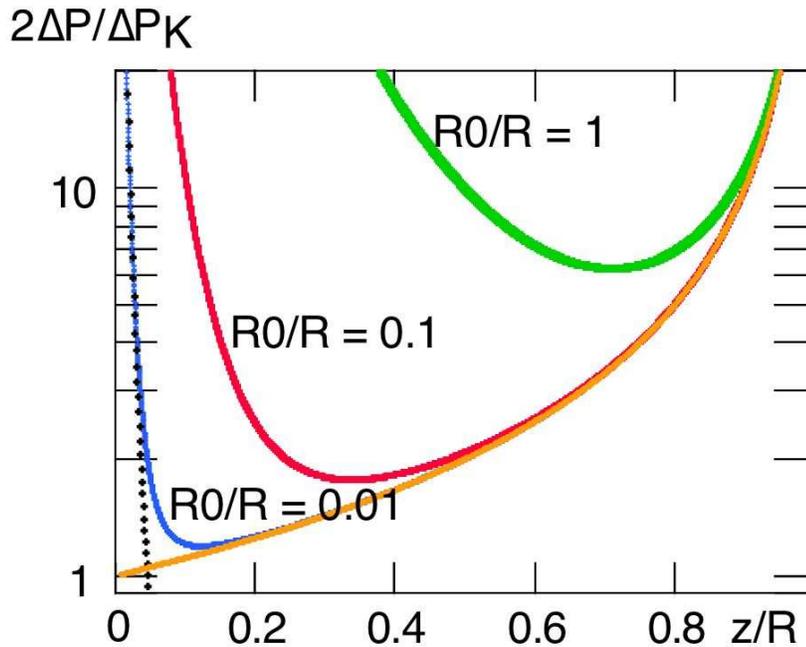


Fig. 2.18: Tracé de l'équation 2.10 pour $R_0/R = 0.01, 0.1, 1$, ainsi que de la contribution des deux termes pour $R_0/R = 0.01$.

Comme nous l'avons indiqué plus haut, les calculs microscopiques de Ball et Evans confirment cette conclusion. La figure 2.20 reproduit leur résultat. Dans une certaine gamme de pressions, deux solutions minimisent localement l'énergie (ou plus exactement, le grand potentiel) du système : l'une correspond à un film (phase de faible densité, qualifiée de 'gazeuse'), l'autre au pore rempli de liquide (phase 'dense 'liquide'). Ces deux phases, qu'on observe effectivement par des calculs de dynamique moléculaire [10], ont la même énergie à la pression de coexistence thermodynamique. La phase 'gazeuse' devient absolument instable à la pression spinodale P_s , correspondant à la pression d'instabilité capillaire de Saam et Cole. La désorption et l'adsorption se produisent à des pressions P_d et P_a , qui ne sont pas calculables sans faire appel à des arguments de cinétique. Dans l'approche de Saam et Cole, la pression de désorption correspond à la configuration d'équilibre, tandis que la pression d'adsorption correspond à la limite de stabilité du film.

La figure 2.19 montre les cycles d'hystérésis calculés par Saam et Cole, pour deux valeurs différentes du rapport R_0/R . On constate que diviser R par deux fait plus que doubler l'écart entre la pression de remplissage et la pression de vapeur saturante, du fait du rôle accru de l'adsorption. Cet effet de l'adsorption a été étudié expérimentalement par Aschwalom et al. pour de l'oxygène et du krypton dans des verres poreux contrôlés, avec des pores de diamètre bien défini et allant de 2 à 40 nm. La figure 2.21 montre un cycle d'hystérésis dont la forme est très proche de celui prédit par Saam et Cole. En identifiant

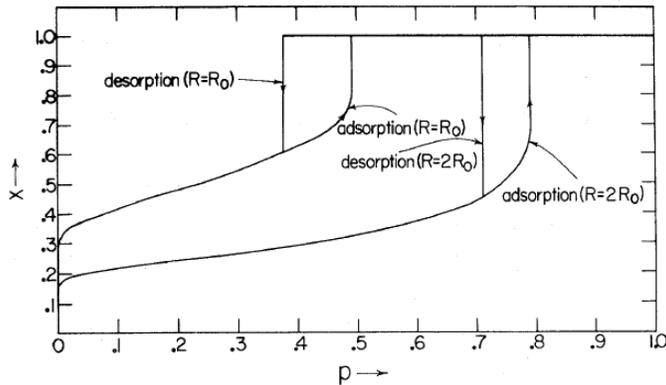


Fig. 2.19: Simulation d'isothermes pour un matériau poreux uniquement constitué de pores cylindriques de rayon $R = R_0$ (a) ou $R = 2R_0$ (b)

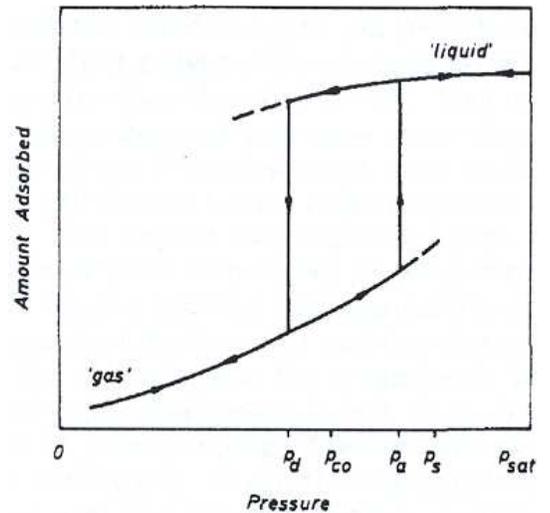


Fig. 2.20: Schéma réalisé par Ball et Evans [9]. P_s est la pression spinodale.

l'instabilité du film au point d'inflexion du cycle d'adsorption, et la fin de la vidange au point où la courbe de désorption rejoint la courbe d'adsorption, ces auteurs ont pu déterminer, à partir du volume adsorbé mesuré, et de la surface spécifique, les épaisseurs du film à ces deux points (respectivement dénommés limites instable et métastable⁷ dans la figure 2.22), et les comparer à la prédiction de Saam et Cole en fonction du paramètre R_0/R ; l'accord est remarquable, même si la définition du point instable paraît quelque peu arbitraire.

Ces auteurs concluent que, conformément à l'approche de Saam et Cole, l'hystérésis observé est un phénomène intrinsèque, qui existe à l'échelle d'un seul pore, et résulte de l'existence de configurations métastables différentes pour l'interface au remplissage et à la vidange.

2.3.3 Effets collectifs du réseau de pores

Dans quelle mesure le mécanisme que nous venons de décrire explique-t-il l'hystérésis dans un matériau poreux réaliste, où les pores sont, d'une part distribués en taille, d'autre part interconnectés ? Dans leur article, Saam et Cole comparent leur théorie à des résultats expérimentaux obtenus sur le Vycor⁸, en moyennant leurs cycles d'hystérésis sur une dis-

⁷La limite instable correspond à la valeur d'épaisseur du film au remplissage pour laquelle il y a un effondrement du film et un remplissage immédiat du pore. La limite métastable est quant à elle l'épaisseur ($R-a_m$) du film après vidange du pore et formation d'une interface hémisphérique à ses extrémités (voir figure 2.17b)

⁸Caractéristiques structurales du Vycor tiré de [15]. Le vycor est un matériau poreux composé de borosilicates. Son réseau de pores est créé par un processus de décomposition spinodale, d'une phase riche en bore. Cette dernière dessine un réseau aléatoire et interconnecté dans à peu près 30% du volume

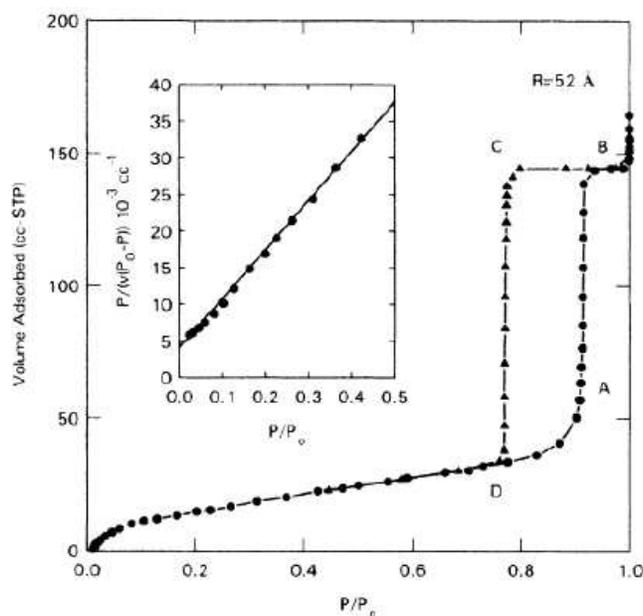


Fig. 2.21: Mesure expérimentale d'un cycle d'adsorption/désorption d'oxygène réalisé à $T = 89.5$ K. L'échantillon a une porosité de 52 % (déterminé par porosimétrie). L'insert est le résultat d'une analyse Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T)

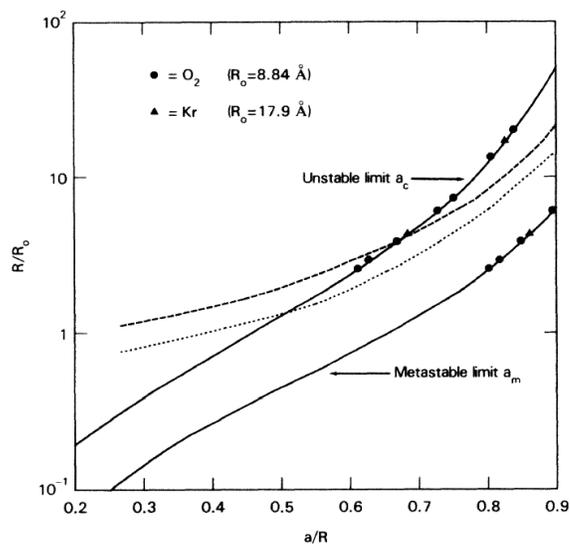


Fig. 2.22: Comparaison de la théorie de Saam and Cole concernant la stabilité d'un film liquide dans un pore cylindrique (ligne plein) de rayon R_0 . La ligne en tirets est la relation de Kelvin classique couplée avec une analyse de couche B.E.T. La ligne en pointillés représente la limite classique de désorption pour un modèle à ménisque hémisphérique. Les symboles sont des données expérimentales d'isothermes faites dans du vycor avec de l'oxygène et du Krypton Tiré de [14]

tribution de tailles de pores. Seul l'aspect distribué est ainsi pris en compte. Le résultat, reproduit figure 2.23 est qualitativement satisfaisant dans ce sens que les cycles deviennent moins abrupts, en accord avec les observations expérimentales auxquelles ils se réfèrent. Cependant, la comparaison est loin d'être quantitative, et la comparaison de la morphologie de leur cycle avec d'autres expériences dans du vycor (figures 2.25 24 et 2.26 25) peu convaincante.

De fait, dès les années 30 (là encore, voir l'introduction de [12]), certains auteurs ont suggéré que l'hystérésis pouvait aussi résulter d'effets de réseau, via le phénomène dit de pore-blocking. Dans cette approche, alors qu'un pore individuel se remplit dès que la pression excède la pression de coexistence caractéristique de son diamètre, il ne se vide que si la pression est inférieure à cette même valeur, ET s'il est connecté à un au moins un pore voisin déjà vide. L'hypothèse cruciale est que la situation du pore plein est complètement métastable, la barrière pour la nucléation d'une bulle de vapeur étant

de la préparation. Cette phase est chimiquement évacuée laissant son empreinte : des pores d'environ 30 Å de rayon séparés les uns des autres par une distance moyenne de 190 Å

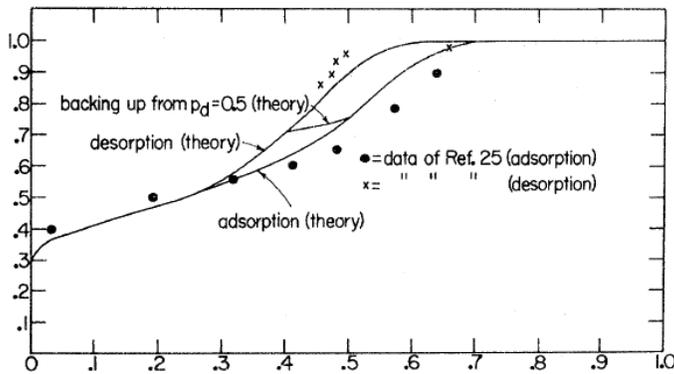


Fig. 2.23: Modèle d'adsorption d'hélium dans un vycor aux pores cylindriques aux diamètres distribués de manière gaussienne. Tiré de [16]

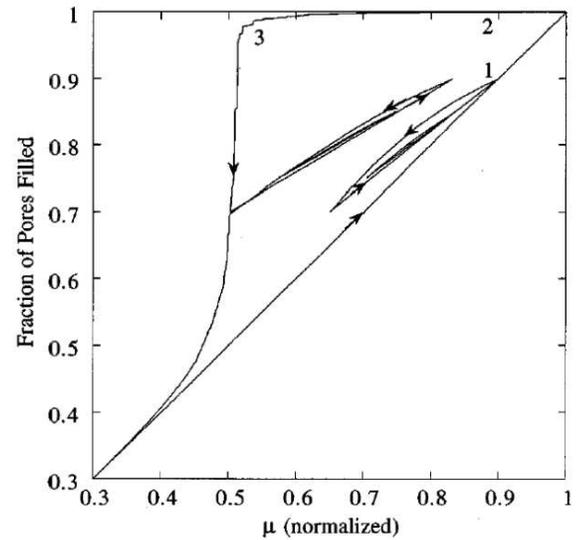


Fig. 2.24: Simulation d'un cycle adsorption/désorption dans un modèle simple de matériaux poreux. D'après [17]

trop haute. Dans un milieu poreux désordonné, un gros pore entouré de pores plus petits ne se videra donc pas à sa pression de coexistence, mais à une pression plus faible, au plus égale à celle caractéristique des pores voisins. Un milieu poreux complètement rempli ne peut alors se vider qu'à partir d'une interface pré-existante, donc, initialement, de ses bords. Le résultat est que la vidange est un phénomène de percolation, analysé en détail par plusieurs auteurs [18, 17, 19, 20]. Quand on abaisse la pression, la probabilité qu'un pore quelconque soit prêt à se vider est égale à la proportion de pores de taille supérieure au rayon de Kelvin⁹ correspondant à cette pression. Lorsque cette probabilité atteint une valeur critique, il existe un chemin de pores instables traversant tout le poreux, et la vidange se déclenche brutalement. Ce phénomène est analogue à ce qui se passe quand on force un liquide non mouillant (comme le mercure) dans un milieu poreux. Là, un gros pore ne pourra se remplir qu'à partir de ses voisins, et, en fonction de la pression, on observe un seuil critique pour l'invasion (c'est le principe de la porosimétrie par invasion de mercure). C'est pourquoi, dans les deux cas, on parle de percolation d'invasion. Le même phénomène ne se produit pas lors des isothermes d'adsorption car le film mince sert de germe pour le remplissage des pores. La figure 2.24 est une simulation d'un cycle adsorption/désorption d'azote dans du vycor.

Ce mécanisme explique bien la dissymétrie observée sur les figures 2.16a (page 16) et 2.25 entre les branches d'adsorption et de désorption des isothermes dans le Vycor.

⁹Le rayon de Kelvin est défini, pour une pression donnée, comme celui où cette pression est celle de coexistence

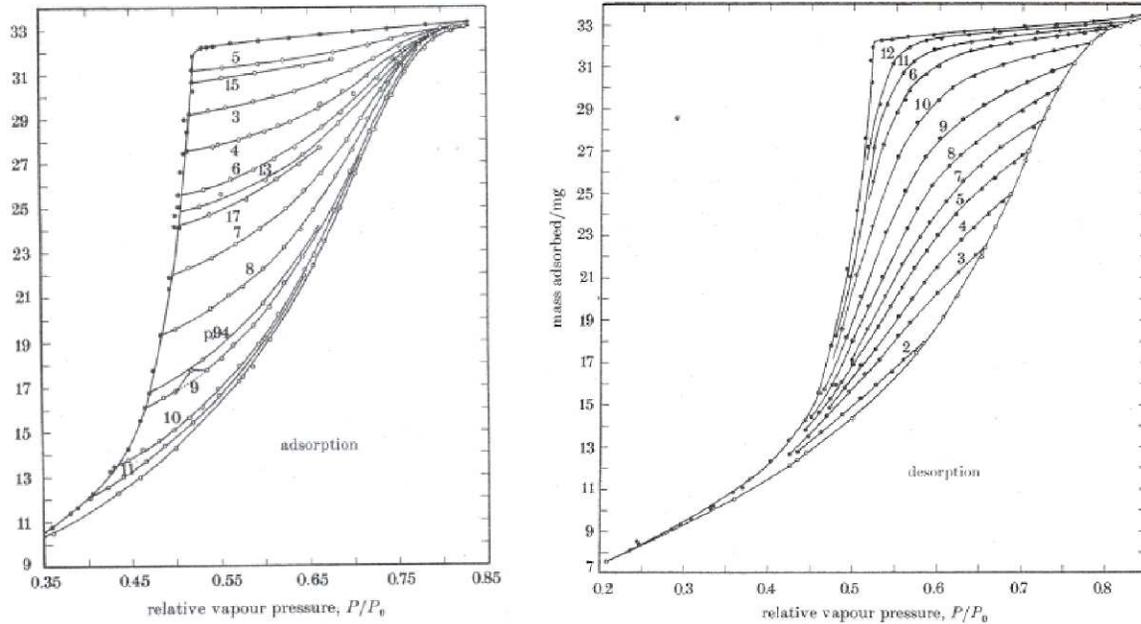


Fig. 2.25: Les tracés sont ceux de Mason [18]. Mason avait ajusté ces courbes de son modèle "en réseau" pour une connectivité $C=4$ (nombre moyen de pores connectés à un point de regroupement de pores) sur les isothermes expérimentales réalisées avec de l'argon sur du vycor à $T=151$ K par Brown durant sa thèse (1963, université de Bristol)

Alors que l'adsorption est graduelle, la désorption est beaucoup plus brutale, comme on l'attend pour un phénomène de percolation. L'analyse de Mason[18] permet alors de déterminer la distribution de tailles de pores d'un matériau à partir de la famille des courbes de désorption obtenue en faisant varier la pression à laquelle on passe du remplissage à la vidange ('scanning desorption isotherms'). Compte tenu de l'intérêt d'une telle procédure, il paraît important d'en vérifier expérimentalement l'hypothèse sous-jacente, à savoir l'impossibilité de nucléer directement une bulle de vapeur dans un pore plein. Parlar et Yortsos [20] ont examiné ce problème, et concluent qu'en général, la nucléation homogène est négligeable, mais que la nucléation hétérogène peut jouer un rôle, selon la nature exacte du matériau poreux. Par contre, des calculs de dynamique moléculaire et des simulations Monte Carlo menés par Sarkisov et Monson sur un gros pore connecté à l'extérieur par deux constriction ont montré que le gros pore pouvait se vider, les constriction restant pleines (la matière étant évacuée par flux du liquide dans les constriction). Il n'est cependant pas clair de savoir les échelles de temps impliquées dans leur calcul correspondent à des expériences réalistes.

L'étude de la transmission de la lumière par le milieu poreux semble étayer, sinon l'hypothèse du 'pore-blocking', du moins l'asymétrie des phénomènes de remplissage et vidange. Lors de la désorption d'hexane[21, 15] comme d'argon[22], on observe effective-

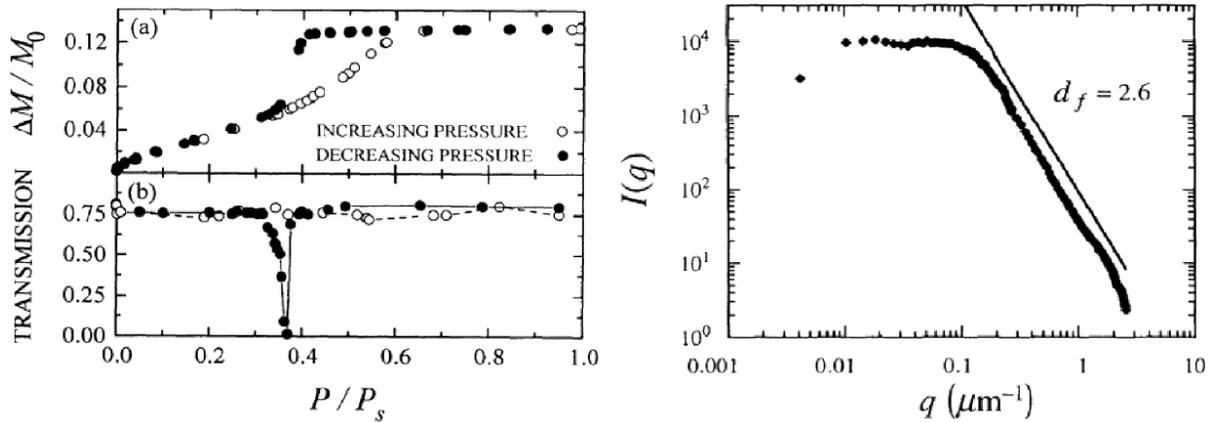


Fig. 2.26: A gauche : isotherme d'adsorption d'héxane dans du Vycor effectuée par Page et al. A droite, intensité de la lumière diffusée en fonction du vecteur d'onde juste au début de la vidange. La pente $d_f = -2.6$ indique la dimension fractale des amas de bulles. Tiré de[21]

ment une atténuation beaucoup plus forte que lors du remplissage, ce qui suggère que la distribution de matière est différente dans les deux cas. En outre, pour l'héxane, Page et al ont montré, que le facteur de structure mesuré par diffusion de la lumière lors du début de la désorption (ensuite l'échantillon est opaque) présentait des corrélations à longue distance typiques d'un amas de percolation. L'intensité diffusée varie comme q^{-d_f} , où $d_f = 2.6$, et q est le vecteur d'onde diffusé, jusqu'à $q \simeq 0.1 \mu\text{m}^{-1}$, ce qui correspond à des régions de dimension fractale d_f d'au moins $10 \mu\text{m}$ d'extension spatiale. Ce résultat, illustré par la figure 2.26 est à notre connaissance l'élément le plus fort en faveur du modèle de désorption par percolation d'invasion dans le Vycor. A l'adsorption, les mêmes auteurs n'ont observé aucune corrélation à longue portée. Par contre, ils ont mesuré un pic de l'atténuation ultrasonore juste à la fin du remplissage, qu'ils ont attribué à la présence de microbulles de vapeur dans les pores les plus gros, ce qui confirmerait une prédiction théorique de Liu et al[23].

2.3.4 L'hystérésis comme conséquence du désordre

L'effet de 'pore-blocking' pourrait exister dans un réseau régulier, pourvu qu'on ait un motif élémentaire assez compliqué, comprenant des pores et constriction. Au contraire, dans l'approche que nous allons maintenant décrire, le désordre est un élément essentiel. Le modèle considéré par Kierlik et al. est un gaz sur réseau désordonné[24]. Les sites du réseau peuvent être occupés soit par le fluide ou le substrat, soit vides. Les sites correspondant au substrat sont répartis aléatoirement. L'interaction est attractive et se fait entre voisins, soit fluide-substrat, soit fluide-fluide, le rapport y entre ces deux interactions mesurant le pouvoir mouillant du substrat. Ce système, qui n'a aucune géométrie particulière, est

alors traité par la technique de densité fonctionnelle en champ moyen. La minimisation du grand potentiel conduit à des équations couplées, qui expriment la densité du fluide en chaque site en fonction de la densité sur les sites voisins, des interactions, de la distribution du substrat, du potentiel chimique, et de la température. Partant d'une situation vide (ou pleine), on augmente (ou diminue) progressivement le potentiel chimique, et, à chaque pas, on résout les équations par itérations successives à partir du pas précédent. Des isothermes obtenues par cette méthode sont reproduites figure 2.27a. La similitude avec les courbes expérimentales est frappante. On observe en particulier que la désorption se produit plus brutalement que l'adsorption, alors, répétons le, qu'on n'a implémenté aucune règle d'évolution comparable au pore-blocking, ni spécifié aucune topologie.

Pour chaque potentiel chimique, Kierlik et al. ont ensuite répété leur calcul en partant de différentes distributions initiales du fluide. Les solutions trouvées sont à chaque fois différentes, et correspondent à des points situés à l'intérieur de la boucle d'hystérésis. Ceci signifie qu'à l'approximation du champ moyen, le système possède un grand nombre d'états métastables (minima locaux du grand potentiel). En traçant, en fonction du potentiel chimique, le point qui correspond au minimum le plus profond, on fabrique la courbe d'équilibre, qui se situe entre les branches d'adsorption et de désorption. Selon le pouvoir mouillant y et la température, cette courbe peut présenter une section verticale, indiquant une vraie transition de phase (c'est le cas pour y faible et basse température) entre deux états de même grand potentiel, ou être molle, indiquant l'absence de transition (c'est le cas pour y élevé à toute température). Lorsqu'on a une vraie transition, elle disparaît à une température critique capillaire inférieure à la température critique du fluide non confiné, mais également à celle où l'hystérésis disparaît [25].

On peut donc tirer deux conclusions de ce travail. D'abord, il peut exister une vraie transition de phase dans le système confiné entre deux états d'équilibre. Cependant, cette transition est alors masquée par les nombreux états métastables du système. L'existence de ces états est également à l'origine de l'hystérésis. Cette hystérésis est donc un phénomène hors d'équilibre, indépendant de l'existence d'une transition de phase sous-jacente. Cette seconde conclusion a été vérifiée par Sarkisov et Monson en utilisant une modélisation plus réaliste du matériau poreux qu'un tirage aléatoire des sites du substrat. Ces derniers auteurs ont également vérifié par simulations Monte Carlo qu'elle n'était pas un artefact du champ moyen [26].

Cette idée est très séduisante, mais nous semble laisser ouvertes quelques questions. Ainsi, même si on n'a pas de vraie transition macroscopique, l'hystérésis n'est-elle quand même pas associée à une distribution complexe d'une interface microscopique liquide-vapeur? Cette interface n'est-elle pas localement à un équilibre décrit par l'équation de Kelvin, même si on n'a pas d'équilibre global (un peu comme des bulles dans le goulot

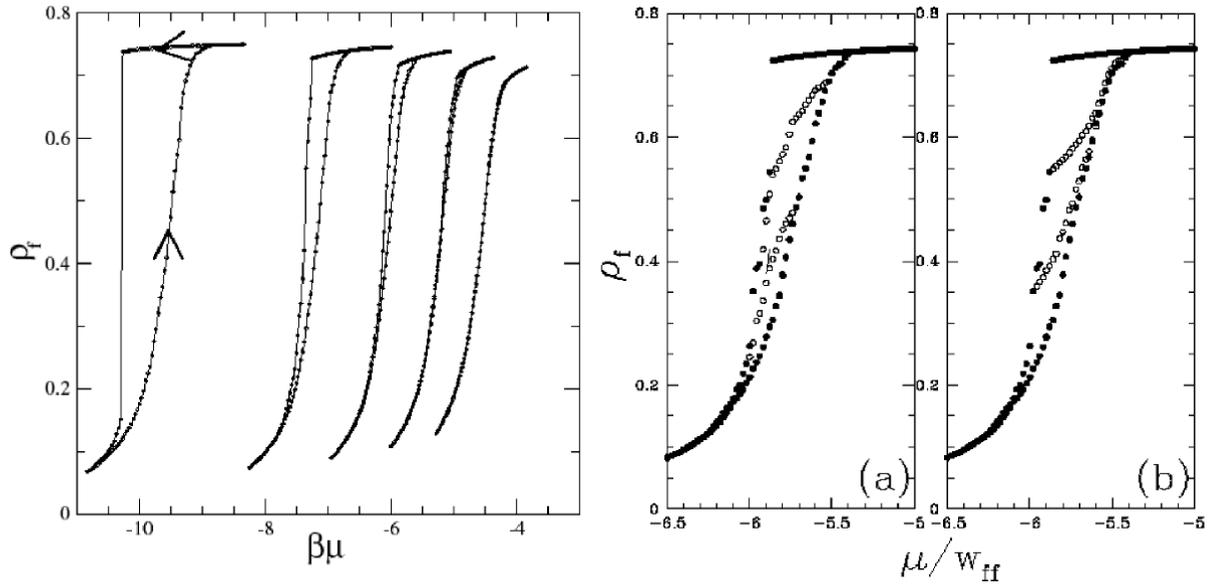


Fig. 2.27: A gauche (a) : Cycle adsorption/désorption théoriques issues de simulations menées par Kierlik et al. Les différents cycles le sont pour y (pouvoir mouillant) fixe et différentes températures $T^* = k_B T / W_{ff}$ A droite (b) : Adsorptions et désorptions partielles théoriques.

d'une bouteille de bière obéissent localement à l'équation de Laplace, tout en pouvant évoluer)? Du coup, la position en pression du cycle d'hystérésis n'est-elle pas approximativement reliée à la tension de surface et une échelle de longueur caractéristique du milieu poreux?

2.3.5 Comportement critique

Venons en maintenant au comportement en température. Nous avons vu figure 2.16a que, pour le Vycor (étude effectuée par Burgess et al citée par Gelb [7]), l'hystérésis disparaissait à une température T_{cc} inférieure à la température critique du fluide libre. Ce comportement a été étudié pour du xenon, de l'azote, et de l'hexafluorure de soufre par plusieurs auteurs[27, 28]. Dans ces expériences, le fluide est confiné dans des verres de porosité contrôlée (CPG ou controlled-pore glasses) et les isothermes d'adsorption/désorption sont analysées dans l'hypothèse d'une coexistence de phases dans les pores entre une phase 'légère' (film) et une phase 'dense' (liquide). On trace alors une courbe de coexistence dans un diagramme ρ - T . La densité de la phase 'dense' est prise juste à la sortie du remplissage, au début du palier (incliné) de densité. La densité de la phase 'légère' est prise, soit juste au début de la condensation capillaire, repéré[27] par une déviation de la densité adsorbée Γ par rapport un régime de van der Waals décrit par l'équation de Frenkel-Halsey-Hill, $\Gamma \propto (P_{sat} - P)^{1/3}$, soit au point inférieur de fermeture du cycle d'hystérésis[28]. La courbe obtenue dans les deux cas présente une analogie relative avec celle observée par Wong et

Chan pour l'Hélium confiné dans un aérogel de silice. La phase 'légère' est plus dense que la phase 'gazeuse' libre, et le point critique capillaire est à une température inférieure à la température critique du fluide libre. Par contre, à la différence de de Wong et Chan, et comme on s'y attend, la densité de la phase 'dense' est égale ou légèrement supérieure à celle du liquide libre.

L'interprétation de la disparition de l'hystérésis diffère selon les auteurs et les matériaux étudiés. Pour Thommes et Findenegg[27], qui ont étudié le phénomène dans des pores de diamètre contrôlé (CPG), il s'agit d'un vrai point critique liquide-gaz, modifié par le confinement¹⁰. Au contraire, pour Machin[28], dans le même type de poreux, la fermeture des cycles résulterait de la disparition de l'effet de blocage des pores à cause des fluctuations qui permettraient la nucléation de vapeur. Ce raisonnement semble étrange dans la mesure où, comme nous l'avons vu, l'hystérésis devrait exister même en l'absence de cet effet de blocage. Machin étaye cependant son hypothèse par le fait, qu'au delà de T_{cc} , les isothermes présentent toujours un point d'inflexion décalé en pression par rapport aux isothermes équivalentes dans le fluide 'libre', et que la tension de surface déduite via l'équation de Kelvin de la position de ce point d'inflexion a un comportement continu à T_{cc} , et ne s'annule qu'à la température critique du bulk.

Enfin, comme nous l'avons discuté, pour Kierlik et al.[24], la disparition de l'hystérésis dans des poreux désordonnés n'a rien à voir avec le vrai point critique capillaire où la transition de phase à l'équilibre disparaît, mais résulte du passage d'une infinité de minima du grand potentiel à un minimum unique.

2.4 Le cas des aérogels

La situation des aérogels de silice est a priori très différente de celles des poreux 'classiques', où le fluide est confiné dans des cavités de courbure négative, et il n'est pas évident que les concepts discutés au paragraphes §2.3.2 et §2.3.3 leur soient applicables. En effet, comme on l'a vu dans le paragraphe §2.2.1, un gel de silice n'est pas une matrice percée de pores de dimensions réparties de manière fractale, mais plutôt un enchevêtrement peu dense de filaments de silice, avec une structure très ouverte (figure 2.32 page 35), où la notion même de pore est mal définie. Certaines conséquences spécifiques de cette situation ont été étudiées par des approches différentes.

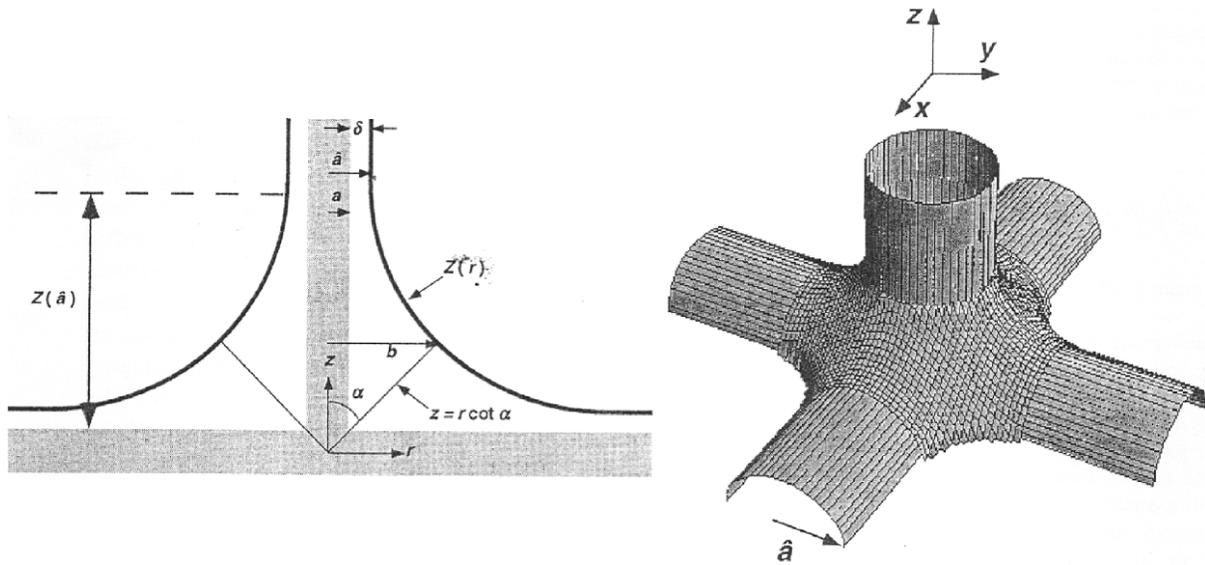


Fig. 2.28: Modèle de Scherer [29]. L'adsorbat va se condenser aux points nodaux, croisements des brins de silice.

2.4.1 l'approche 'capillaire' de Sherer

Si l'on considère l'adsorption sur un filament individuel, l'instabilité de Saam et Cole disparaît, car la courbure positive de l'interface est stabilisante. Pour des filaments isolés, on devrait alors avoir un remplissage incomplet à la pression de saturation ! L'interconnexion des brins est en fait un élément essentiel, comme l'a montré Scherer [29, 30]. Cet auteur a étudié l'arrangement d'un ménisque autour de points nodaux concentrants 4, 6, ou 12 brins. Pour un noeud isolé, on peut trouver une configuration d'interface de courbure totale nulle, où le liquide est concentré autour du noeud (figure 2.28). Pour un réseau périodique de filaments (figure 2.29), la situation dépend de la distance entre ces filaments. Si celle-ci est assez grande par rapport à leur diamètre, la solution correspondant à un noeud unique reste valable, ce qui veut dire que l'aérogel pourra ne pas être plein à P_{sat} . Par contre, pour des brins assez proches, on ne peut plus raccorder les solutions de deux noeuds voisins, et l'aérogel se remplit à une pression inférieure à P_{sat} . Des mesures d'adsorption de l'azote sur les aérogels de silice [30] semblaient montrer que le premier cas pourrait se produire pour des aérogels déjà relativement denses (porosité 85%), qui ne seraient remplis à saturation qu'à moitié¹¹. Ce mécanisme avait donc été

¹⁰Cependant, l'abaissement de la température critique avec le rayon R des pores (entre 7 et 30 nm) semble varier comme $R^{-2.5}$ au lieu du comportement prédit $R^{-1/\nu}$, où $\nu \simeq 1/1.6$ est l'exposant critique de la longueur de corrélation [27].

¹¹En fait, des expériences ultérieures ont montré que cet effet est un artefact. Il résulte du fait que les effets capillaires compriment le gel lors de l'adsorption, si bien que le volume condensé est inférieur au volume libre du gel non contraint, si on ne laisse pas le temps au gel de relaxer une fois plein [31, 32].

suggéré à l'époque pour expliquer les mesures de Gabay dans l'hélium, qui suggéraient une densité à saturation inférieure à celle du liquide. Nous verrons cependant plus loin que cette conclusion était erronée, et que le modèle de Sherer ne semble pas pouvoir rendre compte de nos résultats.

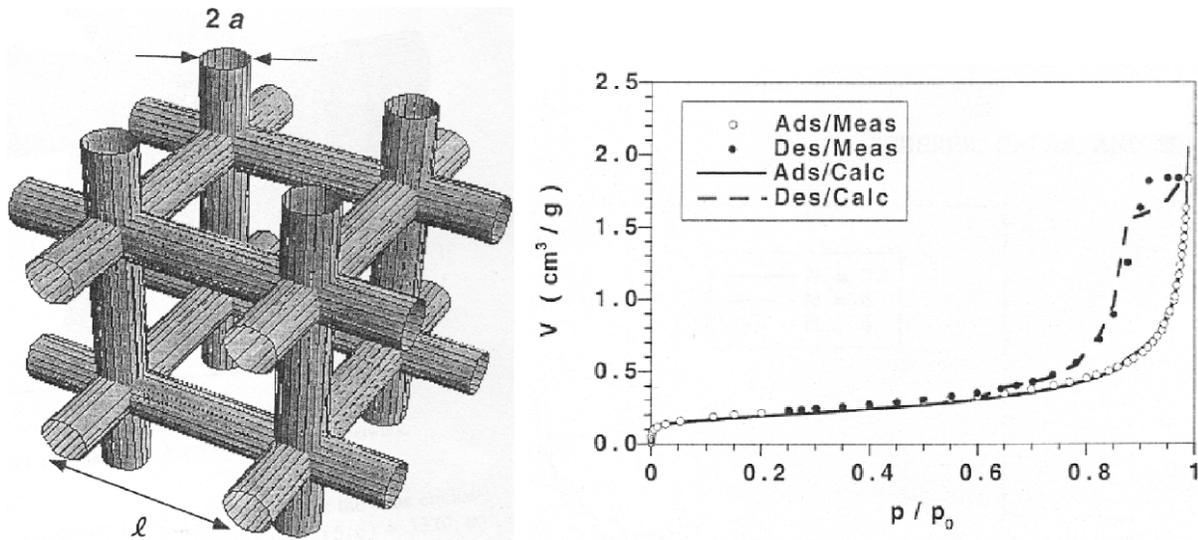


Fig. 2.29: Application du modèle de Scherer [30]. Le motif de la simulation est un réseau cubique. Les résultats de la simulation sont ajustés sur des résultats expérimentaux d'adsorption/désorption d'azote sur un échantillon d'aérogel de densité moyenne $\rho_{gel} = 2.0g \cdot cm^{-3}$ (il est une porosité de 91 %)

2.4.2 Comportement à la désorption

Ce problème a été discuté par de Gennes et Brochard[33] dans le cas de mélanges binaires (A-B). La situation considérée est celle où on enrichit le mélange dans l'espèce non mouillante (B). Dans notre cas, ceci correspond à une diminution de la pression, qui favorise la phase vapeur. De Gennes et Brochard considèrent le cas de l'équilibre, donc ne tiennent pas compte d'un éventuel blocage de pores (B peut toujours diffuser à travers A). Ils trouvent deux modes de pénétration de B : un mode progressif pour des poreux usuels, où les pores sont envahis d'autant plus tôt qu'ils sont plus gros, et un mode de 'basculement' pour les gels, où tout le volume poreux est envahi à une valeur donnée du potentiel chimique. Selon les auteurs, ce mode résulte du fort couplage entre les 'pores' d'un aérogel, qui favorise les effets coopératifs.

Dans l'hypothèse où on observerait une désorption brutale pour les aérogels, ce modèle pourrait donc constituer une alternative à l'hypothèse d'un blocage de pores.

2.4.3 Comportement critique

Contrairement au cas des poreux usuels, on n'attend pas d'effet de confinement puisque la structure est très ouverte. Il faut plutôt voir l'aérogel comme un ensemble de sites où la phase liquide est favorable. Pour des températures assez proches du point critique, la longueur de corrélation du fluide excède la longueur de corrélation de l'aérogel, et on peut considérer l'aérogel comme un ensemble désordonné d'impuretés. La situation serait alors analogue à celle décrite par le modèle d'Ising en champ aléatoire (biaisé dans ce cas, puisque les impuretés favorisent une phase). Cette analogie mentionnée par de Gennes[34] a été à l'origine d'un certain nombre d'expériences sur les mélanges binaires dans les milieux poreux (Vycor[35], verre poreux [36], et aérogels de silice [37]).

C'est également dans cette perspective qu'ont été discutés la transition liquide-gaz de l'hélium et de l'azote confinés dans des aérogels de silice. Nous avons déjà décrit le cas de l'hélium au §2.2.2. A la suite de ce travail, Wong, Kim, Goldberg et Chan[38] ont étudié le cas de l'azote confiné dans un aérogel (à 95% de porosité) provenant du même lot que celui utilisé pour l'hélium.

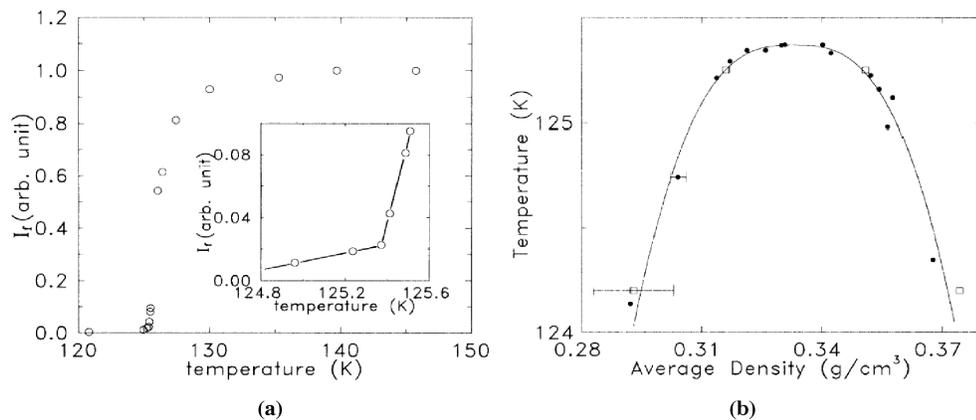


Fig. 2.30: Etude optique de l'azote dans un aérogel de silice de porosité $\phi = 95\%$.

Comme pour l'hélium, ils trouvent un diagramme de coexistence pour le fluide confiné réduit par rapport à celui pour le fluide libre. Ce diagramme est obtenu par technique optique. Les auteurs mesurent la dépendance en température de la transmission d'un faisceau laser traversant l'échantillon, à densité moyenne fixée dans l'aérogel (figure 2.30a). En partant d'une température élevée, ils observent une baisse de la transmission lorsqu'ils se rapprochent de la coexistence du fluide non confiné. Une cassure dans la courbe est interprétée comme signe de la coexistence dans l'aérogel, donnant le diagramme reporté figure 2.30b. Ce critère nous paraît cependant assez arbitraire. Les auteurs indiquent avoir aussi pratiqué deux isothermes, qui se sont révélées compatibles avec ce diagramme, mais ces isothermes ne sont pas montrées dans l'article. La température critique trouvée est

0.5 K plus basse que celle du point critique non confiné. Cette différence nous semble modeste à l'échelle de la figure 2.30a. L'exposant β est, comme pour l'hélium, proche de celui du fluide libre. Les auteurs ont aussi étudié la dynamique des fluctuations de l'intensité diffusée à 90 degrés, légèrement à l'extérieur du diagramme figure 2.30b, où la diffusion multiple reste négligeable. Ils trouvent que les corrélations temporelles décroissent algébriquement avec le temps, au lieu d'exponentiellement pour un système non confiné. Ce résultat serait en accord avec le RFIM.

L'échelle temporelle de décroissance reste néanmoins courte (inférieure à la milliseconde), si bien que, sur les durées de l'ordre de 1000 s caractéristiques de la mesure de la transmission, les auteurs pensent avoir atteint l'équilibre thermodynamique. Ils concluent que le confinement préserve l'existence d'une transition de phase à l'équilibre avec un paramètre β non modifié, mais que les fluctuations sont affectées.

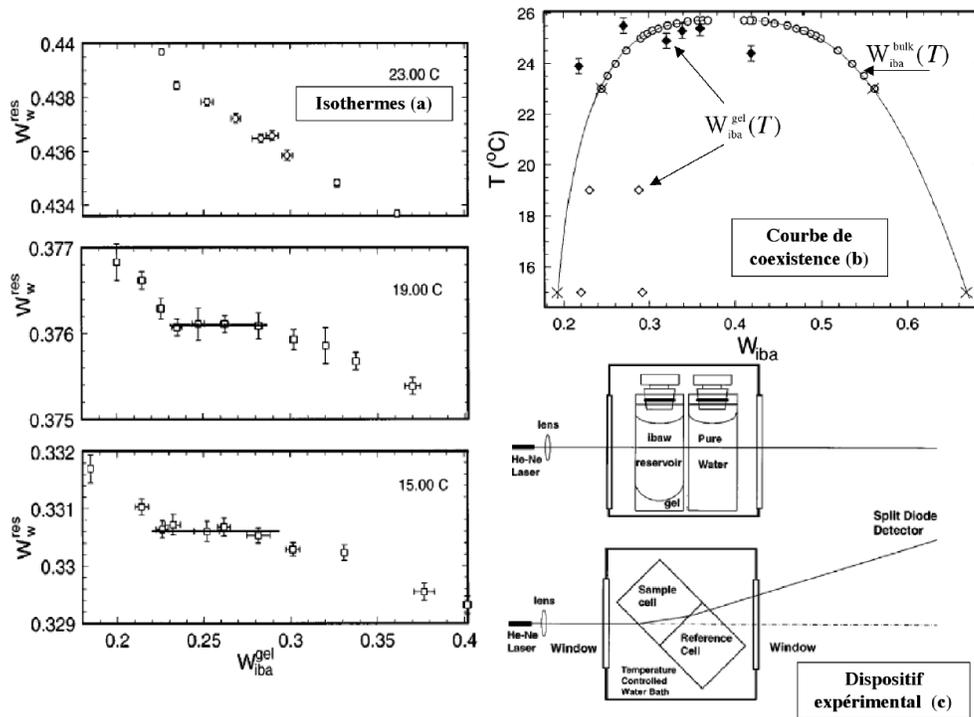


Fig. 2.31: (a) Isothermes (W_{IBA}^{gel}, W_W^{res}); (b) La courbe de coexistence du mélange acide isobutyrique-eau confiné dans un aérogel (losanges) est à l'intérieur de la courbe de séparation du mélange bulk (cercles ouverts). Les ronds pleins indiquent la température en dessous de laquelle une trempe induit un signal optique. Le schéma (c) représente le dispositif expérimental en vue de côté et vue de dessus.

Ce travail est à rapprocher de celui effectué par le groupe de Cannel sur les mélanges binaires. Ce groupe a étudié par diffusion de la lumière et de neutrons le comportement du mélange eau-acide isobutyrique (IBA), confiné dans des aérogels de silice de porosité 98%, au voisinage de son point critique 'pur' (vers 26°C). Par ailleurs, influencés

par les résultats de Wong et Chan sur l'observation d'une transition bien définie pour l'hélium confiné dans les aérogels de silice, le même groupe a réalisé l'équivalent d'isothermes d'adsorption pour le cas IBA-eau. L'eau étant sélectivement attirée par la silice, elle joue le rôle de la phase liquide, et l'IBA celui de la phase gazeuse. Les résultats sont reportés figure 2.31a, où la concentration en eau du réservoir¹² est portée en fonction de la concentration en IBA dans le gel (l'équivalent de la fraction de vapeur). Les courbes sont parcourues en ajoutant l'IBA, ce qui correspond à une vidange pour l'équilibre liquide-gaz. Le plateau observé aux deux températures les plus basses est interprété comme une coexistence de phases. L'isotherme à 23°C ne présentant pas de plateau, la température critique dans l'aérogel est inférieure à celle du mélange non confiné. Le diagramme de coexistence déduit de ces courbes est montré figure 2.31b, inséré dans le diagramme de coexistence du système non confiné, offre une certaine ressemblance avec ceux observés pour l'hélium (figure 2.11) et l'azote (figure 2.30b) dans les aérogels de silice, et ceux observé dans les milieux poreux (figure 2.16) : abaissement de la température critique, et déplacement de la courbe de coexistence du côté de la phase mouillante. L'observation optique de l'aérogel montre que le long du plateau (losanges sur la figure 2.31b), l'échantillon apparaît laiteux, alors qu'il est transparent dans la région monophasique. Lorsqu'on effectue une trempe thermique de la région monophasique du système non confiné vers sa région diphasique, tout en restant à l'extérieur de la courbe de coexistence du système confiné, on rend l'échantillon initialement laiteux, mais ce dernier redevient transparent après quelques jours. Un comportement différent est cependant observé pour des échantillons dont la composition moyenne est fixée (pas de réservoir) et inférieure à 45% en IBA. Là, une trempe analogue du système en dessous d'une température T_s (cercles pleins sur la figure 2.31b) montre le développement rapide de fluctuations de densité qui diffusent fortement la lumière et rendent l'échantillon opaque. Cet état ne relaxe pratiquement pas, sauf si on expose l'échantillon à une fine couche d'eau, auquel cas il redevient limpide en quelques heures.

Dans l'interprétation du groupe de Cannell, leurs résultats montrent l'existence d'une vraie séparation de phase dans une région étroite du diagramme de phases, située à l'intérieur de la courbe de coexistence du système non confiné. Cette région de coexistence est surmontée par une région de métastabilité d'un état inhomogène. Selon ces auteurs, ces caractéristiques sont très similaires à ce que l'on observe dans les matériaux magnétiques en champ aléatoire. Elles évoquent aussi fortement les travaux plus récents du groupe

¹²L'équivalent de la pression. Idéalement, ils auraient dû considérer μ_W^{res} , le potentiel chimique de l'eau dans le réservoir. Cependant leurs mesures optiques donnait la fraction massique de IBA (W_{IBA}^{res}). Comme la fraction massique de l'eau dans le réservoir vaut $W_W^{res} = 1 - W_{IBA}^{res}$ et que μ_W^{res} est une fonction croissante et monotone de W_W^{res} ; tracer la fraction massique d'IBA dans l'aérogel (W_{IBA}^{gel}) en fonction de W_W^{res} est similaire à tracer une isotherme (Pression vs volume) dans le cas d'un fluide simple

de Jussieu introduits au §2.3.4. Rappelons en effet que Kierlik et al. prévoient l'existence d'une température critique en-dessous de laquelle le système présente un très grand nombre d'états métastables, qu'on pourrait associer à la température T_s , et d'une vraie température critique capillaire en dessous de laquelle le système, s'il pouvait atteindre l'équilibre, aurait une vraie transition de phase. Le point délicat est que, dans les calculs de Kierlik et al., le système n'atteint jamais cet équilibre, si bien que son observation expérimentale reste étrange.

Indépendamment de ce problème, nous avons mentionné que l'approche initiale de Kierlik et al. concernait des matériaux distribués de façon aléatoire. On peut se poser la question de savoir si l'organisation fractale des aérogels de silice modifie leurs résultats. Cette question a été abordée par ces auteurs dans plusieurs articles récents, qui concluent que les phénomènes sont en fait très similaires. Ces articles vont néanmoins bien au delà des premiers travaux en étudiant l'influence de la température et de la porosité sur les cycles d'hystérésis et sur l'organisation spatiale du fluide durant l'adsorption et la désorption. Ceci justifie de les décrire plus en détail.

2.4.4 Application aux aérogels de l'approche du groupe de Jussieu

Motivé en particulier par les diverses expériences sur l'hélium (dont les nôtres), le groupe de Jussieu a récemment étendu la méthode décrite au §2.3.4 au cas des aérogels. La structure du gel est engendrée par un algorithme d'aggrégation amas-amas (diffusion limited cluster aggregation ou DLCA). Un exemple est montré figure 2.32. La largeur de la boîte utilisée pour les calculs est d'une centaine de sites, correspondant physiquement à quelques centaines de nanomètres, soit un ordre de grandeur supérieure à la longueur de corrélation d'un aérogel de porosité 95%.

L'extension des plus grandes cavités est de 10 sites dans ce dernier cas et de 5 sites pour un aérogel de porosité 87%. Dans le second cas, contrairement au premier, la plupart des sites vides sont directement voisins du gel. Les auteurs attribuent à cette différence l'existence d'une transition de la forme du cycle d'hystérésis quand on varie la porosité [39]. A faible porosité (87%), le cycle (à basse température) est graduel, alors qu'à forte porosité (95%), le cycle a des bords raides (figure 2.33). Ce comportement est analogue au changement de la forme des cycles d'hystérésis dans un matériau ferromagnétique en fonction du degré de désordre [40, 41]. L'existence d'une transition brutale (du liquide vers la vapeur), ou d'une phase d'aimantation donnée vers la phase d'aimantation opposée) est associée au développement d'une avalanche macroscopique. Cette prédiction pourrait expliquer l'observation du groupe de Chan selon laquelle, vers 2.4 K, le cycle d'hystérésis pour un aérogel de densité 98% est plus raide que celui pour un aérogel de 87% [42].

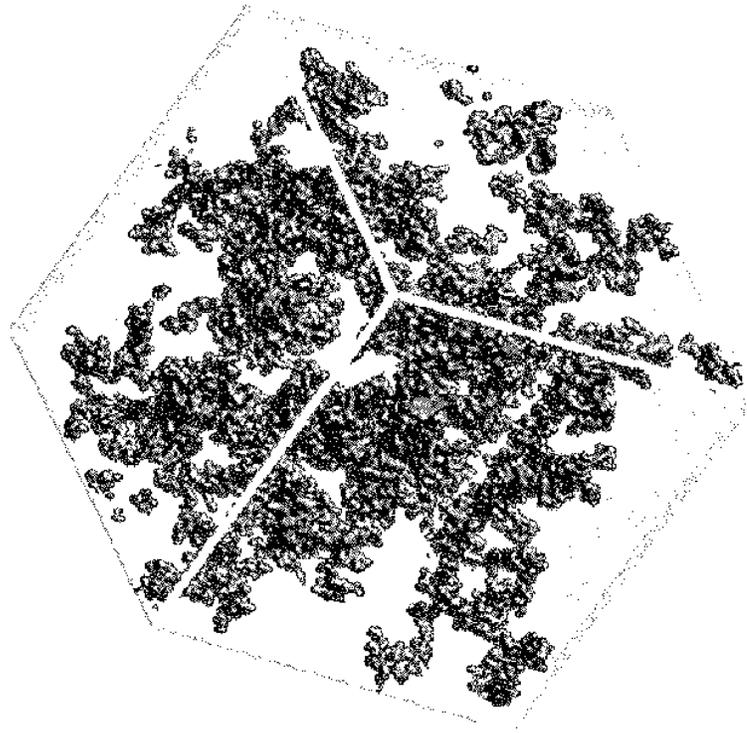


Fig. 2.32: Réalisation tri-dimensionnelle d'un aérogel ayant une porosité de 98%. L'échantillon est créé par un algorithme d'agrégation limitée de clusters standard (Diffusion Limited Cluster Algorithm) adapté à une matrice cubique (bcc lattice [39])

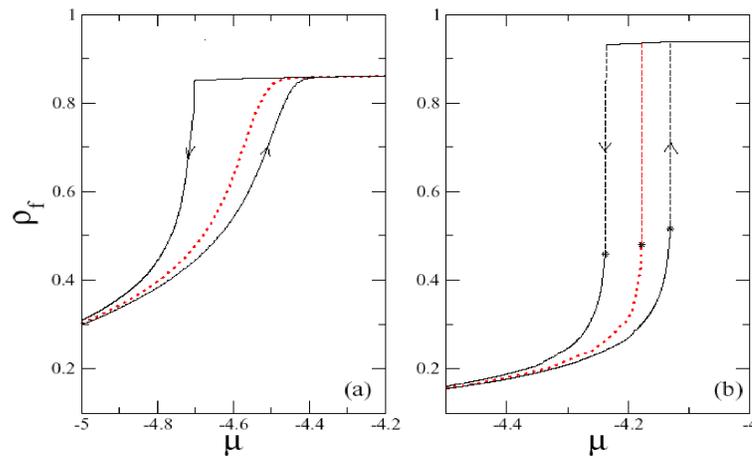


Fig. 2.33: Cycles réalisés dans deux aérogels "numériques" du type de celui montré en figure 2.32. Les deux porosités sont respectivement de 87% et 95%

Detcheverry et al. ont également étudié l'effet de la température (figure 2.34). Dans un aérogel de porosité 95%, augmenter la température amollit les cycles d'hystérésis, et a qualitativement le même effet que diminuer la porosité [43]. Les auteurs attribuent cet effet au fait qu'au potentiel chimique où la 'condensation', marquée par la partie raide de

l'isotherme, démarre, le film adsorbé est plus épais à haute température, ce qui réduit la porosité effective.

Cette symétrie entre effets de la porosité et de la température concerne également la distribution spatiale du fluide. Dans tous les cas, l'adsorption est un phénomène de volume. A basse température (ou forte porosité), la partie raide de l'isotherme est associée à un évènement majeur de condensation, où une fraction finie de l'aérogel se remplit brutalement de liquide. A température élevée (ou porosité faible), les avalanches sont de taille limitée. Pour l'aérogel de porosité 95%, la vidange, elle, n'est un phénomène de volume qu'à haute température, où on a cavitation. A température intermédiaire, le processus part de la surface (où il y a contact avec un réservoir), et les régions vidées évoquent un amas de percolation (similaire à ce que prévoirait l'effet du blocage de pores du §2.3.3). A température encore plus faible, le système se vide brutalement par passage d'une interface self-affine liquide-gaz, à une valeur précise du potentiel chimique, ce qui correspondrait à un seuil de désancrage. Pour l'aérogel de porosité 87%, on retrouve la cavitation en volume à des températures relativement plus basses, ce que les auteurs interprètent comme l'effet de la plus faible longueur de corrélation du gel.

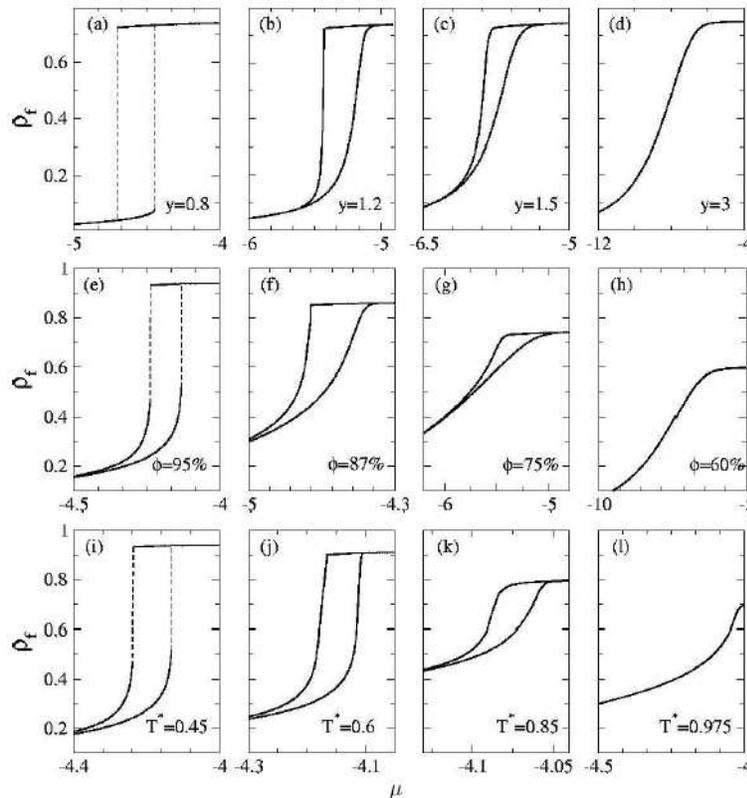


Fig. 2.34: Effets comparés de l'interaction helium-substrat (paramétrée par le pouvoir mouillant y), de la porosité ϕ , et de la température T^* (température divisée par la température critique) pour des aérogels DLCA (la porosité est 95% pour l'effet de la température). Tiré de [44]

2.5 Les motivations de ce travail de thèse

Lorsque nous avons commencé ce travail de thèse, la question qui se posait était de comprendre la différence des comportements observés respectivement par Wong et Chan et Gabay et al., lors de l'adsorption de l'hélium sur des aérogels de silicite de même porosité. Si l'hystérésis observé par Gabay et al. n'est pas surprenant, pouvait-il cependant cacher une vraie transition de phase, telle qu'elle semble prédite par les calculs du groupe de Jussieu, et observée par les expériences des groupes de Chan et Cannell? Comme l'avaient bien montré les expériences sur l'azote et les mélanges binaires, l'optique est un outil de choix pour aborder cette question. C'est pourquoi mon premier travail a été de développer un cryostat optique pour pouvoir réaliser des expériences similaires dans l'hélium. Les expériences réalisées ensuite ont rapidement montré qu'au delà du problème initial, travailler dans l'hélium avait l'avantage que la diffusion multiple y est beaucoup moins importante que pour les autres fluides, du fait de son faible indice optique. Ceci ouvrait des possibilités de visualisation particulièrement intéressantes dans le contexte des travaux récents du groupe de Jussieu, et que nous avons mises à profit.

Nous avons aussi cherché dans quelle mesure certains concepts des poreux classiques peuvent rendre compte de la situation dans les aérogels de silice. Une description en termes de 'pores' dont le diamètre serait de l'ordre de la distance entre filaments pouvait-elle ainsi rendre compte de la position des cycles d'hystérésis? Une première analyse, menée sur un échantillon de synthèse basique nous a conduit à nous interroger sur l'influence de la microstructure, à porosité donnée. Pour évaluer cette influence, nous avons répété nos expériences avec un échantillon de synthèse neutre.

Tout notre travail repose sur un cryostat optique permettant d'approcher le point critique de l'hélium dans de bonnes conditions, et un environnement permettant la réalisation d'isothermes d'adsorption précises. Ces deux contraintes posent des problèmes particuliers que nous discuterons dans le chapitre 2. Les chapitres 3 et 4 quant à eux présenteront les résultats obtenus dans deux aérogels de même porosité (95%) mais synthétisés à pH différents. Le premier est un échantillon 'basique' (B100), le second est un échantillon 'neutre' (N102).

Chapitre 3

Dispositif expérimental

3.1 Le Cryostat Optique

Notre équipe ne disposant pas de cryostat optique, nous avons donc dû en fabriquer un avant toute chose. Nous disposions d'un Dewar initialement utilisé comme réfrigérateur à dilution destiné à des expériences de diffusion de neutrons à l'Institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble. C'est un cryostat classique à double garde (azote et hélium). Pour nous, son intérêt était que ses réservoirs de fluides cryogéniques s'arrêtent au-dessus de la zone d'étude (voir figure 3.1). Ainsi les liquides bouillants que sont l'azote et l'hélium ne viendront pas perturber nos mesures optiques. L'écrantage thermique est alors assuré par des écrans refroidis par conduction et non pas par contact direct avec un fluide cryogénique. Les écrans originaux étaient en aluminium, matériau à la fois bon conducteur thermique et perméable au neutrons.

3.1.1 Ecrans optiques

Il a d'abord fallu dessiner de nouveaux écrans munis cette fois d'ouvertures permettant un accès optique direct sur le calorimètre, zone du cryostat contenant la cellule d'étude (figure 3.2). La conduction thermique étant le seul biais permettant le refroidissement des écrans "azote" et "hélium", ces derniers ont été façonnés dans du cuivre. Il était important de diminuer le diamètre originel de l'imbrication des écrans de la zone d'étude. Ceci permet en effet d'utiliser des optiques à focales plus courtes et permet également d'obtenir un angle solide avec lequel on voit la cellule plus important. La géométrie sélectionnée pour les écrans froids est une construction octogonale de pans en cuivre droits soudés ensemble. Cette forme présente deux avantages. D'une part, comme on le verra par la suite, les ouvertures dans ces écrans doivent être munies de fenêtres filtrantes. Ces fenêtres et les brides qui les maintiennent ont un encombrement substantiel. Ainsi, dans la géométrie

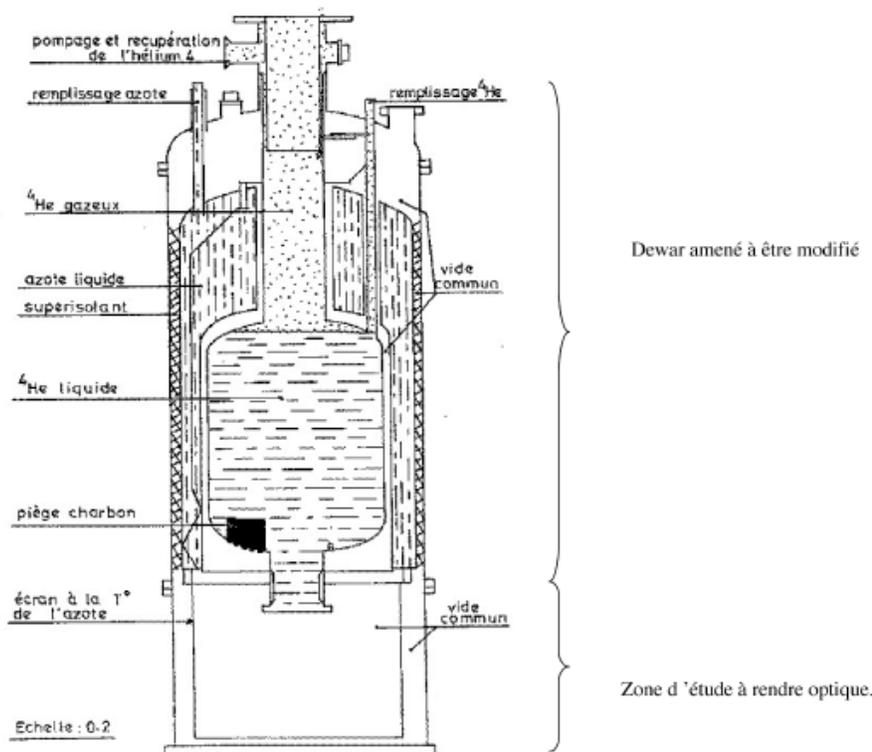


Fig. 3.1: Cryostat initial amené à être rendu optique. La zone d'étude originalement constituée d'écrans opaques en aluminium a du être modifiée.

polygonale, l'ensemble fenêtre-bride peut être inscrit dans le diamètre nominal de l'écran, alors qu'il augmenterait celui-ci dans le cas d'un écran purement cylindrique habituel. D'autre part, le choix d'un octogone permet d'avoir huit angles bien définis différents à notre disposition. Au final, nous pouvons approcher le premier élément optique à 150 mm de la cellule, pour chaque fenêtre (figure 3.3), et l'ouverture angulaire (dans le plan d'observation) est approximativement de 20° .

Comme on l'a dit, les ouvertures pratiquées dans les écrans sont munies de hublots filtrants. Ils doivent absorber le maximum de rayonnement ambiant (300K). Pour donner un ordre de grandeur, le rayonnement d'un corps noir à 300 K émet une puissance radiative de $459W/m^2$. Compte tenu de l'ouverture angulaire sous laquelle la cellule "voit" l'extérieur, ceci correspondrait à apporter une puissance extérieure incidente d'environ 20 mW par hublot (et il y en a huit en tout!). Cette valeur est trop importante et inacceptable si l'on veut décemment travailler entre 4 et 6 K. Il est donc nécessaire d'empêcher une partie de ce rayonnement de parvenir à l'intérieur de la cellule. Les ouvertures doivent donc être munies de fenêtres transparentes dans le visible et imperméables aux longueurs d'onde du rayonnement thermique.

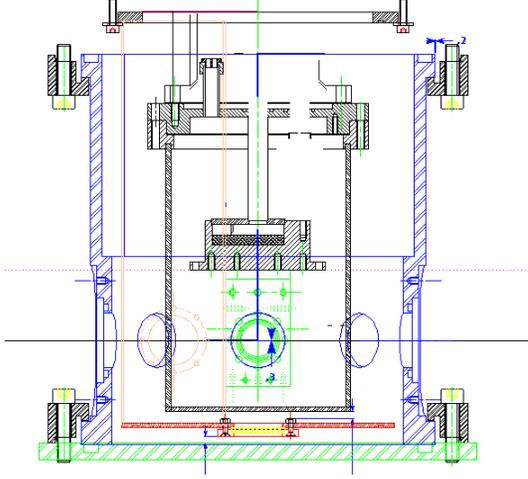


Fig. 3.2: Assemblage des écrans : -en bleu : Ecran extérieur en Aluminium -en orange : Ecran fixé à la garde d'Azote (77 K) -en noir : Ecran fixé à la garde d'Hélium (4 K)

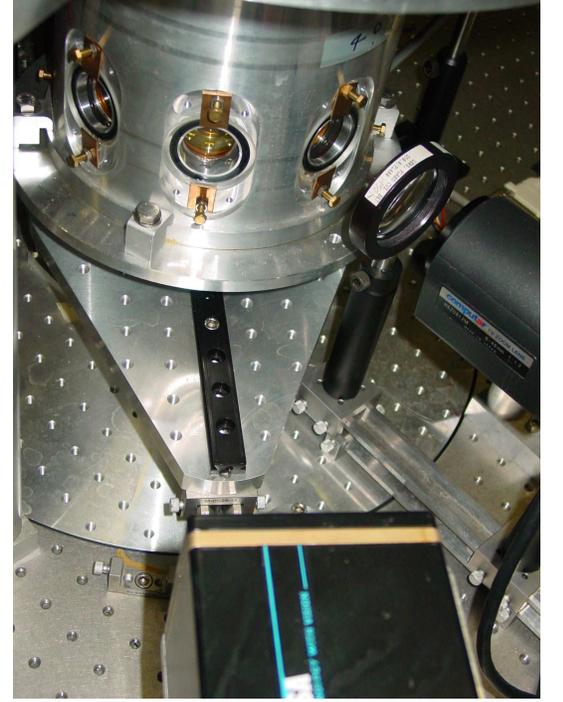


Fig. 3.3: Accès optiques du cryostat

3.1.2 Hublots filtrants

Ceci va nous amener à déterminer quel profil de transmission en fonction de la longueur d'onde nos fenêtres devront avoir. Il faut donc dans un premier temps calculer la densité spectrale d'énergie par unité de volume d'un gaz de photon en équilibre thermique à la température T . Cette dernière s'écrit ([45]) :

$$v(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (3.1)$$

De là on peut calculer la puissance fournie par ce gaz de photons à un élément de surface selon la direction incidente \vec{K} (faisant un angle θ avec la surface éclairée) pour la pulsation ω :

$$\Upsilon_{\vec{K}, \omega, T} = \frac{c}{4\pi} v(\omega, T) \cos(\theta) \quad (3.2)$$

De l'expression 3.2 on peut exprimer la quantité $\Pi(\omega, T) \cdot d\omega$, la quantité totale d'énergie émise dans toutes les directions par un élément de surface d'un corps noir porté à température T dans la bande de pulsation $[\omega, \omega + d\omega]$ comme suit ([45])

$$\Pi(\omega, T) = \frac{1}{4} c v(\omega, T) \quad (3.3)$$

En posant $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} = \frac{hc}{\lambda k_B T}$ l'équation 3.3 devient ¹ :

$$\Pi(x_{min}, x_{max}, T) = \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \int_{x_{min}}^{x_{max}} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} \quad (3.4)$$

La figure 3.4 montre que l'essentiel de l'énergie émise par un corps noir à température ambiante (300 K) est transportée par les longueurs d'onde micrométriques ². Ce sont donc ces longueurs d'ondes qui doivent être absorbées par nos fenêtres.

Nous sommes dans le cas $\hbar\omega \gg k_B T$ donc $x \gg 1$. Dans cette limite l'équation 3.4 se simplifie ($\exp(x) - 1 \sim \exp(x)$). En intégrant par partie, cette équation devient :

$$\Pi(x_{min}, x_{max}, T) = A[-x^3 e^{-x} - 3x^2 e^{-x} - 6x e^{-x} - 6e^{-x}]_{x_{min}}^{x_{max}} \quad (3.5)$$

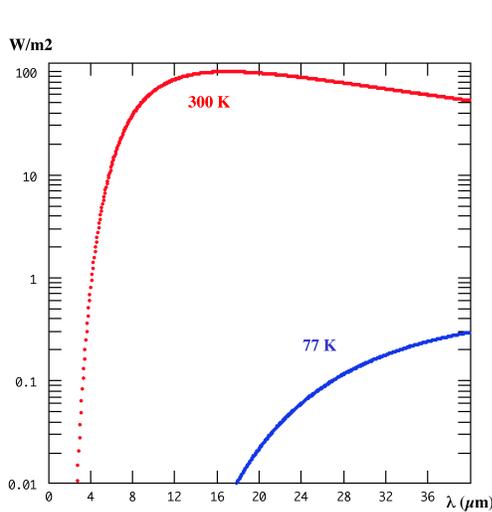


Fig. 3.4: Élément intégrant de l'équation 3.4, proportionnel à la densité spectrale d'énergie $\Pi(\omega, T)$ émise par un corps noir en fonction de la longueur d'onde pour deux températures ($T = 300K$ et $T = 77K$).

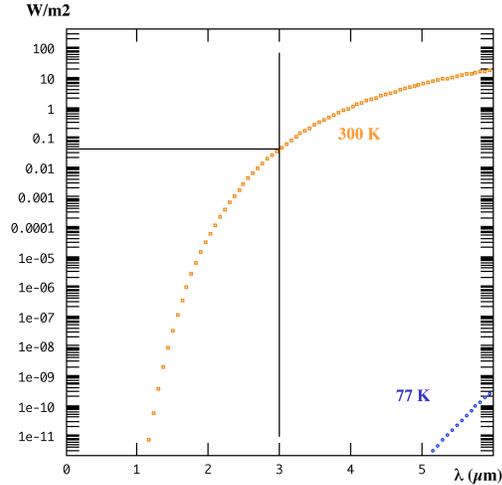


Fig. 3.5: Energie transportée $\Pi(x_{min}, \infty)$ par le rayonnement ayant traversé une fenêtre en fonction de la longueur d'onde (λ_{max}) à partir de laquelle le verre filtrant absorbe le rayonnement pour deux températures de corps noir : 300 K et 77 K. Pour $\lambda_{max} = 3\mu m$ l'énergie transportée vaut $0.0035W \cdot m^{-2}$

La figure 3.5 est le tracé de $\Pi(x_{min}, x_{max} = \infty, T)$ en fonction de λ_{max} . C'est à dire la puissance transmise par un verre filtrant qui absorbe toutes les longueurs d'onde au-delà

¹On notera que l'on retrouve la loi de Stefan-Boltzmann si l'on intègre sur tout le spectre :

$$\Pi(x_{min} = 0, x_{max} = \infty, T) = \sigma T^4$$

avec $\sigma = \frac{\pi^2}{60} \frac{k_B^4}{c^2 \hbar^3} = 5.67 \cdot 10^{-8} [W \cdot m^{-2} K^{-4}]$.

²La loi de Wien donne la position du maximum ω_{max} de $\Pi(\omega, T)$: $\omega_{max} = 2.821 \frac{k_b T}{\hbar}$. Pour $T = 300K$ $\omega_{max} \sim 10^{14}$ ce qui correspond à $\lambda \sim 17\mu m$ et $x = 3$.

de $\lambda_{max} = \frac{hc}{x_{min}k_bT}$. On constate que cette puissance transmise dans le cas d'un rayonnement à 300 K varie d'un facteur 10 lorsque λ_{max} varie entre 3 et 4 μm ! Il importe donc que la transmission du verre choisi soit nulle dans cette plage là. Notre choix s'est porté sur des verres filtrants commerciaux Schott Ref GG475 dont la fenêtre de transmission $[0.45\mu m, 4.5\mu m]$ (voir Fig 3.6) est la plus proche de nos exigences. La plupart des matériaux transparents possèdent une fenêtre de transmission similaire qui écrante les infra-rouges. Toutefois, beaucoup d'entre eux (saphir, "fused silica"...) présentent un ressaut de transmission pour les longueurs d'onde autour de 5 μm . Or, autour de cette longueur d'onde, la quantité d'énergie transportée par le rayonnement à 300 K transmise est considérable.

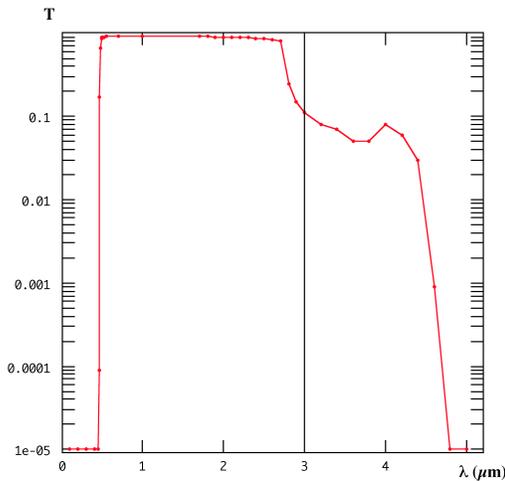


Fig. 3.6: Transmission des verres filtrant "GG475" en fonction de la longueur d'onde (en μm). Au-delà de $\lambda_{max} = 4.8\mu m$ $T < 10^{-5}$. Source : site internet du fabricant Schott

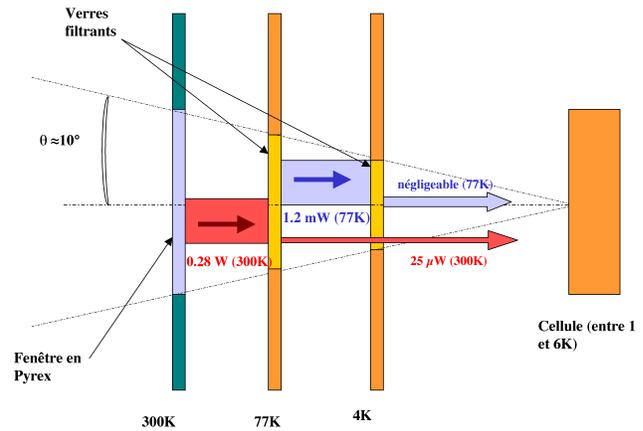


Fig. 3.7: Bilan des radiations incidentes sur la cellule pour une fenêtre. Le rayonnement de corps noir à 300 K initial est symbolisé par la couleur rouge (sombre). Celui émis à 77 K par la couleur bleue (clair). Celui émis à 4 K n'est pas représenté car non pertinent.

La figure 3.7 est un bilan des radiations incidentes sur notre cellule. Une partie du rayonnement extérieur n'est pas écranté par les verres filtrants et se propage librement jusqu'à la cellule. Cela souligne l'importance du rôle des filtres posés sur l'écran "77 K". Le rôle du filtre placé sur l'écran refroidi à l'hélium est plus mineur, il tend toutefois à éliminer la composante du rayonnement à 77 K qui vaudrait quand même 1.2 mW/fenêtre si il n'était pas là. Le verre filtrant doit être bien thermalisé aux écrans en cuivre afin que la puissance des longueurs d'onde qu'il absorbe soit évacuée, qu'il ne s'échauffe pas, et donc qu'il ne rayonne pas à son tour. Pour améliorer le contact thermique, on dispose un cordon d'Indium (métal ductible aux températures cryogéniques) entre le cuivre de

l'écran et la fenêtre, puis on l'écrase en serrant la bride de maintien de la fenêtre. Par son écrasement, l'Indium gomme les rugosités entre les surfaces mises en contact.

L'ouverture angulaire sous laquelle la cellule "voit" l'extérieur au travers de chacun des hublots est d'environ 0.1 stéradians. La section des fenêtres est de 5cm^2 environ.

3.2 Partie froide

3.2.1 Canne porte-échantillon

La conception de la canne porte-échantillon a été dictée par des impératifs mécaniques imposés par la géométrie du dewar original. Dans la configuration initiale, l'introduction de la canne se faisait par le haut du Dewar, ce qui imposait un diamètre maximal de 50mm . Cette valeur était insuffisante pour nous. De plus, le cryostat étant amené à être installé sur une table optique, conserver ce mode de chargement nous était impossible, tout simplement à cause de la faiblesse de la hauteur sous plafond disponible. Pour ces deux raisons, nous avons opté pour un mode de chargement inversé, où la canne est introduite par le bas. La cellule peut alors occuper tout l'espace du calorimètre. Nous avons fait le choix d'avoir un espace d'étude confortable ($\Phi 100\text{mm}$) tout en privilégiant une approche de la cellule faible (150mm en pratique). En revanche, le problème de la limitation en diamètre s'est reporté sur la place disponible pour les connections en tête de canne. En combinant l'utilisation de connecteurs étanches compacts (modèles Fisher 19 broches) et l'empilement "en pyramide" des différents passages étanches (Photo 3.8) nous sommes parvenus à résoudre ce problème.

3.2.2 Mode de refroidissement

Le calorimètre est séparé du bain d'hélium du cryostat. Nous disposons de deux modes distincts de refroidissement, selon que l'on travaille en dessous ou au dessus de 4.2K . Dans le premier mode, la boîte à 1K à laquelle est suspendue la cellule est alimentée en liquide par un capillaire connecté au bain, et pompée par le tube central de la canne. Dans le second mode, qui est celui que nous avons utilisé au cours de cette thèse, la boîte à 1K est vide, et la cellule est refroidie par circulation d'hélium gazeux froid (voir figure 3.9). Une pompe primaire aspire le gaz collecté au sommet du cryostat et fait circuler ce dernier dans un circuit de capillaires $\Phi 2\text{mm}$. Le débit de cette circulation est réglé au moyen d'une micro-vanne "D" (schéma 3.9 et photo 3.8). Le fluide circulant passe d'abord dans le bain d'hélium. Il se thermalise alors à la température du bain (environ 4.2K), dans un bobinage d'une soixantaine de centimètres de capillaire au fond du vase

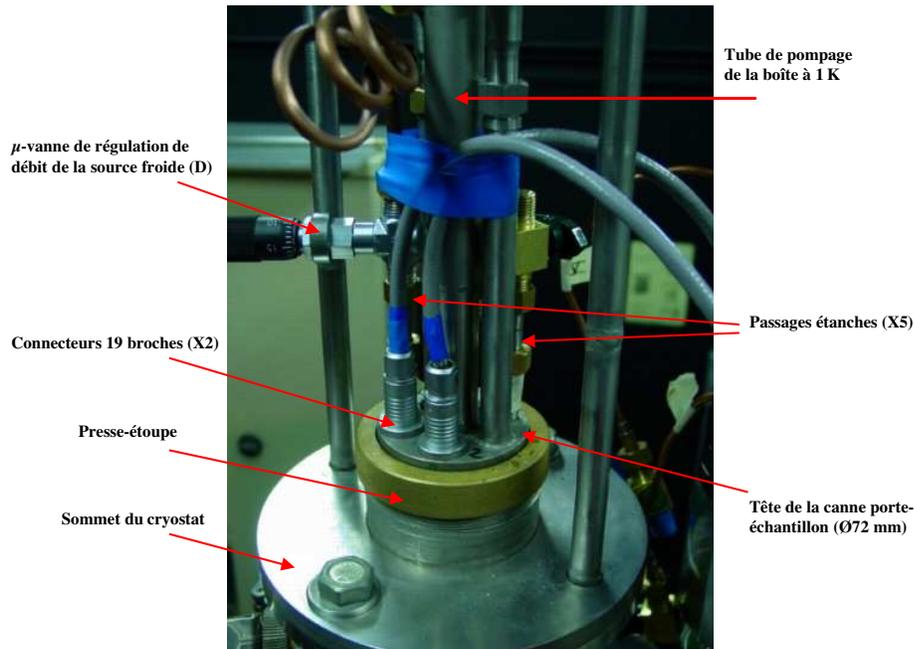


Fig. 3.8: Tête de colonne de la canne porte-échantillon affleurant au sommet du cryostat. L'étanchéité du vase d'hélium du dewar se fait par serrage d'un presse-étoupe sur la tête de la canne. Les passages étanches sont munis de raccords type "raccord trois-pièces". Le démontage de la canne impose que l'on enlève toutes les vannes raccordées à son sommet afin de pouvoir se "faufiler" dans un passage de sept centimètres de diamètre à travers le cryostat.

(non représenté sur le schéma 3.9). Puis le capillaire traverse la platine d'étanchéité de la canne porte-échantillon pour aller dans le calorimètre refroidir ses différents composants.

Le capillaire est thermalisé sur le premier étage de régulation. Il est enroulé et soudé à une masse thermique en cuivre, sur laquelle sont fixés un thermomètre et une résistance de chauffage qui serviront à la régulation en température (thème abordé dans le paragraphe suivant). Le procédé est répété une seconde fois, la masse thermique étant cette fois solidarisée à la boîte à 1K, sur laquelle est fixée notre cellule.

Evaluons la puissance froide dont nous pouvons disposer. Le fluide étant aspiré, sa pression lors de son passage dans le bobinage de thermalisation du fond du vase sera forcément inférieure à $P_{sat}(bain) \sim 1atm$. Ainsi, nous n'avons pas affaire à un écoulement diphasique mais à un écoulement simplement gazeux. Ce dernier a un plus faible pouvoir frigorifique, mais occasionne beaucoup moins de fluctuations de température. La puissance disponible sur la cellule s'écrit³ :

³Le débit massique \dot{m}_{He} maximal autorisé dépend du débit de notre pompe primaire. Celle que l'on utilise est donnée pour avoir un débit de $30m^3/h$. Ce débit est le débit volumique gazeux qu'évacue la pompe lorsque la pression à son entrée est de 1 bar . Celle-ci ne peut pas fonctionner continuellement avec

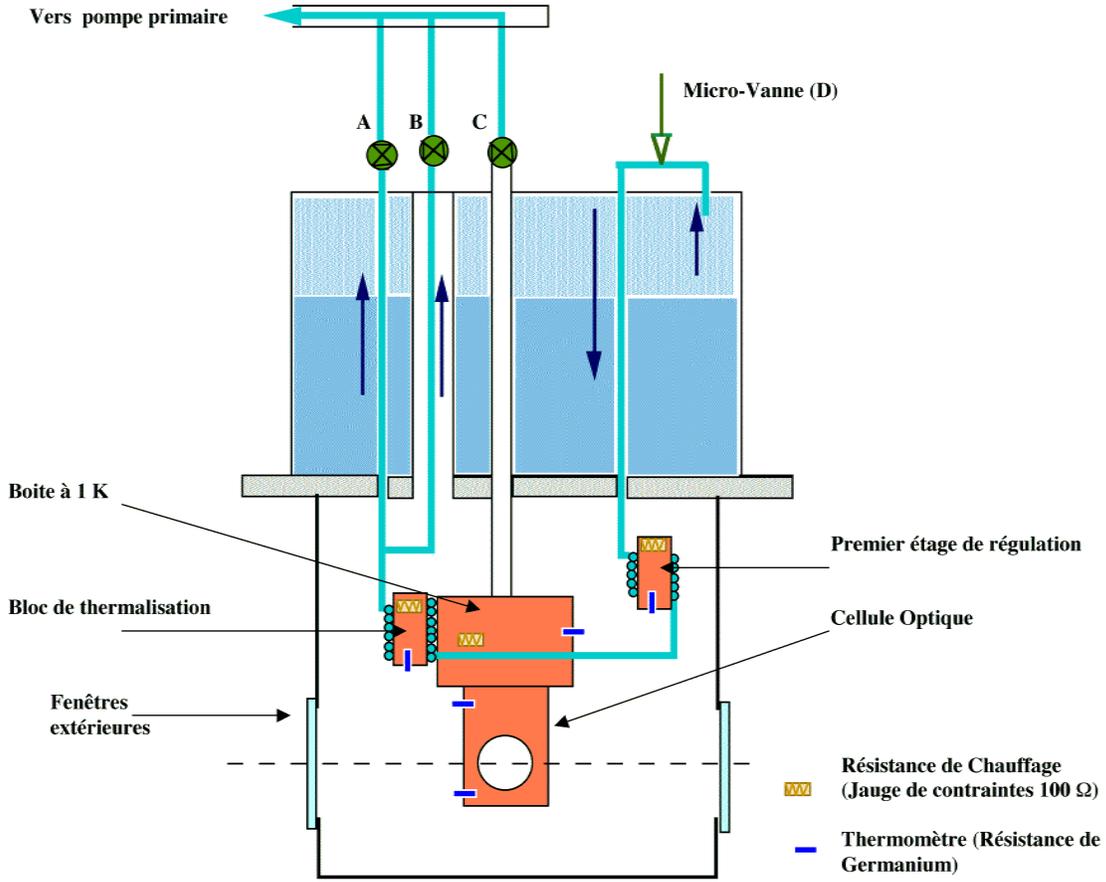


Fig. 3.9: Schéma de principe de refroidissement du cryostat optique. Le calorimètre est isolé du bain d'hélium par la platine de fixation de la canne porte-échantillon. La garde d'azote et l'enceinte extérieure ne sont pas représentées.

$$\frac{dW}{dt} = \dot{m}_{He} \cdot C_p(T) \cdot (T_{cell} - T_{circulation}) \quad (3.7)$$

La puissance froide maximale dont on peut disposer en régime continu peut s'écrire ⁴ :

$$\frac{dW^{max}}{dt} [W.K^{-1}] = 15mW/K \quad (3.8)$$

En pratique, nous imposons une pression d'environ 0.6 mbar sur la pompe. Toujours sur la figure 3.9, sont figurés les deux modes de fonctionnement de la circulation. Le gaz une pression d'entrée supérieure à 2 mbars sans être à terme endommagée (données constructeur). La pression d'aspiration (P_{asp}) est alors fixée en limitant le débit d'hélium via la micro-vanne (D) (figure 3.9).

$$\dot{m}_{He}^{max} = \frac{P_{asp}}{P_{atm}} \frac{M_{He} \dot{V}_{max}}{V_{mol} \cdot 3600} = 3.10^{-3} g.s^{-1} \quad (3.6)$$

⁴A 4.2K, la chaleur spécifique de l'hélium gazeux est comprise entre 5.5 et 7.5J.g⁻¹K⁻¹ suivant la pression dans l'écoulement.

peut emprunter deux circuits de capillaires distincts pour remonter vers la pompe. Lors du premier refroidissement, même s'il y a de l'hélium liquide dans le vase, le calorimètre, lui, est toujours "chaud". Afin de ne pas transmettre la chaleur évacuée par la circulation gazeuse au bain (ce qui augmenterait la consommation du cryostat ⁵), celle-ci passe par un capillaire inséré dans un passage sous vide (vanne "A" fermée, "B" ouverte) remontant jusqu'au sommet du cryostat. A l'inverse, en fonctionnement, il est capital de restituer les frigories du flux gazeux sortant à la vapeur d'hélium du bain (pour refroidir indirectement le flux injecté). On emprunte alors le chemin "A" (vanne "A" ouverte "B" fermée) qui remonte à travers le bain. Là encore, le capillaire est bobiné au fond du vase pour améliorer l'échange thermique.

La boîte à 1 K est dimensionnée pour pouvoir descendre à $T = 1.2$ K avec une puissance disponible de 20 mW. Hormis lors des phases d'essais du cryostat, elle n'a pas été utilisée à des fins expérimentales.

3.2.3 Thermométrie

Nos thermomètres sont des résistances de Germanium, de marque Lakeshore. Nous avons utilisé la pression de vapeur saturante de l'hélium libre contenu dans notre cellule pour calibrer ces thermomètres. La mesure de la pression se faisant à l'extérieur du cryostat (voir §3.4), elle doit être corrigée de la pression hydrostatique de l'hélium contenu dans les capillaires, que nous évaluerons plus loin.

Le premier étage de régulation a pour but d'écranter les fluctuations thermiques du bain d'hélium du cryostat. En effet, la circulation gazeuse arrive dans le calorimètre à la température de ce bain. Or, la pression sur le bain est directement reliée à la pression atmosphérique via le circuit de récupération d'hélium du bâtiment. Les aléas de la météo font que la pression atmosphérique varie dans une fourchette de l'ordre de la dizaine de millibars autour de sa valeur moyenne. La température de l'hélium du vase n'est alors plus constante. Autour de 4.2, K la dépendance de la température d'ébullition est de :

$$\frac{dT_{eb}}{dP_{sat}} \sim 1mK/mbar$$

Sans le premier étage de régulation, ceci induirait des fluctuations lentes d'environ ± 10 mK sur notre source froide.

Ce premier étage a un autre rôle, celui de réguler le gaz entrant dans le second étage à une température $T_{serpentin} = T_{cell} - \Delta T$, telle que ΔT soit constant quelle que soit la température T_{cell} à laquelle nous choisissons de travailler. La régulation est effectuée à

⁵La chaleur latente massique de l'hélium liquide à 4.2K vaut $L = 21J/g = 2625J/l$. L'équation 3.8 donne un ordre de grandeur de la sur-consommation induite : $0.02l.h^{-1}/K$. Ce qui correspondrait à environ 2 l/h si la cellule est à 100 K!!

l'aide d'un Ohmmètre régulateur ORPX⁶, avec lequel on arrive à réguler la température du gaz à ± 1 mK près.

Le second étage de régulation (qui est le dernier) se fait directement sur la cellule. La régulation de température doit être ici la plus fine possible. Nous utilisons alors un "Pont 4 fils"⁷. L'intérêt de la régulation intermédiaire précédemment décrite est de permettre de conserver les mêmes réglages de P.I.D d'une température à l'autre. La précision de la régulation de la cellule est habituellement de ± 50 μ K.

3.3 Cellule optique

3.3.1 Géométries et assemblage

La cellule est d'une architecture simple (schéma 3.10 et photo 3.11) et construite à partir de matériaux de conductivité thermique élevée. Elle est usinée dans la masse à partir d'un rondin de cuivre. La partie supérieure (cylindrique) est serrée sur le fond de la boîte à 1 K. La surface de contact est de 12 cm² afin d'assurer un lien thermique important. Le reste du rondin est fraisé pour ne laisser qu'une plaque rectangulaire d'épaisseur 4 mm. Dans cette plaque est percée une ouverture de diamètre 19.6 mm. Le volume correspondant, scellé par deux fenêtres en saphir, est notre volume d'étude.

La cellule se scelle en serrant un cordon d'Indium entre les fenêtres et le corps en cuivre. La première idée pour y parvenir était de pratiquer des trous filetés dans la masse de cuivre. Cette possibilité fut vite écartée pour deux raisons. La première est que le cuivre est un matériau tendre comparé aux autres métaux. La cellule est amenée à être montée et démontée relativement souvent. La répétition de cet exercice a toutes les chances d'aboutir à une détérioration des filetages pratiqués. La seconde est l'encombrement de ces trous. En effet, pour serrer correctement un joint d'indium il est nécessaire de le faire en de multiples points. Pour ces raisons, nous avons plutôt choisi de faire des trous traversants. Une des deux brides en inox comporte des trous filetés, et l'autre des trous lisses. On scelle alors la cellule en serrant la seconde sur la première. Ceci assure un serrage équivalent des deux côtés de la cellule. Le cordon d'Indium est disposé dans une gorge annulaire de section rectangulaire et de profondeur 0.5 mm. Lorsque l'on écrase le joint, il flue sur la portée (Schéma 3.12), et on s'arrête lorsqu'il atteint le bord interne de la cellule. Ce critère est visuel et par conséquent peu reproductible. L'épaisseur d'indium sur la portée est variable, le volume géométrique de la cellule l'est donc également. Aussi, après chaque montage, il est nécessaire de mesurer l'épaisseur réelle de la cellule à chaud à l'aide d'un

⁶Matériel développé au C.R.T.B.T et commercialisé sous licence par l'entreprise BARRAS PROVENCE

⁷matériel également développé au laboratoire et commercialisé par la même entreprise (BARRAS).

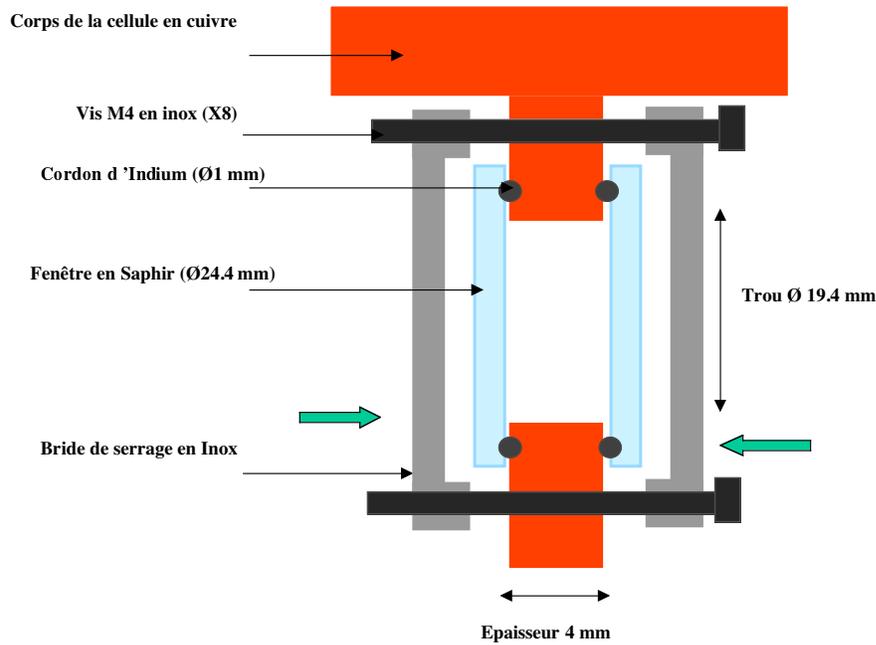


Fig. 3.10: Vue (schématique) en coupe de la cellule.

Palmer. Compte tenu de la faible taille de la cellule, la dilatation thermique est négligeable⁸.

3.4 Méthodologie de l'isotherme d'adsorption

Afin d'être en mesure de tracer les diagrammes (P, ρ_{aero}) , il faut déterminer la pression et la densité de l'hélium confiné dans l'aérogel (ρ_{aero}) . La pression est mesurée à l'extérieur du cryostat (voir figure 3.13) par une jauge Digiquartz, de précision $10\mu\text{bar}$. La densité

⁸Coefficient de dilatation thermique linéaire du cuivre entre 300 K et 4 K est de

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{l_{300K} - l_{4.2K}}{l_{4.2K}} \sim 330 \cdot 10^{-5}.$$

On en déduit la compression volumique relative de notre cellule :

$$\frac{\Delta V_{cell}}{V_{cell}} = 3 \frac{\Delta l}{l} \sim 0.01$$



Fig. 3.11: Photo de la cellule vue de face. Les brides de serrage ont été enlevées. On peut voir le cordon d'indium écrasé. L'accès à la cellule se fait par deux petits tubes soudés sur le cuivre dans lesquels on vient emboîter et souder à l'étain les capillaires d'accès. Les trous traversants servent au serrage des brides.

est mesurée à partir des isothermes d'adsorption par une méthode soustractive que nous allons maintenant décrire.

Le circuit gazeux que nous utilisons est décrit sur la figure 3.13. Nous utilisons un débitmètre massique de marque BROOKS. Son débit pleine échelle est de $4.5 \text{ ccTPN} \cdot \text{min}^{-1}$ ¹⁹. On remplit le circuit gazeux à débit constant. En intégrant ce dernier sur le temps de remplissage ou de vidange, on accède à la valeur de la masse totale (m_{Tot}) d'hélium injectée dans le circuit¹⁰ Ensuite on déduit de cette valeur, la masse d'hélium adsorbé dans l'aérogel (m_{Aero}) en retranchant de m_{Tot} la masse d'hélium allant dans les volumes

¹⁹"ccTPN" veut dire "centimètre cube à pression et température normale". Cette unité correspond à 1 cm^3 d'un gaz parfait à température $T = 273.15 \text{ K}$ et sous une atmosphère. Une mole de gaz parfait dans ces conditions occupe un volume de 22.4 l

¹⁰Si le débit est constant, m_{Tot} s'obtient facilement en écrivant :

$$m_{Tot}[\text{g}] = \Delta t \frac{4_{[\text{g}/\text{mole}]} \cdot \text{debit}_{[\text{cctpn}/\text{min}]}}{22400_{[\text{cctpn}/\text{mole}]}}$$

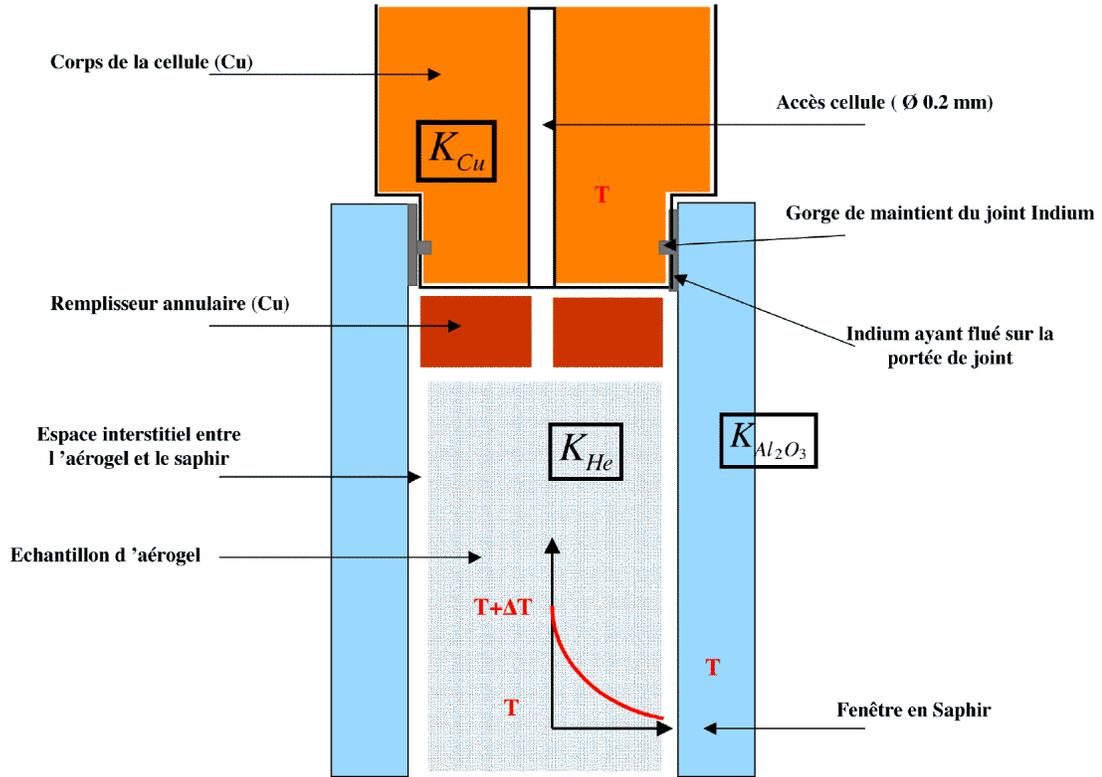


Fig. 3.12: Vue (schématique) en coupe de la cellule faisant intervenir les différents éléments du montage réel avec aérogel. Le remplisseur en cuivre a pour but de minimaliser le volume de la cellule non occupé par l'aérogel.

hors aérogel.

$$m_{Aero} = m_{Tot} - m_{Ext} - m_{Im} - m_{Bulk}, \quad (3.9)$$

où m_{Ext} est la masse contenue dans les volumes à température ambiante (V_{Ext}), m_{Im} la masse d'hélium liquide dans les capillaires à l'intérieur du cryostat (V_{Im}) et m_{Bulk} la masse d'hélium dans le volume de la cellule non occupé par l'aérogel (V_{Bulk}). Cette équation peut s'écrire :

$$m_{Aero} = m_{Tot} - \rho_{He}(P, T_{300})V_{Ext} - \rho_{He}(P, T_{Bain})V_{Im} - \rho_{He}(P, T_{Cell})V_{Bulk} \quad (3.10)$$

On obtient alors $\rho_{Aero} = \frac{m_{Aero}}{V_{Aero}}$.

Dans les conditions de nos expériences, les contributions hors aérogel sont comparables, voire supérieures, à la quantité d'hélium dans l'aérogel. Le tableau 3.1 donne, pour les deux aérogels que nous avons étudiés au cours de cette thèse, les différents volumes en jeu, ainsi que leur contenu typique en cc TPN lorsque l'aérogel est complètement rempli de liquide, et le reste de la cellule de vapeur.

La qualité de notre mesure de la densité d'hélium confiné dans l'aérogel dépend ainsi de deux facteurs indépendants : d'une part, la fiabilité de notre débit, qui détermine

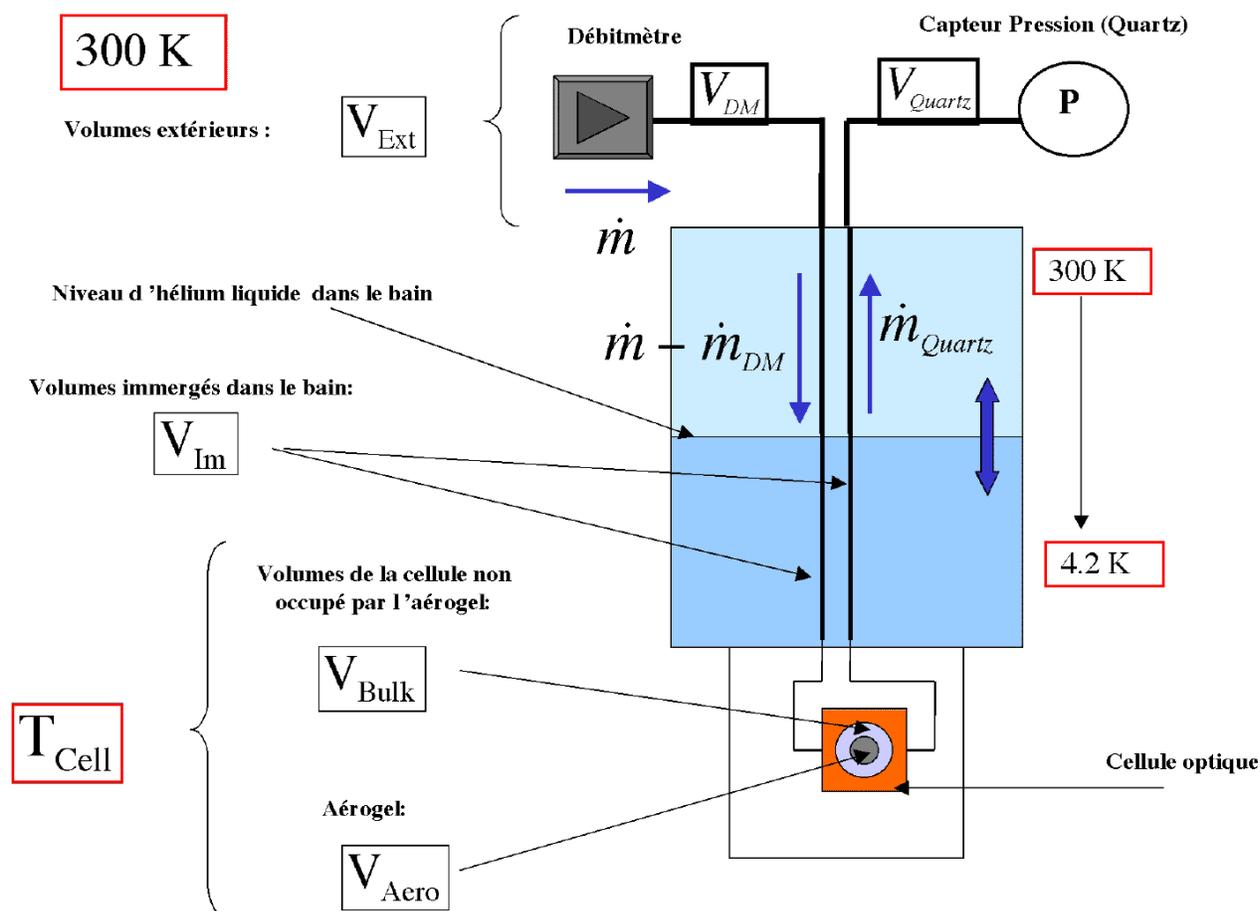


Fig. 3.13: Schéma de principe du dispositif gazeux utilisé pour réaliser des isothermes d'adsorption. Les tableaux de vannes associés au débitmètre et à la jauge de pression ne sont pas représentés dans cette figure. Les différents volumes mis en jeu sont identifiés ainsi que les différents débits parcourant les capillaires (exploités ultérieurement dans la partie §3.4.2 page 57)

m_{Tot} , et que nous discutons §3.5.2 et, d'autre part, la précision avec laquelle on évalue les importantes contributions hors aérogel :

- La quantité d'hélium contenue dans les volumes à température ambiante dépend de la valeur de ces volumes, de leur température, et de la pression. Les sources d'erreur sont donc les variations de la température extérieure et les éventuelles pertes de charge entre ces volumes et le Digiquartz.
- La quantité d'hélium contenue dans les capillaires froids dépend de leur profil de température, qui, en l'absence de précautions particulières, varierait dans des proportions importantes avec le niveau d'hélium liquide à 4.2 K dans le cryostat.
- La quantité d'hélium contenue dans la cellule, en dehors de l'aérogel, dépend du volume V_{Bulk} .

	V_{Ext}	V_{Im}	V_{Bulk}	V_{Aero}	remplisseur
B100 (cc)	112	0.06	1.1	0.2	0
cc TPN	200	40	300	80	0
N102 (cc)	115	0.05	0.22	0.541	0.478
cc TPN	200	33	50	200	0

Tab. 3.1: Volumes en cc des différentes contributions discutées dans le texte pour les deux échantillons étudiés (N102 et B100), et contenus en hélium (exprimés en cc TPN) à une température froide de 5.1 K et une pression de deux bar. V_{Ext} est le volume hors cryostat, V_{Im} le volume des serpentins immergés à 4.2 K, V_{Bulk} le volume de la cellule hors aérogel, occupé par de la vapeur, et V_{Aero} le volume de l'échantillon d'aérogel rempli par du liquide massif. Le remplisseur est une bague en cuivre utilisée dans l'étude du N102 pour minimiser V_{Bulk} .

Les deux premiers points nous ont conduit respectivement à réguler la température des volumes extérieurs, et à isoler thermiquement du bain d'hélium environnant les capillaires d'accès. Quant au volume V_{Bulk} , nous l'avons mesuré directement à froid, à partir des isothermes. Nous discutons chacun de ces problèmes dans les sections suivantes.

3.4.1 Minimisation du volume "mort" des capillaires

Les capillaires d'accès traversent le bain d'hélium du cryostat. Au delà d'une pression de 1 bar, ces capillaires, s'ils étaient directement au contact thermique du bain, seraient donc remplis de liquide jusqu'à une hauteur variable, dépendant du niveau du bain dans le cryostat. La quantité d'hélium en jeu est importante. Pour donner un ordre de grandeur, entre les deux situations "cryostat plein" et "cryostat vide", le niveau d'hélium varie d'une hauteur $\Delta h \sim 0.5$ m. Pour deux capillaires $\Phi 0.3$ mm, à 1 bar, la quantité d'hélium passant de l'état liquide à l'état gazeux au cours de l'évaporation progressive du bain serait :

$$\Delta m_{Im} = 2.(\rho_{liq}(4.2K) - \rho_{gaz}(4.2K)).S.\Delta h = 7.510^{-3}g = 43ccTPN$$

Cette valeur est comparable à la quantité de liquide que peut contenir l'aérogel (voir §3.1), ce qui est réhhibitoire. On pourrait penser à réduire le diamètre des capillaires pour minimiser cette quantité, mais les pertes de charge, comme nous le verrons plus loin, deviendraient trop grandes. De plus, indépendamment du diamètre, cette variation du niveau du bain s'accompagnerait d'un changement de la pression dans la cellule (6 mbar pour 0.5 m), à cause de la contribution hydrostatique du liquide des capillaires. Ce changement est notable à l'échelle des phénomènes que nous observons.

Nous avons donc décidé de chemiser ces capillaires dans un tube en inox scellé sous vide en les soudant à une tige de laiton (figure 3.14) , de sorte à garder ces capillaires aussi chauds que possible sur toute leur longueur, et à les découpler des variations du niveau du bain. A leur sortie du tube, située dans le bas du bain d'hélium, ces capillaires sont

connectés aux serpentins de thermalisation à 4.2 K précédemment décrits. La section de la tige de laiton doit être telle que la conduction thermique le long de cette tige l'emporte à la fois :

- -Sur le flux de chaleur libéré (ou absorbé, selon qu'on remplit ou qu'on vide la cellule) par le flux gazeux dans les capillaires, évalué à son plus fort débit.
- -Sur l'échange radiatif entre les capillaires et la paroi du tube, dont le profil de température du tube évolue avec le niveau d'hélium dans le vase.

Dans ces conditions, le profil de température des capillaires sera constant, indépendamment des variations de niveau du bain, et du débit dans ces capillaires. Si la conductivité thermique du laiton ne dépendait pas de la température, on aurait un profil linéaire de température entre l'ambiante et 4 K, si bien que, sur l'essentiel de leur longueur, les capillaires seront remplis de gaz peu dense.

La première condition conduit à l'inégalité suivante :

$$\frac{\dot{m}C_p}{K_{Laiton}S_{Laiton}} \ll 1/L \quad (3.11)$$

, où L est la longueur des capillaires sous vide (0.7 m dans notre cas). Pour un débit massique $\dot{m} = 3.10^{-6} \text{ gs}^{-1}$, une tige de laiton de diamètre $\Phi 3 \text{ mm}$ satisfait amplement cette relation¹¹. La seconde condition impose que l'échange radiatif soit négligeable devant la conduction de la tige de laiton. Si nous supposons que c'est effectivement le cas, et que la conductivité du laiton est indépendante de la température, la puissance conduite à travers la tige de laiton de la température T en haut de la tige (en pratique 300 K) vers 4 K est $K_{Laiton}ST/L$. La puissance rayonnée, elle, est inférieure à $2\pi\Phi L\sigma T^4/5$, chiffre obtenu en supposant que la paroi du tube est à 4 K sur toute sa longueur. Pour $T > 150 \text{ K}$, le rayonnement l'emporte sur la conduction, ce qui montre que notre hypothèse initiale n'est pas correcte. Une vision extrême serait alors celle d'un capillaire dont l'extrémité supérieure est refroidie jusqu'à 150 K par rayonnement, le profil de température restant linéaire avec la hauteur. Même dans ce cas, la quantité d'hélium gazeux contenue dans le capillaire n'excéderait pas 7 fois son volume chaud (0.05 cc), soit 0.35 ccTPN par capillaire, pour une pression de 1 bar. Des calculs numériques basés sur les équations exactes confirment cette conclusion. En principe, le chemisage est donc une solution efficace.

Pour lever tout doute, nous avons auparavant testé ce procédé dans une bouteille d'hélium. Nous avons réalisé un dispositif similaire à celui montré sur la figure 3.14. Les deux capillaires sont reliés entre eux en bas du tube tandis qu'en haut ils sont connectés à

¹¹En écrivant $\frac{\dot{m}C_p}{KS} = 0.05/L$ pour satisfaire l'inégalité 3.11, on obtient l'équation suivante : $\frac{KS}{L} = 210^{-4} \text{ W.K}^{-1}$. En supposant K_{Laiton} constant (égal à $50 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, sa valeur à 100 K) on obtient un diamètre un peu inférieur à 3 mm.

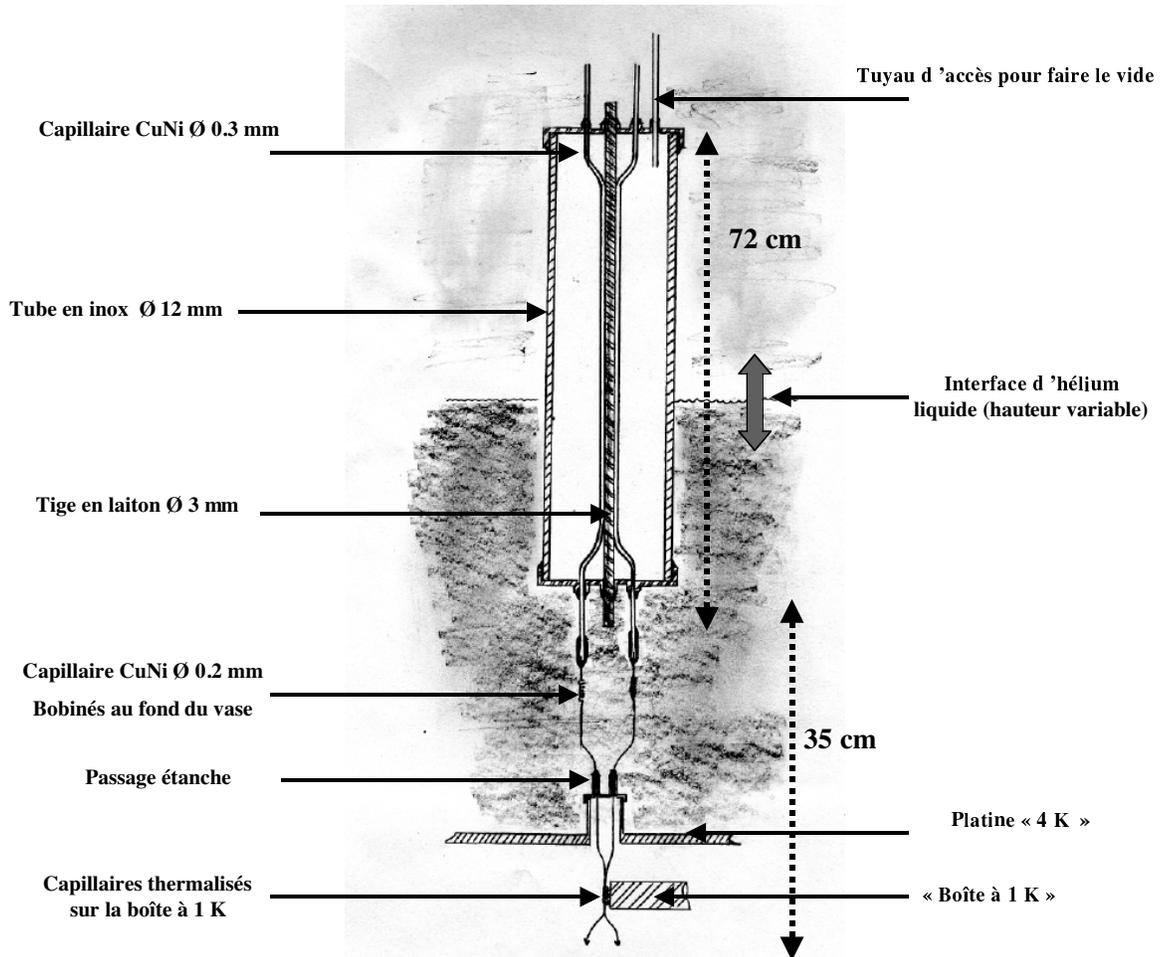


Fig. 3.14: Schéma de principe des capillaires sous vide. Les capillaires CuNi sont soudés (à l'étain) tout du long sur la tige en laiton. Au bout du dispositif, des capillaires CuNi de diamètre $\phi = 0.2$ mm sont bobinés au fond du vase du cryostat afin de thermaliser le gaz injecté (ou aspiré) à 4.2 K. Ils traversent la platine en Inox assurant l'étanchéité du cryostat pour aller se connecter à la cellule.

notre capteur de pression. Après avoir rempli l'ensemble à une pression $P_{initiale}$ donnée, on simule la variation du niveau liquide dans notre cryostat en plongeant ou en remontant le tube sous vide dans la bouteille d'hélium. La modification correspondante du contenu en hélium des capillaires est déduite de la variation de pression observée. Le graphique 3.15 montre la quantité de cctpn injectés dans les capillaires en fonction du niveau liquide pour des capillaires de diamètre 0.3 et 0.6 mm. Pour les capillaires utilisés dans le cryostat ($\Phi 0.3$ mm), cette quantité varie avec la hauteur du liquide de $\frac{dV_{Im}^{[cctpn]}}{dh} = 0.008cctpn/cm_{liquide}$. Soit pour une différence de niveau de 50 cm, une erreur de 0.4 ccTPN, effectivement négligeable à l'échelle de nos expériences. Dans le volume V_{im} (table 3.1), nous avons donc totalement négligé le volume de ces capillaires isolés pour ne retenir que celui des

serpentins Φ 0.2 mm bobinés au fond du vase et constamment dans l'hélium liquide à 4.2 K.

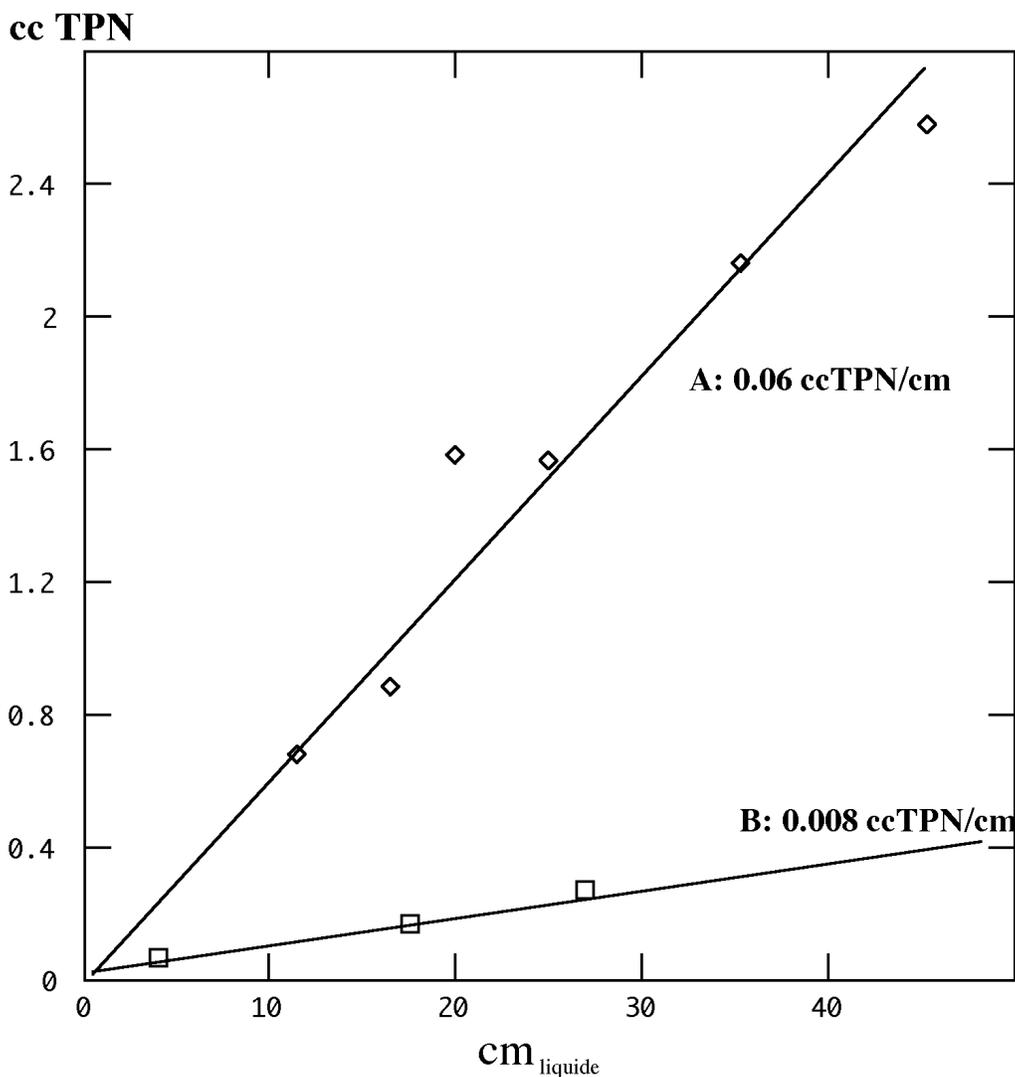


Fig. 3.15: Résultats des tests effectués avec de capillaires sous vide plongés dans une bouteille d'hélium. (A) Avec des capillaires Φ 0.6 mm (Losanges). (B) Avec des capillaires Φ 0.3 mm (Carrés). Sur ce graphique sont tracés les ccTPN d'hélium condensés dans les capillaires sous vide en fonction de la hauteur (en cm) d'hélium liquide. Le cas $cm_{liquide} = 0$ cm, correspond au cas où les capillaires sous vide sont intégralement au dessus du niveau liquide.

La surconsommation d'hélium induite théoriquement par ce dispositif est de 0.15 l.h^{-1} ce qui correspond à 10% de la consommation nominale. Nous observons effectivement une telle augmentation, qui reste tolérable. Il est également à noter, qu'avant de mettre en fonction ce dispositif, le ravitaillement en hélium du cryostat provoquait une dramatique condensation d'hélium dans les capillaires non-isolés. Avec le système des capillaires sous

vide, l'effet d'un transfert d'hélium devient négligeable. Si ce dispositif entraîne une surconsommation, il permet en revanche de re-remplir le cryostat pendant une acquisition de données sans que le refroidissement créé ne condense trop d'hélium dans V_{Im} .

3.4.2 Pertes de charge

Nous devons aussi vérifier que le diamètre choisi de 0.3 mm n'induit pas des pertes de charge excessives, qui fausseraient d'une part la mesure de la pression dans la cellule, et d'autre part, la détermination de la quantité d'hélium dans le volume amont V_{DM} . Le diamètre des capillaires a une influence importante puisque le gradient de pression varie en d^{-4} . Le gradient de pression induit dans ces capillaires par un débit massique \dot{m} [Kg/s] d'hélium peut s'écrire :

$$\frac{dP}{dx} = \frac{128}{\Pi d^4} \frac{\eta_{He}}{\rho_{He}} \dot{m}, \quad (3.12)$$

où η_{He} est la viscosité de l'hélium (en Poiseuille [Pa.s]), et ρ_{He} , la densité volumique ([Kg.m⁻³]) de l'écoulement d'hélium.

Nous utilisons des débits dans la gamme [0.1 cctpn/min ; 1 cctpn/min]. Evaluons donc le gradient de pression pour 1 m de capillaire à un débit $\dot{v}_{DM} = 1$ cctpn/min¹².

La température varie le long du capillaire. Dans l'hypothèse d'un profil linéaire de température, la perte de charge totale peut s'écrire :

$$\int_{x=0}^{x=L} \frac{dP}{dx} dx = \frac{128}{\Pi d^4} \dot{m} \int_0^L \frac{\eta_{He}}{\rho_{He}} dx \approx \frac{128}{\Pi d^4} \dot{m} \int_0^L \frac{dx}{L} \left(\frac{T}{T_{300}} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (3.13)$$

où nous avons utilisé le fait que le rapport $\left(\frac{\eta_{He}}{\rho_{He}} \right)$ est proportionnel à $T^{\frac{3}{2}}$. Ainsi, la perte de charge occasionnée dans le cas d'un profil linéaire vaut :

$$(\Delta P)_{lin} = \frac{2}{5} (\Delta P)_{300}, \quad (3.14)$$

où $(\Delta P)_{300}$ est la perte de charge dans le cas où les capillaires sont à 300 K sur toute leur longueur. Pour donner un ordre d'idée, à P=2 bar et T = 300 K, le rapport $\left(\frac{\eta_{He}}{\rho_{He}} \right)$ vaut $6.22 \cdot 10^{-5} m^2 \cdot s^{-1}$. Pour un débit massique $\dot{m} = 3 \mu g/sec$ (équivalent à 1 ccTPN.min⁻¹) dans un capillaire Φ 0.3 mm de longueur L = 0.7 m, rempli d'hélium à $P \sim 2$ bar, on obtient une chute de pression théorique :

$$(\Delta P)_{lin} = \frac{2}{5} L \frac{128}{\pi d^4} \left(\frac{\eta_{He}}{\rho_{He}} \right)_{300} \dot{m} = 263 Pa = 2.6 mbar \quad (3.15)$$

¹²Ceci correspond à :

- un débit massique $\dot{m} = 3 \mu g/sec$.
- un débit molaire $\dot{M} = 4.510^{-5} mole/min = 0.75 \mu moles/sec$

Des mesures à ce débit menées sur notre système expérimental, avec deux tels capillaires en série, et à une pression de 1 bar, donnent une chute de pression de 20 mbar, équivalente à 5 mbar par capillaire à 2 bar. Il y a un facteur 2 entre théorie et expérience, qui pourrait provenir d'une faible erreur (20%) sur le diamètre des capillaires, mais l'ordre de grandeur prédit est correct.

Sur la figure 3.13 page 52, on constate qu'il y a deux capillaires d'accès à la cellule : un pour la remplir/vider, et un pour y mesurer la pression. L'intérêt est que le débit massique qui traverse le second est inférieur à celui qui traverse le premier. En effet¹³ ce débit est :

$$\dot{m}_{Quartz} = \dot{m} - \dot{m}_{DM} - \dot{m}_{cell} \quad (3.16)$$

avec $\dot{m}_{Quartz} = \dot{P} \cdot \frac{4 \cdot V_{Quartz}}{RT}$ et $\dot{m}_{DM} = \dot{P} \cdot \frac{4 \cdot V_{DM}}{RT}$

Pendant une expérience d'adsorption/désorption d'aérogel, il faut distinguer deux régions, celle loin de la pression de vapeur saturante bulk, et celle proche, où nous verrons qu'a lieu l'essentiel de la condensation dans l'aérogel.

Dans la première région, où $\dot{P} \neq 0$, il apparaît une différence de pression entre la cellule et la jauge de pression. V_{DM} et V_{Quartz} ont une valeur similaire, et notre cellule a un volume géométrique de 1.2 cc. Si cette dernière est remplie d'hélium gazeux à 5 K, les trois volumes V_{DM} , V_{Quartz} et V_{Cell} (ramené à 300 K) sont approximativement équivalents. Il vient alors que $\dot{m}_{Quartz} \sim \frac{\dot{m}}{3}$ et $\dot{m} - \dot{m}_{DM} \sim \frac{2}{3} \cdot \dot{m}$. Compte tenu du résultat donné dans l'équation 3.15, on s'attend alors aux gradients de pression suivants pour un débit de 1 ccTPN, $P_{Quartz} - P_{cell} \sim (-1)$ mbar et $P_{Quartz} - P_{DM} \sim (-2)$ mbar. La différence entre P_{Quartz} et P_{cell} est faible par rapport à l'écart à la pression de vapeur saturante dans cette région. Celle entre P_{Quartz} et P_{amont} affecte le calcul de la quantité d'hélium contenue dans le volume chaud amont. Mais comme $V_{DM} \sim 30 \text{ cm}^3$, l'erreur commise est négligeable, bien inférieure au ccTPN même pour une erreur de 10 mbar sur la pression côté amont.

A l'approche d'un palier de pression, la quantité \dot{P} tend vers zéro. Les quantités \dot{m}_{Quartz} et \dot{m}_{DM} tendent alors à s'annuler. L'essentiel de la masse d'hélium injectée va donc se condenser dans la cellule. La conséquence intéressante est que le gradient de pression induit par le débit \dot{m}_{Quartz} entre la jauge de pression et la cellule devient négligeable. La jauge de pression mesure alors correctement la pression dans la cellule, d'autant que, dans cette région, nous avons travaillé avec des débits jusqu'à dix fois plus faibles. La différence de pression entre le débitmètre et la cellule, elle, passe de 2 à 3 mbar, mais l'erreur induite sur la quantité d'hélium contenu dans le volume chaud amont reste négligeable.

Il y a une autre source d'erreur concernant la lecture de la pression dont nous n'avons pas encore parlé : le gradient de pression hydrostatique dans les capillaires d'amenée. Le

¹³ \dot{m}_{cell} est la quantité de masse d'hélium qui se condense dans la cellule. C'est à dire qui y reste.

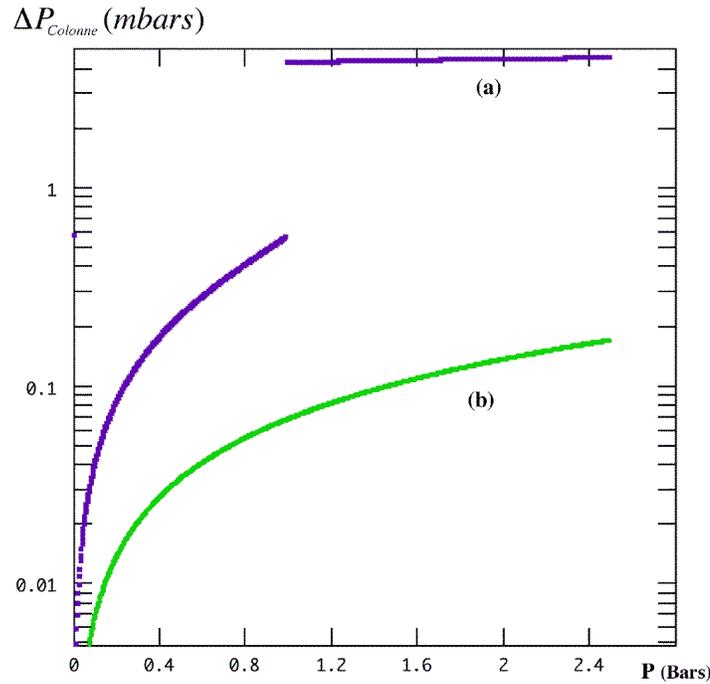


Fig. 3.16: Suppression induite par le poids de la colonne d'hélium dans les capillaires d'accès en fonction de la pression dans le circuit. (a) est la contribution des 35 cm de hauteur des bobinages Φ 0.2 mm au fond du vase et des capillaires de connexion à la cellule. (b) est la contribution des capillaires sous vide, essentiellement remplis de gaz.

graphique 3.16 montre que l'augmentation de pression dans les capillaires sous vide est complètement négligeable devant celle qui se produit dans les capillaires Φ 0.2 mm situés au fond du vase et les capillaires de connexion à la cellule. Ce $\Delta P_{Colonne} = P_{Quartz} - P_{Cell}$, de l'ordre de 4 mbar, ne dépend que de la pression dans le circuit, et cette dépendance est faible. En effet, $\delta(\Delta P_{Colonne}) < 0.3$ mbar lorsque P varie entre 1 et 2.5 bar. En dessous de 1 bar, $\frac{d\Delta P_{Colonne}}{dP} \sim 0.6$ mbar/bar.

3.5 Dispositifs hors cryostat (m_{Tot} et V_{Ext})

3.5.1 Régulation des volumes "chauds"

Le Débitmètre (DM) et la jauge de pression sont situés en dehors du cryostat. A chacun de ces deux instruments est associé un tableau de vanes (voir figure 3.17). Le volume extérieur (V_{Ext}) est de l'ordre de 100 cm^3 , et se répartit approximativement comme suit : $\frac{1}{3}$ pour V_{DM} , $\frac{1}{3}$ pour V_{Quartz} et enfin, $\frac{1}{3}$ pour le volume contenu dans les tuyaux Φ 2 mm qui relie les tableaux de vanes du débitmètre et de la jauge de pression au sommet du cryostat. En l'absence de précautions particulières, l'intégralité de V_{Ext} serait soumise

aux variations de température de la salle. Celles-ci peuvent aisément atteindre trois à quatre Kelvin en six heures. Elles génèrent alors des transferts "artificiels" de masse entre les différentes parties du circuit gazeux. En effet, comme $m_{Ext} = \frac{4 \cdot V_{Ext} P}{RT_{Salle}}$, le débit engendré par une telle variation de la température ambiante entre les volumes "chauds" et le cryostat peut atteindre $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ ccTPN/min. Ce qui correspond à des transferts de masse équivalents à $\pm 5\%$ d'un débit faible (0.1 ccTPN/min). Soit une erreur de $\pm 5\%$ sur la valeur de $m_{Tot} - m_{Ext}$. Installer un climatiseur, outre le coût important requis, ne réglerait pas complètement le problème. L'inhomogénéité de la température de l'air rend son contrôle difficile. La mesure donnée par un thermomètre est purement locale et ne rend pas compte des fluctuations spatiales complexes qui peuvent survenir tout au long d'une journée (ouverture d'une porte, mouvements dans la salle...). Nous avons donc privilégié une autre approche. Nous avons entrepris de confiner un maximum du circuit gazeux situé hors cryostat dans des enceintes thermostatées (voir figure 3.17).

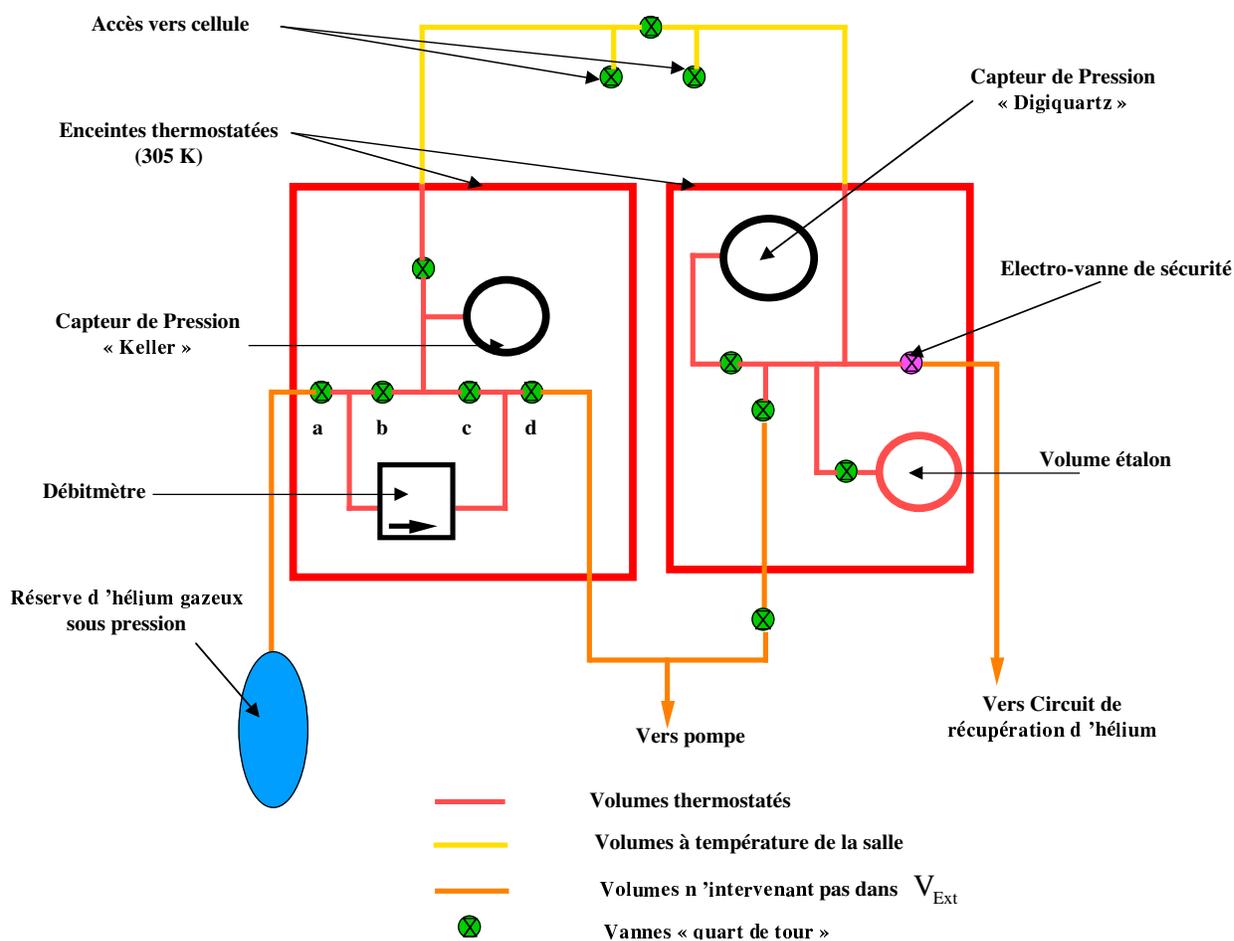


Fig. 3.17: Description du circuit gazeux situé hors cryostat.

Ce sont des boîtes réalisées en cuivre. Les faces extérieures sont recouvertes d'un matériau isolant en polymère expansé. Collé sur le métal, court un fil résistif d'une résistance totale d'environ 80Ω . La température est régulée via des ponts de régulation de puissance (pouvant délivrer jusqu'à 50 Watt). La sonde de régulation est une diode AsGa collée à la paroi métallique, et l'air extérieur est utilisé comme source froide¹⁴. Ces boîtes assurent une température stable à 0.1 K. Il reste toutefois une partie de V_{Ext} que n'avons pas pu isoler et qui reste soumise aux variations de T_{Salle} . Ce sont les tuyaux qui raccordent les boîtes au sommet du cryostat. Le volume soumis à ces variations n'est plus que de 33 cm^3 , soit 30% du volume extérieur. On aurait pu encore diminuer cette valeur en rapprochant les tableaux de vanes du sommet du cryostat mais l'ergonomie de l'ensemble en aurait trop souffert. Au final, les fluctuations de la température de la salle induisent des transferts de masse (entre les volumes extérieurs et les volumes dans le cryostat) Δm_{Ext} équivalents au maximum à $\pm 2\%$ du débit le plus faible que l'on ait utilisé ($0.1\text{ ccTPN}/\text{min}$ (ou $3\cdot 10^{-6}\text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$) et ce, pour une variation $\Delta T_{Salle} = 3$ Kelvin en six heures¹⁵.

Les différentes composantes de V_{Ext} sont mesurées par détente dans un volume calibré situé dans une des boîtes thermostatées à 305 K. La valeur déduite pour l'ensemble de V_{Ext} suppose que toutes ces composantes sont à 305 K. Ce n'est pas le cas des tuyaux reliant les boîtes au sommet du cryostat qui sont à la température de la salle. Le volume géométrique réel est donc inférieur au volume effectif trouvé, $V_{Ext}^{[305\text{ K}]}$. Néanmoins, ce volume effectif a l'intérêt que la quantité d'hélium dans le circuit hors cryostat, exprimée comme un volume dans les conditions normales de température et de pression ($T_0 = 273.15\text{ K}$, $P_0 = 1\text{ atm}$), s'écrit simplement, en ccTPN : $V_{Ext}^{[ccTPN]} = V_{Ext}^{[305\text{ K}]} \cdot \frac{T_0}{T_{305}} \cdot \frac{P}{P_0}$.

On obtient pour $V_{Ext}^{[305\text{ K}]}$ la valeur de 113 cm^3 dans la configuration remplissage (sur la figure 3.17 vanes (a,b,c,d) = (0,1,0,1)¹⁶), et 115.6 cm^3 dans la configuration vidange (vanes (a,b,c,d) = (1,0,1,0)).

¹⁴Ce qui suppose que la température de régulation choisie soit relativement élevée afin que le dispositif puisse fonctionner été comme hiver. Nous avons choisi de réguler ces boîtes à $T_{Boites} = 305\text{ K}$. Plus chaud, les boîtiers de régulation éprouveraient des difficultés les jours les plus froids.

¹⁵Ces transferts induits ne sont pas stochastiques. Sur vingt-quatre heures, les dérives peuvent très bien se compenser, si, d'un jour à l'autre, la température moyenne dans la salle reste la même. A contrario, il est des successions de jours où T_{Salle} peut globalement varier de façon importante, l'erreur est alors cumulative. C'est le cas lors des week-end d'hiver, lorsque le chauffage est coupé dans le bâtiment.

¹⁶0 : vanne ouverte, 1 : vanne fermée

3.5.2 Calibration et stabilité du débitmètre

Le débitmètre est piloté par un boîtier électronique qui l'alimente et qui permet de lui imposer une consigne de débit. Un système P.I.D intégré régule le flux gazeux par l'intermédiaire d'une micro-pointe couplée à un positionneur électro-magnétique. Ce boîtier délivre un signal U_{DM} entre 0 et 5 Volts, proportionnel au débit gazeux massique. En faisant débiter notre débitmètre dans le volume calibré pour différentes consignes, on obtient le graphique 3.18a.

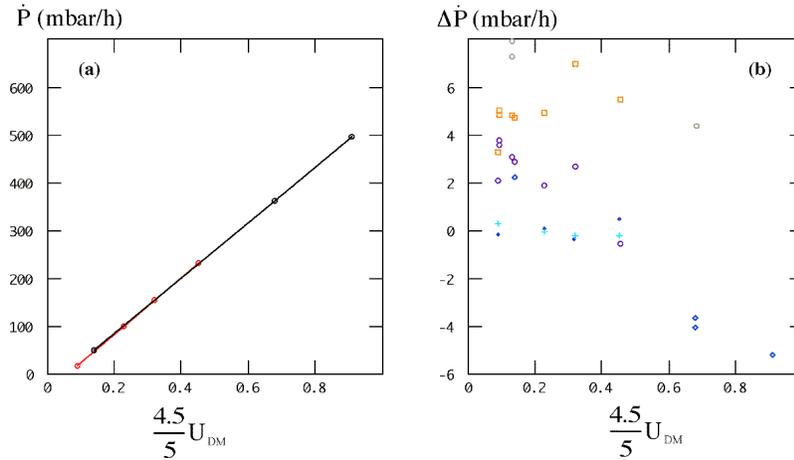


Fig. 3.18: (a) : Dérivée par rapport au temps de la pression dans le volume étalonné en fonction de la tension délivrée par le boîtier du débitmètre. L'abscisse est convertie en débit nominal en ccTPN/min (le débit maximal de 4.5 ccTPN/minute correspond à une tension 5V). (b) : Ecart à l'ajustement linéaire déduit des données du graphe (a) (représenté par la droite dans ce graphe), pour une série de mesures différentes de $\frac{dP}{dt}$ en fonction de $\frac{4.5}{5} \cdot U_{DM}$.

De ce graphique on peut tirer les deux paramètres (α, β) tels que :

$$debit([cctpn/min]) = \alpha(U_{DM} - \beta) \quad (3.17)$$

La quantité $ccHe$ d'hélium injectée dans le circuit gazeux se déduit alors par intégration temporelle du débit obtenu : $ccHe = ccHe + \Delta t_{acq}.debit$, où Δt_{acq} est le laps de temps entre deux acquisitions. Nos mesure sur le premier échantillon B100 furent effectuées avec ce protocole, uniquement basé sur la lecture du signal délivré par le débitmètre. La figure 3.18a rend bien compte du caractère linéaire du dispositif. Toutefois, il y a des problèmes de reproductibilité. Ainsi, pour une même valeur de consigne affichée sur le boîtier du débitmètre, le débit peut être différent d'une fois sur l'autre. Ceci peut être dû à une hystérésis mécanique de la position du pointeau. Nous avons effectué des tests avec différentes valeurs de pression amont (déterminée par le détendeur de la bouteille d'hélium sous pression, voir figure 3.17) et aval (pression dans le circuit). Sur la figure 3.18b, nous avons tracé la différence entre le $(\frac{dP}{dt})$ mesuré à chaque fois et celui extrapolé de la droite ajustée sur les mesures de la figure 3.18a .

Dans le cas de faibles débits, ces erreurs sont dramatiques. Elles peuvent correspondre, pour un débit de 0.1 ccTPN/min, jusqu'à à 20% du débit! Le rôle de la différence de pression entre l'amont et l'aval du débitmètre n'a pas été clairement établi lors de ces tests. Ces erreurs sont toutefois compatibles avec les données constructeur de ce modèle de débitmètre. Elles assurent une stabilité de $\pm 0.75\%$ du "débit instantané" et de $\pm 0.25\%$ du "débit pleine échelle", ce dernier chiffre correspondant à ± 0.01 ccTPN/min.

Suite à ce constat, nous avons décidé de ne plus utiliser le signal U_{DM} . Chaque fois que nous modifions la consigne donnée au débitmètre, nous mesurons son débit réel en le faisant débiter pendant une demi-heure dans nos volumes extérieurs thermostatés et calibrés. De la mesure du $\frac{dP}{dt}$, on déduit un débit, que l'on intègrera pour déterminer le nombre de ccTPN transférés pendant une expérience. Une fois ce débit déterminé, il est impératif de ne plus modifier la consigne du débitmètre. Nous avons testé la fiabilité d'une telle procédure. Ainsi, nous avons simulé un cycle d'adsorption/désorption mettant en jeu nos volumes extérieurs et un volume étalonné de 556 cm^3 , que l'on a placé dans l'enceinte isolée contenant le digiquartz, et qui joue le rôle de la cellule (connecté aux vannes intitulées "accès cellule" sur la figure 3.17). Les quantités de ccTPN transférés, ainsi que les débits utilisés, sont du même ordre de grandeur que ceux transférés pendant une expérience réelle.

Le graphique 3.19b montre la différence¹⁷ $\Delta ccTPN$ au cours du temps. On constate que l'erreur engendrée par les dérives du débitmètre entre deux calibrations devient négligeable. Pour 1000 ccTPN transférés à 1 cc TPN/minute et 70 à 0.1 ccTPN/min, il y a une incertitude de seulement 2 ccTPN. Ce qui est largement meilleur que ce que nous avons en utilisant directement le signal U_{DM} . Le protocole est contraignant, car il contient beaucoup d'étapes. Pour le remplissage par exemple, il faut effectuer les étapes suivantes :

¹⁷Le débit est mesuré avant ouverture sur la cellule, il vaut :

$$debit_{mesure} = \left(\frac{dP}{dt} \right)_{calibration} \cdot \frac{273}{305} \cdot V_{Ext}$$

Dans le cadre de notre simulation, étant donné que nous contrôlons tous les volumes, on connaît la quantité réelle de ccTPN contenue dans l'ensemble $V_{Ext} + V_{Etalon}$ à tout instant :

$$ccHe_{reel} = \frac{P}{P_0} \cdot \frac{273}{305} \cdot (V_{Ext} + V_{Etalon})$$

On en déduit la valeur de $\Delta ccTPN$:

$$\Delta ccTPN = debit_{mesure} \cdot \Delta t - ccHe_{reel}$$

- On débite d’abord, à débit rapide (environ 1 ccTPN/min) pendant une demi-heure dans V_{Ext} seulement. On en déduit un débit (par ajustement de la courbe (Temps, $\frac{dP}{dt}$) : $debit_{mesure}^{debit-fort}$. A partir de là, on ne touche plus à cette consigne.
- On vide lentement (grâce à une micro-vanne située entre V_{Ext} et la pompe) l’hélium utilisé pour cette calibration. Cette vidange du circuit ne doit pas être brutale mais continue, un changement brusque de la différence entre pression avale et amont du débitmètre induirait des fluctuations et invaliderait la procédure. On rentre dans le logiciel la valeur de $debit_{mesure}^{debit-fort}$ à intégrer.
- Puis on ouvre le circuit sur la cellule. En même temps, on démarre l’intégration $ccHe = debit_{mesure}^{debit-fort} \cdot \Delta t$
- Lorsque la pression s’approche de la pression de vapeur saturante, on ferme l’accès à la cellule, on arrête l’intégration du débit (ccHe est constante, la cellule est isolée) et on remesure le débit (afin de détecter une éventuelle dérive). Puis on change la consigne du débitmètre afin d’avoir un débit plus faible.
- On réitère la calibration de $debit_{mesure}$ pendant une demi-heure, puis, en continuant à débiter, puis, grâce à la microvanne, on abaisse délicatement la pression dans V_{Ext} égale jusqu’à retrouver celle qui régnait dans la cellule avant qu’elle ne soit isolée. On se retrouve alors dans le même état qu’avant le changement de consigne tout en connaissant le nouveau débit.
- On rouvre l’accès à la cellule et on relance l’intégration de $ccHe = debit_{mesure}^{debit-faible} \cdot \Delta t$.

Pour la vidange, une succession d’étapes similaire est mise en oeuvre. Ce protocole, développé dans le cadre de l’étude de notre second échantillon N102, a été essentiel pour obtenir des données fiables sur la densité de l’hélium confiné dans cet aérogel.

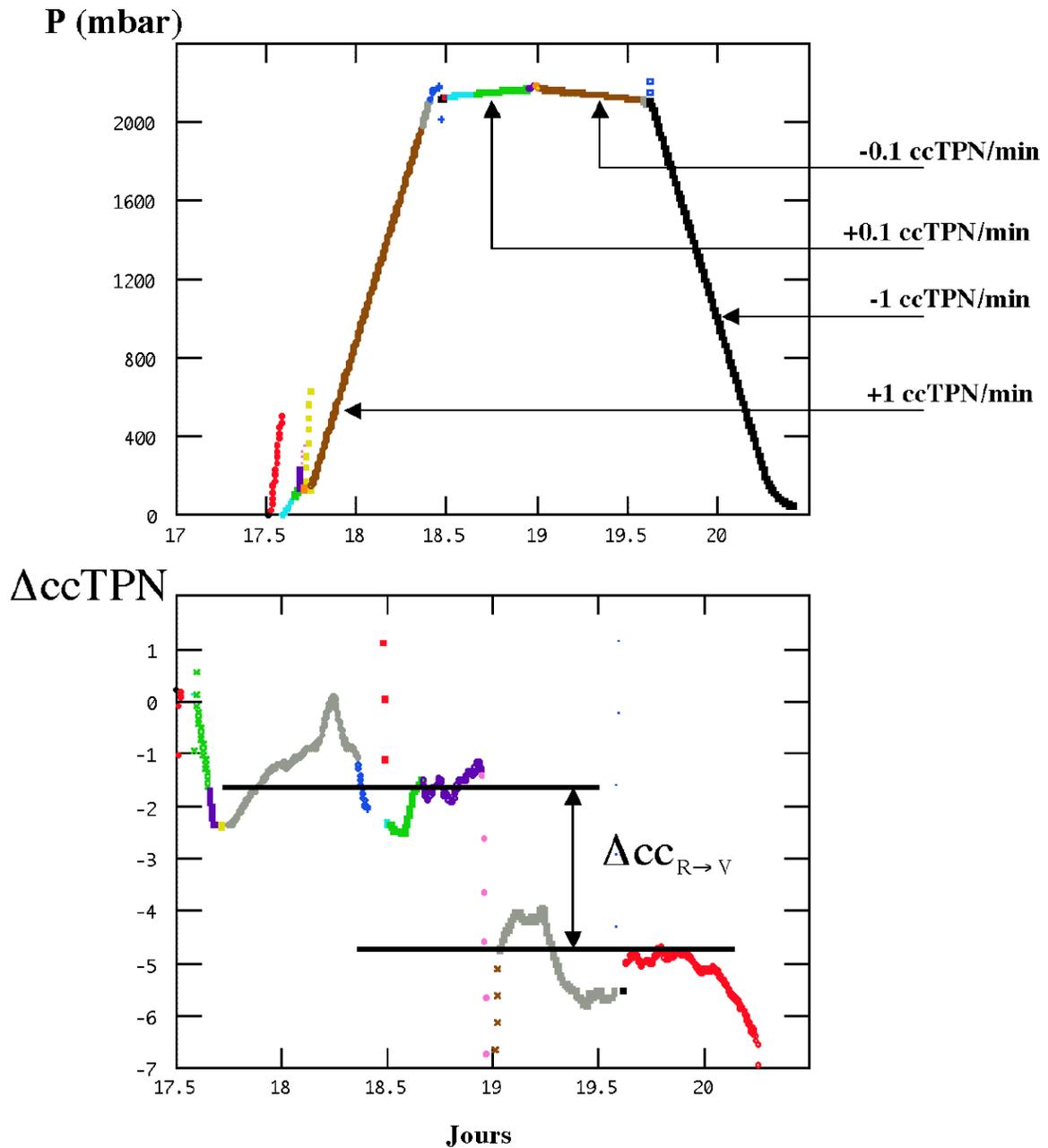


Fig. 3.19: Graphe (a) : Pression mesurée en fonction des jours. Au remplissage comme à la vidange, deux débits ont été utilisés. Un débit rapide (1 ccTPN/min) et un lent (0.1 ccTPN/min). Graphe (b) : Différence entre les ccTPN intégrés à partir du du débit mesuré dans V_{Ext} avant ouverture sur la "fausse cellule" et la quantité réelle de ccTPN contenue dans l'ensemble $V_{Ext} + V_{Etalon}$. Dans cette figure, nous avons pris la même valeur de V_{Ext} au remplissage et à la vidange. Ces deux valeurs diffèrent en fait de 2.6 cc, ce qui explique le saut $\Delta cc_{R \rightarrow V}$ observé entre le remplissage et la vidange. Dans la pratique, nous prenons bien en compte cette différence de volume à chaque inversion remplissage-vidange.

Chapitre 4

Résultats sur l'aérogel "basique" B100

4.1 Introduction : description expérimentale

4.1.1 l'échantillon "B100"

Une fois la construction du cryostat optique achevée, nous avons dans un premier temps décidé d'étudier un échantillon d'aérogel provenant du même bloc que celui étudié par C. Gabay pendant sa thèse. Il s'agit d'un aérogel synthétisé sous pH basique de densité $100 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Les aérogels qui nous sont fournis par le Laboratoire des Matériaux Vitreux de Montpellier sont des cylindres d'un diamètre variant de 13 à 14 mm. Ils nous sont livrés dans des tubes à essai et se fracturent aisément. Les portions intactes peuvent avoir une longueur variable comprise entre trois et dix centimètres. Afin d'obtenir un échantillon à même de rentrer dans notre cellule optique, je suis allé découper des tranches d'épaisseur adaptée (4 mm) à Montpellier. La découpe se fait au moyen d'une scie diamantée montée sur une meuleuse électrique. Cette scie est épaisse, et la découpe de tranches est délicate. du coup, la tranche de B100 utilisée pendant cette thèse fut hélas scindée en deux demi-lunes pendant l'opération, d'épaisseur 2.6 mm seulement. C'est une de ces demi-lunes que nous avons utilisée. La fracture du cylindre s'est faite approximativement suivant un plan diamétral du bloc cylindrique initial. Il est difficile de déterminer géométriquement le volume de la tranche : ses faces ne sont pas strictement parallèles, et la mesure de l'épaisseur au moyen d'un pied à coulisse est délicate. Un ergot de volume indéterminé est de plus resté en place. D'après une image du type de celle montrée en figure 4.2 page 70, et les mesures effectuées directement sur l'échantillon, on déduit un volume de 0.21 cm^3 . Pour vérifier a posteriori cette valeur, nous avons pesé l'échantillon sur une micro-balance pour remonter à son volume grâce à sa densité moyenne qui nous a été indiquée par le LMV de Montpellier. Hélas, cette mesure ne nous fournit qu'une limite inférieure de 0.17 cm^3 , car l'échantillon était alors, suite à une erreur de manipulation, amputé de son ergot.

Dans la suite le volume de l'échantillon B100 sera considéré comme étant de 0.2 cm^3 à 10% près.

4.1.2 Le dispositif optique

Le dispositif optique est décrit par le schéma 4.1. Le faisceau lumineux, issu d'un laser polarisé HeNe 10 mW, passe d'abord dans un élargisseur de faisceau composé d'un objectif de microscope et d'une lentille montés de manière afocale. Le faisceau élargi est alors scindé en deux par un cube séparateur. La partie du faisceau non déviée est utilisée pour fabriquer une nappe laser au centre de la cellule, étendue suivant la direction verticale par la lentille cylindrique C2, et focalisée dans la direction transverse par la combinaison de C2 et de la lentille sphérique S2. L'épaisseur de la nappe est de l'ordre du dixième de mm. Deux caméras (huit bits analogiques "Cohu", équipées d'objectifs motorisés Computar) imagent la cellule sous des angles respectifs de 45° et 90° par rapport à la nappe laser incidente, ce qui permet de mesurer la diffusion dans deux directions différentes. Pour éviter d'avoir une anisotropie triviale due à la polarisation, la polarisation de la nappe est verticale (perpendiculaire au plan d'incidence). Devant chaque caméra, une lentille de focale 15 ou 20 cm permet d'imager la cellule à l'infini. La partie du faisceau laser réfléchi par le cube traverse directement l'ensemble de la cellule sous une incidence de 90° , après avoir été fortement atténuée (d'un facteur 10^4 à 10^5). Ceci permet d'imager, grâce à la caméra "45", la cellule en transmission, et de visualiser l'interface liquide-vapeur en dehors de l'aérogel, comme on le voit sur la figure 4.2.

Une image typique récoltée par la caméra "45" est montrée en figure 4.2(b). Ces images sont digitalisées et enregistrées sur MacIntosh via une carte de capture d'images (Scion) et un logiciel C++ écrit par L.Puech (utilisant la librairie "manip" développée au CRTBT par ce dernier et Alain Benoît). Les données pertinentes de l'expérience, telles que l'heure absolue, la pression, la température de la cellule, la quantité d'hélium injectée dans le système, les signaux des différentes photodiodes, . . . , sont contenues dans les images acquises. Ceci permet de comparer facilement les résultats d'imagerie aux données thermodynamiques. Afin de réduire la taille des images, nous n'enregistrons pas l'intégralité de la cellule mais seulement une partie plus restreinte contenant l'essentiel de ce qui nous intéresse (figure 4.2).

Bien que l'aérogel de type basique B100 soit relativement transparent, il diffuse, à l'état vide, la lumière de façon isotrope¹. L'intensité optique que l'on peut éventuellement observer à l'intérieur de l'échantillon en excès de ce niveau de base est directement imputable à l'hélium transféré. Les images ici montrées sont "logarithmiques". C'est à dire que les

¹Le libre parcours moyen correspondant est évalué à 5 cm environ : cf §6

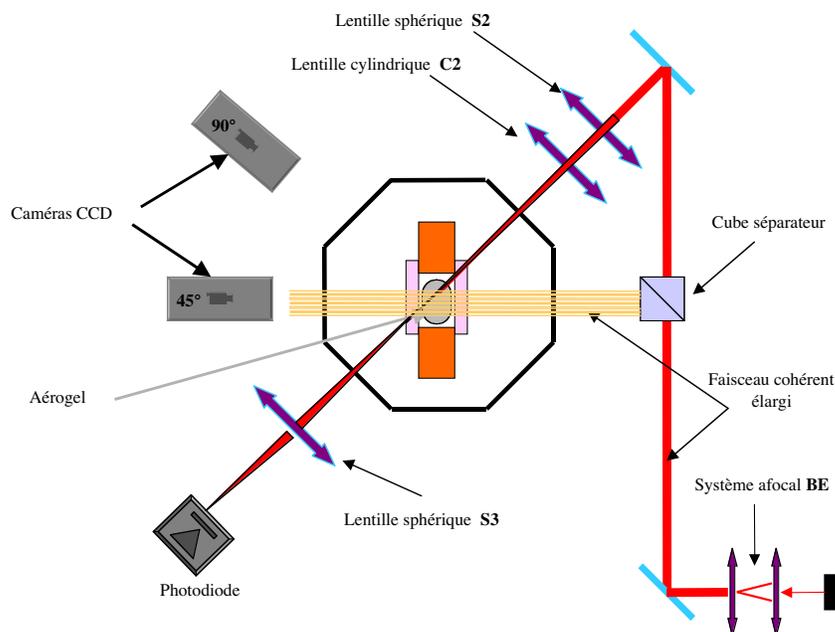


Fig. 4.1: Chemin optique utilisé pour l'étude de l'échantillon B100. Un premier chemin optique construit une "nappe laser" qui va illuminer l'échantillon avec une incidence de 45° . Une partie du faisceau laser est interceptée pour réaliser un faisceau large de lumière cohérente qui éclaire la cellule en incidence normale. La photodiode récupère toute la lumière de la nappe qui n'a pas été diffusée par l'aérogel via la lentille S3 qui refocalise la nappe sur la photodiode. Deux caméras filment la cellule, et récoltent la lumière diffusée à respectivement 45° et 90° de l'incidence de la nappe.

niveaux de gris ne sont pas directement proportionnels à la quantité de lumière reçue par les pixels de la caméra mais au logarithme de cette quantité ².

4.1.3 Les débits d'hélium

Nous avons réalisé des isothermes à cinq températures différentes : 4.47 K, 4.71 K, 4.958 K, 5.082 K et 5.137 K. Pour chacune de ces températures, quatre vitesses de cycle remplissage/vidange ont été explorées. En terme de débits, ces quatre vitesses sont nominale-ment 1, 0.5, 0.25, et 0.125 ccTPN/min. Les vrais débits sont plus faibles, par suite d'un faux zéro du signal de sortie du débitmètre. Dans les expériences sur B100, nous avons déduit la quantité totale d'hélium transférée dans le circuit expérimental par intégration de ce signal de sortie, corrigé d'un faux zéro supposé constant de 0.065 ccTPN/min. Les

²Comme le fait la rétine de l'oeil humain

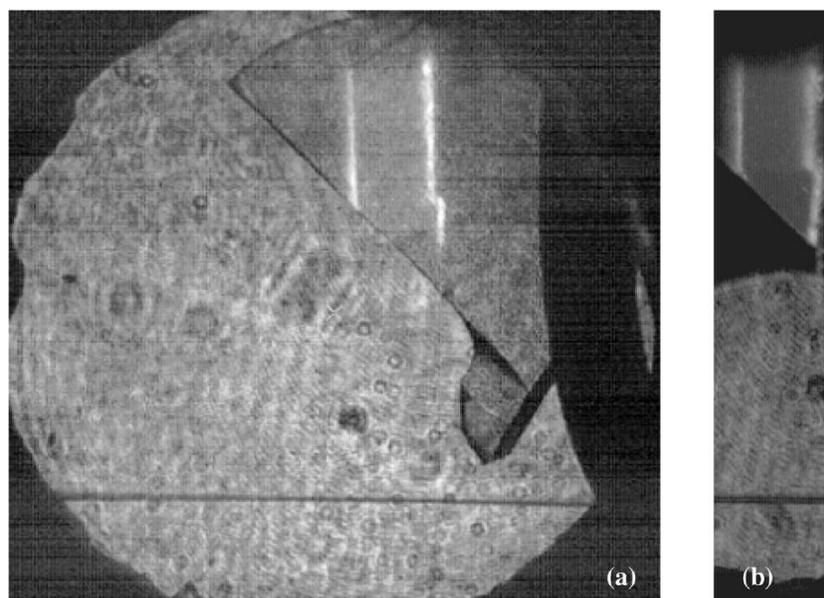


Fig. 4.2: A gauche (a) : image complète de la cellule vue à 45 deg. On y distingue la demi-lune d'aérogel. Sur cette image, l'ensemble de la cellule est illuminé par un éclairage cohérent. La nappe laser éclaire l'aérogel seulement. On constate que les bords de l'échantillon diffusent plus que l'intérieur. On voit également l'interface liquide-vapeur de l'hélium "bulk" situé hors de l'aérogel. En ombre chinoise, un des capillaires de refroidissement qui fut ultérieurement supprimé. A droite (b) : Image qui sera enregistrée. La lumière cohérente (utile pour constater la présence de liquide "bulk") est limitée par un diaphragme au bas de la cellule pour ne pas parasiter le signal optique provenant de la nappe laser et diffusé par l'aérogel.

Débits nominaux	Débits corrigés	Incertitude
$1ccTPN.min^{-1}$	$0.94ccTPN.min^{-1}$	5%
$0.5ccTPN.min^{-1}$	$0.44ccTPN.min^{-1}$	10%
$0.25ccTPN.min^{-1}$	$0.19ccTPN.min^{-1}$	15%
$0.125ccTPN.min^{-1}$	$0.075ccTPN.min^{-1}$	20%

Tab. 4.1: Tableaux de correspondance entre les débits affichés (nominaux) et les débits corrigés du faux zéro du débitmètre.

problèmes liés à la stabilité du débit mètre (développés dans la partie 3.5.2 page 62) n'étaient pas pris en compte, et notamment, le débit n'était pas recalibré à chaque fois. Aussi, pour cet échantillon, la quantité d'hélium transféré dans le système gazeux est entachée d'imprécision, surtout aux débits faibles. Le tableau 4.1 donne les débits nominaux affichés, leur valeur après correction du faux zéro et enfin l'erreur maximale possible (obtenue en supposant une erreur sur le faux zéro de $\pm 0.01\%$ au plus, et une précision globale de 5%) .

4.2 Etude détaillée : Exemple d'un cycle à 4.47 K

Dans un premier temps, je vais décrire en détail les résultats des isothermes réalisées à $T=4.47$ K. Ceci me permettra de dégager plusieurs points d'intérêt, à la lumière desquels je discuterai ensuite les résultats pour les autres températures.

4.2.1 Isothermes d'adsorption-désorption

La quantité effectivement mesurée par notre débitmètre est la masse totale d'hélium l'ayant traversé, donc la quantité totale de ccTPN transférés dans l'intégralité de notre système (voir partie 3.4 page 49). Dans la figure 4.3, nous comparons l'isotherme (b) effectivement réalisée en remplissant la cellule à un débit de 0.5 ccTPN/min (i.e 90μ g.min⁻¹), à celle attendue (a) dans l'hypothèse où l'aérogel ne modifierait pas la densité de l'hélium par rapport à sa valeur 'bulk'. Cette isotherme théorique est calculée à partir des volumes extérieurs au cryostat, du volume des capillaires froids, et du volume de la cellule diminué du volume de silice, qui sont, soit déterminés expérimentalement, soit évalués géométriquement (voir table 3.1).

La première partie des courbes correspond à la compression du gaz dans l'ensemble du circuit. On constate que la courbe (b) s'écarte du comportement bulk (a). Ceci signe une adsorption de l'hélium sur les brins de silice. A $P=1$ bar, on observe la condensation de l'hélium dans les capillaires d'accès (V_{Im}). L'écart entre les pressions de liquéfaction calculée et mesurée provient du fait que, dans le calcul, la température du bain d'hélium du cryostat est arbitrairement fixée à 4.2 K, alors que dans la réalité, cette température fluctue avec la valeur de la pression atmosphérique, et avec la hauteur dans le bain. A l'approche de la pression de vapeur saturante pour cette température, la courbe (a) se comporte comme dans le cas présenté en figure 2.2 page 4. En revanche, en ce qui concerne la courbe (b), l'effet de l'adsorption sur la silice s'accroît (déviation de (b) par rapport à (a)) jusqu'à une zone dans laquelle la compressibilité augmente fortement, et ce pour une pression de 3 millibars inférieure à $P_{sat}(T = 4.47 K)=1266.5$ mbars. Cette région correspond à une condensation brutale de l'hélium dans l'aérogel. Le 'palier' de pression est plus horizontal que ce qui avait été mesuré par C. Gabay pendant sa thèse sur un échantillon similaire. La différence est peut-être due à des problèmes d'homogénéité dans son échantillon, causés par la plus grande taille de ce dernier (1.4 cm de diamètre et 5 cm de long environ, contre 2.6 mm d'épaisseur ici), ou au par le fait qu'il avait été synthétisé autour d'une tresse lâche de cuivre pour améliorer sa conduction thermique. Quoiqu'il en soit, ce quasi-plateau de pression fait inévitablement penser à celui que Wong et al [5] avaient observé, et donc, à une véritable transition de phase.

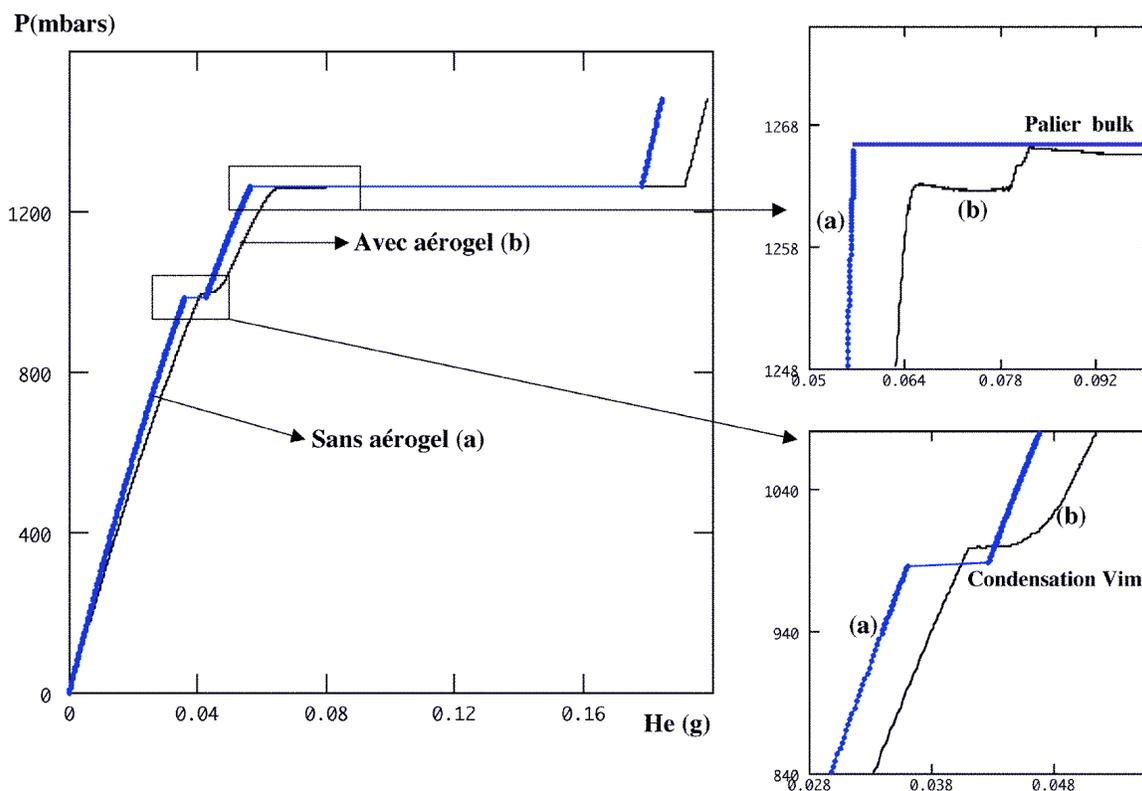


Fig. 4.3: Pression dans la cellule contenant l'échantillon d'aérogel en fonction de la masse transférée dans le système dans deux cas : (a) cas de la cellule sans aérogel (calcul), (b) en présence de l'aérogel (mesure). Les deux agrandissements mettent en valeur deux zones particulières. En bas à droite, la condensation de l'hélium dans les capillaires d'accès traversant le vase du cryostat. En haut à droite, les abords du palier de condensation bulk.

Que se passe-t-il lorsque maintenant lorsqu'on vide le système ? Un des résultats forts de la thèse de C.Gabay était l'existence d'une hystérésis entre l'adsorption et la désorption. Le graphe 4.4 compare l'isotherme d'adsorption précédente et celle parcourue en vidant la cellule à la même vitesse, soit un débit de $-0.5 \text{ ccTPN /min} = -90 \mu \text{ g/min}$. On distingue sur ce graphe un phénomène que nous avons souvent observé à la vidange, consistant en une oscillation périodique de la pression, dont l'amplitude augmente avec le débit d'hélium (l'aspect de la courbe expérimentale est dû au fait que cette oscillation est sous-échantillonnée par l'acquisition). L'instabilité d'une interface liquide dans les serpentins d'amenée qui passent à travers le bain d'hélium du cryostat pourrait être à l'origine de ce problème. Aux vitesses plus faibles, l'amplitude de ces oscillations de pression est cependant acceptable.

Comme au remplissage, une zone de grande compressibilité est observable, mais cette fois, la pression est de 10 millibars inférieure à la pression de vapeur saturante de l'hélium bulk. On observe donc bien une hystérésis de pression entre le remplissage et la vidange,

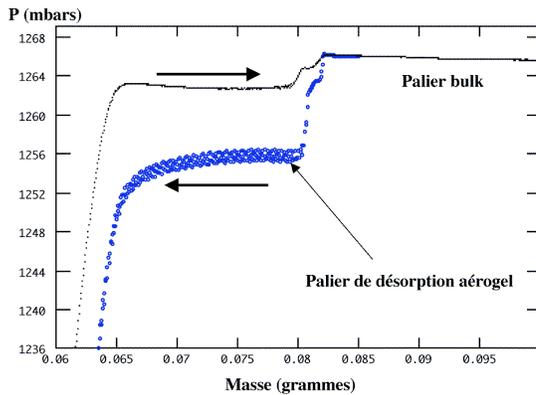


Fig. 4.4: comparaison des isothermes d'adsorption et de désorption à la vitesse de ± 0.5 ccTPN/min, correspondant à un temps de parcours du palier-aérogel d'environ trois heures.

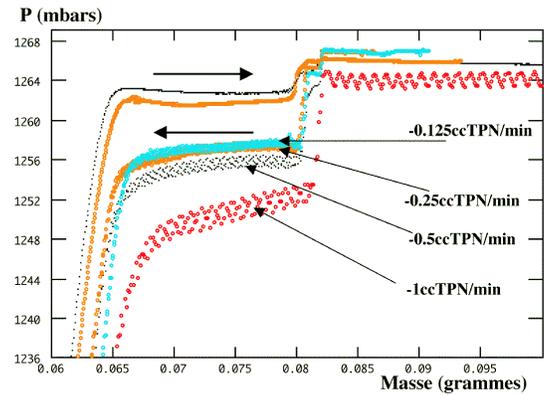


Fig. 4.5: Dépendance de la largeur du cycle d'hystérésis en fonction de la vitesse de cyclage. Les deux vitesses les plus lentes (0.25 et 0.125 ccTPN.min⁻¹) se recouvrent. Les vitesses de remplissage sont 0.25 et 0.5 ccTPN/min, la seconde correspondant à la pression la plus haute.

ce qui est en accord avec les résultats de C. Gabay. Comme discuté dans la partie 2.2.2 page 8, la largeur de ses cycles d'hystérésis dépendait de la vitesse à laquelle on les parcourait. Cette dépendance était attribuée à un effet thermique. En effet, la chaleur libérée (ou absorbée) lors de l'adsorption (désorption) induit un gradient thermique au sein de l'aérogel qui occasionne un déplacement de la pression de condensation (vers le chaud, donc vers les fortes pressions au remplissage, et vers les basses pressions à la vidange). Il faut noter que, telle qu'est placée notre jauge de pression, cet effet est contraire à celui induit par les pertes de charge. Toutefois, la largeur des cycles ne s'extrapolait pas à zéro pour des débits infiniment lents, ce qui suggérait l'existence d'une hystérésis intrinsèque, en plus de l'hystérésis thermique. La figure 4.5 montre l'évolution du cycle d'hystérésis dans notre expérience pour 4 vitesses de vidanges différentes et, pour plus de lisibilité, deux vitesses de remplissage seulement (0.25 et 0.5 cc TPN/min). Le temps mis pour parcourir le 'palier' de l'aérogel à la vidange varie d'environ 90 minutes à 20 h. Nous retrouvons à la fois l'effet de vitesse observé par Gabay, et l'existence d'une hystérésis intrinsèque, puisque les courbes pour les deux vitesses les plus lentes se superposent. Cette saturation de l'effet thermique est observée pour des temps de parcours plus courts que ceux observés par Gabay (voir figure 2.15 page 13). Cependant, l'échantillon de ce dernier était beaucoup plus gros que le nôtre, mais aussi 'dopé' en cuivre, ce qui rend la comparaison délicate.

Nous avons donc mis en évidence l'existence d'un palier de condensation de l'hélium dans l'aérogel, au remplissage comme à la vidange, avec une hystérésis entre les deux sens

de parcours. Maintenant, nous allons voir ce qui se passe visuellement le long de ces deux branches de l'hystérésis.

4.2.2 Observations optiques

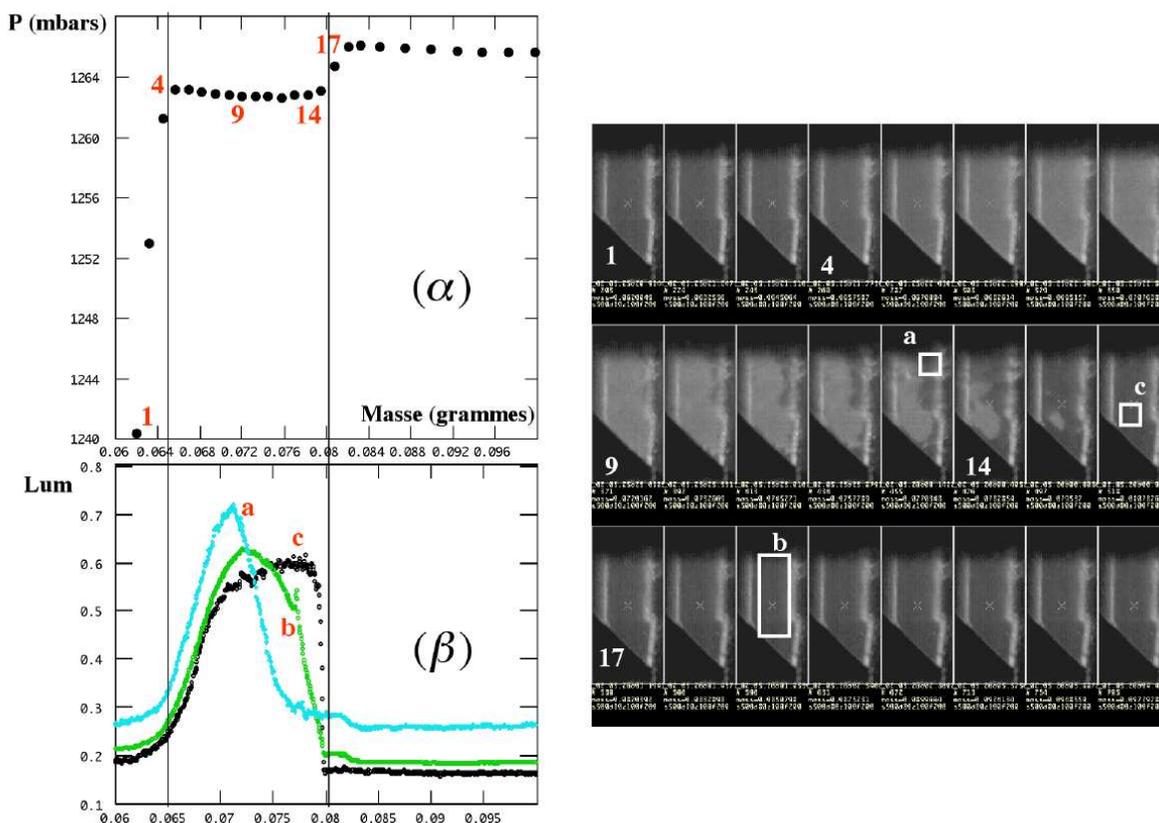


Fig. 4.6: Chaque image montrée correspond à un point de l'isotherme. L'ensemble des images se lit de haut en bas et de gauche à droite. Quelques points sont référencés et sur la chronophotographie et sur l'isotherme. L'intégration de la lumière diffusée par le système (Aérogel, Hélium) à 45° "Lum" est faite dans trois sélections rectangulaires spécifiques (a,b et c). La zone (c) correspond à l'endroit de l'aérogel où le signal optique demeure le plus longtemps. (a) est en revanche la première zone à redevenir "sombre". La sélection (b) embrasse quant à elle toute l'épaisseur de l'échantillon.

La figure 4.6 compare les images observées à 45° lors du remplissage à $0.5 \text{ ccTPN}/\text{min}$ à l'isotherme d'adsorption (α), agrandie au voisinage du plateau de condensation de l'hélium Bulk. Chaque point de l'isotherme correspond à une image en regard. Le graphique (β), quant à lui, donne l'évolution de l'intensité diffusée par trois régions différentes de l'aérogel, spécifiées par les sélections rectangulaires visibles sur la chronophotographie. 'Lum' est l'intensité lumineuse intégrée sur la surface de la sélection, après soustraction

du "background" de la CDD, évalué dans la zone complètement noire situé juste en dessous de l'aérogel. Comme nous l'avons déjà souligné, l'aérogel vide diffuse la lumière. La quantité "Lum" n'est donc jamais nulle, et présente une valeur plancher. L'échelle horizontale des deux graphiques est la même afin de comparer le signal optique et l'isotherme d'adsorption aux mêmes instants (et quantités d'hélium). La courbe (a) est décalée par rapport aux deux autres courbes car elle contient une des faces de découpe de l'aérogel qui diffusent fortement la lumière

L'image 1 se situe encore dans la partie de faible compressibilité de l'isotherme. Le signal optique observé est celui de la silice. L'adsorption d'un film liquide d'hélium uniforme sur les brins de silice ne modifie en effet que faiblement l'intensité diffusée, comme on le discutera plus loin. Par contre, le début du palier de condensation de l'hélium dans l'aérogel s'accompagne d'une augmentation rapide de l'intensité diffusée. Cette augmentation est relativement uniforme, comme on le constate sur les images, et aussi, plus quantitativement, sur les trois courbes (a) (b) et (c) de la figure 4.6 (β). Cette augmentation signifie que la densité de l'hélium dans l'aérogel présente des fortes fluctuations spatiales. Vers la mi-parcours du palier, apparaissent au bord droit de l'échantillon des régions "sombres". Ces zones sombres diffusent un peu moins la lumière que l'aérogel vide ou dans la portion gazeuse de l'isotherme. Elles correspondent donc à un remplissage local de l'aérogel par une phase homogène et dense, qui diminue le contraste d'indice optique entre la silice et son environnement. La suite du remplissage se fait par invasion de ces régions sombres au détriment des régions brillantes. Ainsi, sur la figure 4.6 (β), on observe une chute du signal observé dans la sélection (c), due au passage d'un front brillant-sombre. L'apparition des zones sombres est également concomitante avec un changement dans l'allure de la courbe (a) (qui correspond à la zone de l'aérogel qui reste brillante le plus longtemps). L'augmentation régulière du signal optique fait alors place à une saturation du signal, ce qui suggère que toute la masse d'hélium adsorbé dans l'aérogel sert à alimenter la croissance des régions sombres. Cet envahissement se termine dès que l'on atteint la fin du palier. L'intensité diffusée est alors minimale et stable, ce qui correspond à un état complètement rempli de l'aérogel. Comme nous le verrons (dans le cas de l'aérogel N102), la densité de l'hélium confiné à ce stade est égale ou supérieure à celle du liquide non confiné, ce qui est rassurant dans la mesure où la silice attire l'hélium. Nous éliminons ainsi la possibilité, suggérée par les expériences de Wong et de Gabay, d'une phase dense plus légère que le liquide libre. Finalement, une fois l'aérogel plein, la pression remonte ensuite jusqu'à atteindre la pression de vapeur saturante de l'hélium bulk, où il apparaît une interface liquide-gaz au fond de la cellule.

La croissance des régions sombres aux dépens des claires, associée à l'existence d'un quasi-palier de pression, pourrait faire conclure à une véritable séparation macroscopique

entre une phase dense homogène et une phase légère qui diffuse la lumière. On observe certes plusieurs domaines dispersés au sein de l'aérogel plutôt qu'une région sombre (dense) en bas, surmontée d'une région claire, mais cela pourrait simplement résulter du fait que la gravité a un effet négligeable par rapport aux hétérogénéités de densité de la silice. Nous verrons effectivement que ces régions sombres et claires apparaissent aux mêmes endroits, quelle que soit la vitesse, et, dans une certaine plage, la température, ce qui est bien en accord avec l'idée d'hétérogénéités macroscopiques de la silice. Nos résultats pourraient ainsi être vus comme confirmant les hypothèses de Wong et al [5]. Mais c'est oublier que la pression devient quasiment constante dès que l'intensité augmente, bien avant l'apparition de ces zones sombres. Si coexistence de phase il y a, c'est donc dans les zones brillantes qu'elle réside. Ce serait alors une coexistence de domaines à l'échelle microscopique. De fait, nous montrerons plus loin que le rayon maximal des domaines est au plus d'une centaine de nm.

La figure 4.7 reprend exactement le même principe que la figure 4.6 pour l'étude de la désorption. L'image 1 de la chronophotographie correspond alors à la situation de l'aérogel plein avec présence de liquide bulk dans la cellule. Le début de la vidange évacue le liquide de la cellule à la pression de vapeur saturante de l'hélium bulk, l'aérogel restant complètement rempli.

Puis la pression décroche jusqu'à atteindre le palier de désorption de l'aérogel. Dès le "début" de ce palier (image 6), des zones brillantes apparaissent par les bords de l'aérogel. Ces zones brillantes vont alors envahir l'ensemble de l'aérogel vers la mi-palier. Puis l'intensité de la lumière diffusée par l'aérogel diminue uniformément jusqu'à atteindre la valeur du signal de la silice nue. Une différence frappante avec le remplissage est la valeur beaucoup plus élevée (presque dix fois plus!) de la quantité de lumière diffusée, pour une même quantité d'hélium dans l'aérogel. Les régions microscopiques qui diffusent sont donc différentes dans les deux cas, ce qui suggère que les mécanismes mis en jeu lors de la vidange et du remplissage sont distincts.

Au niveau macroscopique, il y a certaines ressemblances entre les motifs dessinés au remplissage et à la vidange : les premières zones à devenir sombres pendant l'adsorption, tendent à être les dernières à devenir brillantes à la désorption. Ceci se traduit par une similitude de l'allure des courbes (a) (b) et (c) du graphique (β) des figures 4.6 et 4.7. Ce résultat suggère qu'il y a des zones préférentielles pour la phase dense à grande échelle. Toutefois, la ressemblance est loin d'être parfaite, les zones brillantes se développant principalement à partir des bords de l'aérogel lors de la vidange, alors qu'au remplissage, les dernières zones à devenir sombres sont situées loin des bords. Ce rôle des bords de l'aérogel dans la vidange évoque les mécanismes d'invasion discutés au §2.3 et, en particulier, les simulations de Detcheverry et al [46] obtenues dans un aérogel "numérique"

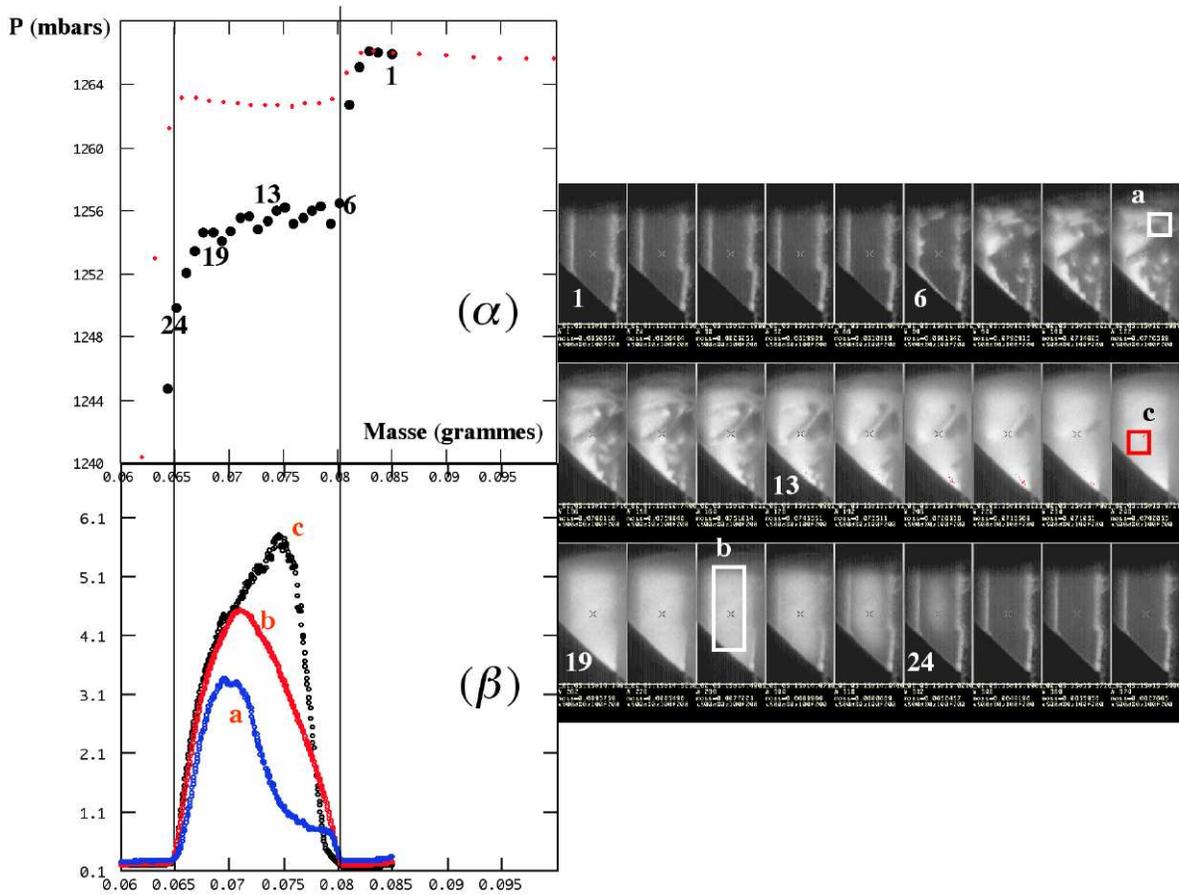


Fig. 4.7: Chaque image montrée correspond à un point de l'isotherme. Les images se lisent là encore de gauche à droite, cependant les points correspondants sur l'isotherme (α) vont de la droite vers la gauche puisqu'on vide. Les sélections utilisées pour tracer les courbes (a,b et c) du graphique (β) sont identiques à celles utilisées pour le remplissage en figure 4.6

de porosité 95 %. A basse température, ces simulations permettent en effet d'identifier comme mécanisme de désorption une invasion du gaz à partir de la surface externe du gel en contact avec le réservoir de pression, avant que des bulles n'apparaissent à l'intérieur du gel.

4.2.3 Influence de la vitesse de cyclage

Nous avons vu que la vitesse de cyclage jouait un rôle sur la largeur du cycle d'hystérésis. Comment cela se traduit-il au niveau de l'imagerie et de l'intensité lumineuse diffusée ?

Sur les chronophotographies réalisées à ± 0.5 ccTpn/min (figures 4.6 et 4.7), certains motifs caractéristiques peuvent être identifiés. A la vidange notamment, une sorte de 'Z' apparait au milieu de la branche de désorption de l'hystérésis. Au remplissage, l'invasion

des zones sombres dessine des domaines clairement identifiables. Sur les deux figures 4.8 et 4.9 sont reportées des séquences de douze images enregistrées à la vidange (figure 4.8) et au remplissage (figure 4.9) pour quatre débits différents. Sur ces figures, chaque colonne correspond à une valeur de masse d'hélium injectée commune à toutes les lignes. La différence de masse entre deux images consécutives est de 2 mg (soit 11.2 ccTPN).

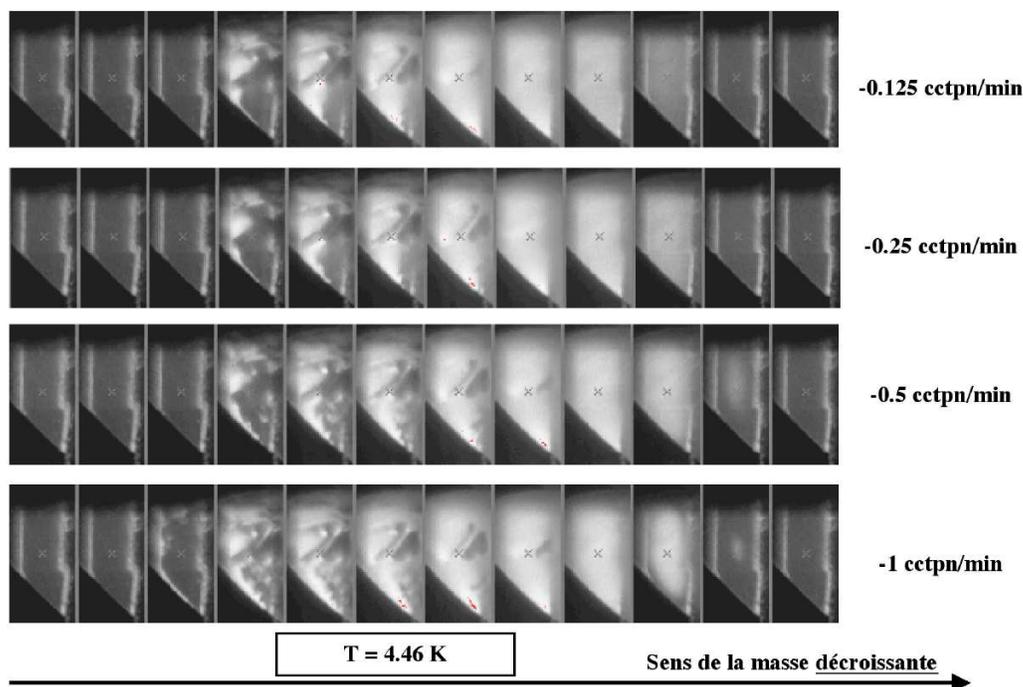


Fig. 4.8: Succession d'images prises pour différentes vitesses de vidange. Chaque colonne correspond à une quantité de masse d'hélium injectée unique et identique pour toutes les vitesses de vidange considérées. Entre chaque image, la différence de masse est de 2 mg (soit 11.2 ccTPN).

Intéressons-nous d'abord au cas de la vidange. L'examen de la figure 4.8 montre que pour une masse d'hélium donnée, les motifs dessinés restent identiques. Sans être rigoureusement semblables, les quatre lignes correspondant à quatre vitesses de vidanges différentes n'en demeurent pas moins très similaires. Les légers décalages peuvent être dus à l'incertitude sur la mesure du débit.

Le cas du remplissage est essentiellement similaire. On constate bien sur la figure 4.9 une augmentation de la masse injectée pour un motif déterminé, mais ce résultat peut tenir à des erreurs dans le recalage en masse d'une expérience à l'autre ; pour cette figure, nous avons imposé une masse donnée à l'entrée sur le palier liquide, déterminé à partir de la mesure de la pression. L'identification de ce point est délicate à cause de l'effet de la vitesse sur la forme de la courbe $P(masse)$ (figure 4.5). Si on recale plutôt les courbes pour un niveau donné de l'interface liquide-vapeur (mesuré à partir des images), on trouve que les domaines brillants disparaissent pour la même masse injectée. Quoi qu'il en soit,

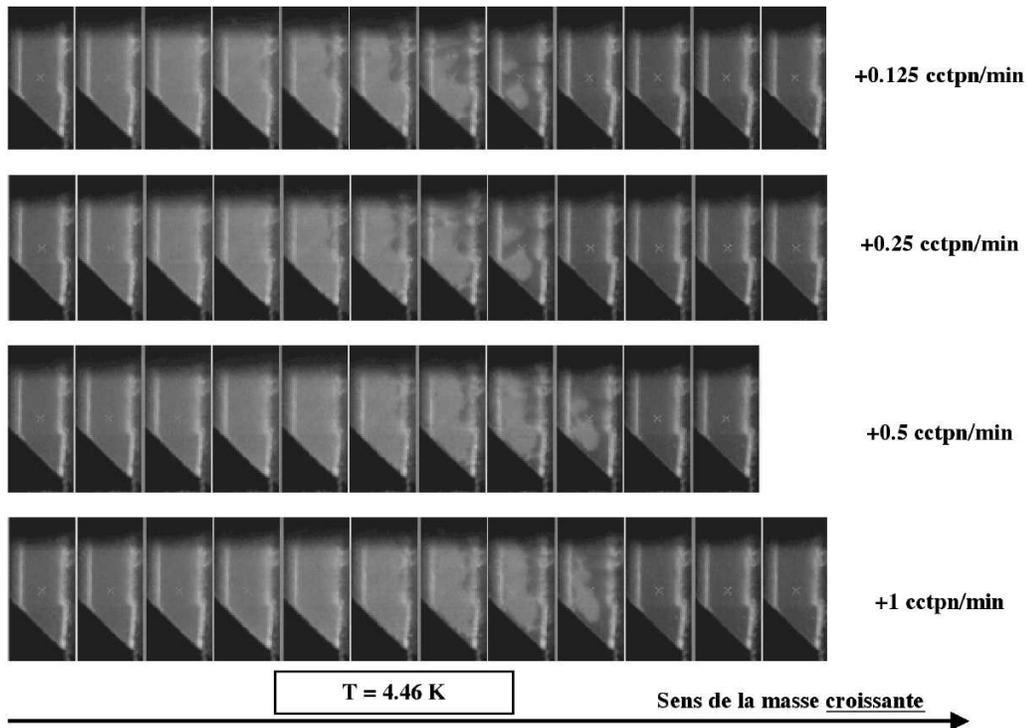


Fig. 4.9: Succession d'images prises pour différentes vitesses de remplissage. Chaque colonne correspond à une quantité de masse d'hélium injectée unique. Entre chaque image, la différence de masse est de : $\Delta Masse = 2mg$ ($\Delta ccTpn = 11.2ccTpn$)

comme à la vidange, la succession des motifs dessinés par l'invasion des zones sombres est identique pour toutes les vitesses.

Nous avons réalisé sur ces images la même analyse quantitative que pour les figures 4.6 et 4.7 pages 74 et 77. La figure 4.10 page 80, compare ainsi le signal diffusé au remplissage et à la vidange pour toutes les vitesses étudiées. L'échelle verticale des graphiques est, compte tenu de la grande différence des signaux observés entre la vidange et le remplissage, logarithmique.

Il y a une remarquable similitude entre les différents tracés, aussi bien en ce qui concerne l'intensité du signal que la forme des courbes. A 0.5 ccTPN/min, on note un léger décalage en masse entre les signaux au remplissage et à la vidange, mais, comme nous l'avons discuté pour les images, ce décalage peut venir de la difficulté à recaler la masse entre les différentes courbes.

A fraction de remplissage donnée, la morphologie macroscopique comme microscopique des domaines apparaît ainsi comme beaucoup moins sensible à la vitesse que ne le sont les isothermes d'adsorption. Ceci nous semble compatible avec l'idée que les effets de vitesse, dans la gamme où nous les explorons, viennent de problèmes thermiques. En effet, lorsqu'on augmente la vitesse, on modifie de quelques mK seulement la température

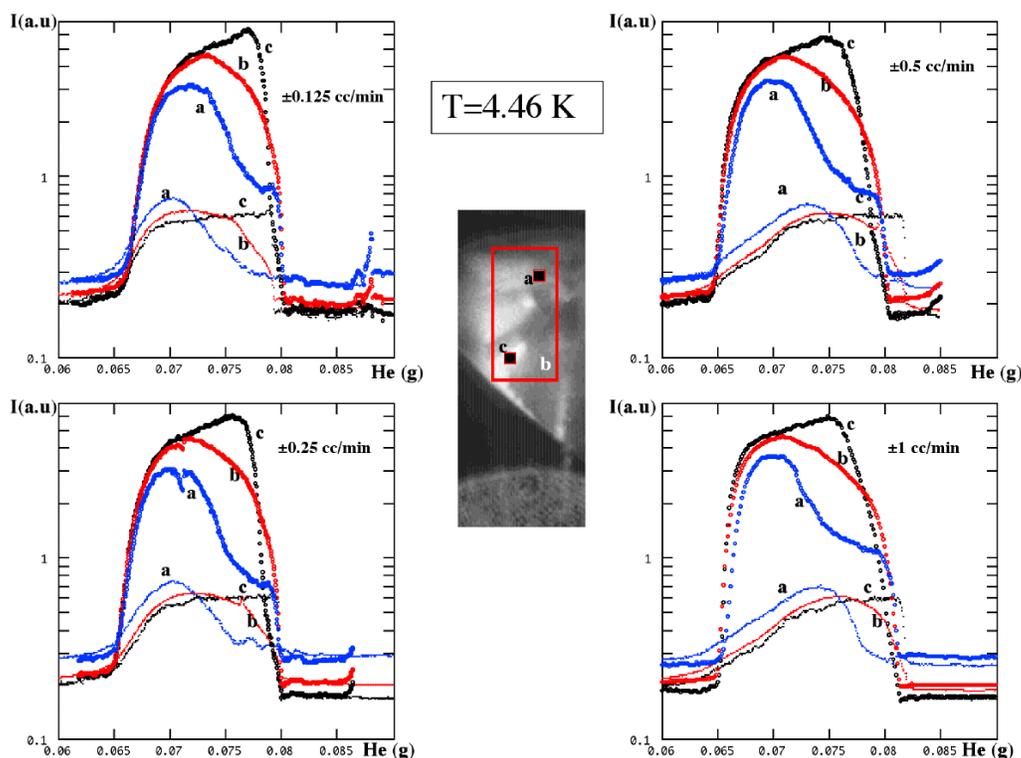


Fig. 4.10: Lumière diffusée à 45° dans les trois sélections spécifiées dans les figures 4.6 et 4.7 au remplissage et à la vidange, pour les quatre vitesse de cyclage explorées à $T=4.47 \text{ K}$. Les courbes épaisses correspondent aux signaux de la vidange tandis que les courbes plus fines correspondent à ceux du remplissage.

dans l'aérogel, ce qui est modeste par rapport aux variations que nous devons imposer ci-dessous pour voir une évolution des phénomènes. Ceci étant, le fait qu'une quantité injectée donnée d'hélium se répartisse de la même façon dans l'aérogel pour toutes les vitesses suggère qu'il n'y a pas d'effets cinétiques purs, liés à une relaxation du système sur une échelle de temps comparable à celle des expériences.

Il faut souligner que la morphologie est par contre fortement modifiée pour des vitesses encore plus élevées (10 ou même 30 ccTPN/minute). A ces vitesses, l'aérogel n'est pas encore rempli lorsque le liquide massif apparaît, ou même noie l'aérogel. Dans ces circonstances, l'effet du gradient thermique devient très marqué, confinant éventuellement la région brillante à une 'couronne' qui se rétracte vers le centre de l'aérogel. Cet effet thermique exclut toute possibilité d'observation d'éventuels effets cinétiques à ces vitesses.

4.3 Résultats pour les autres températures.

Dans cette section, nous exposons, selon le même plan que ci-dessus, les résultats obtenus pour les températures autres que 4.47 K, en soulignant les similitudes et les différences d'une température à l'autre.

4.3.1 Allure générale des isothermes : densité du liquide confiné

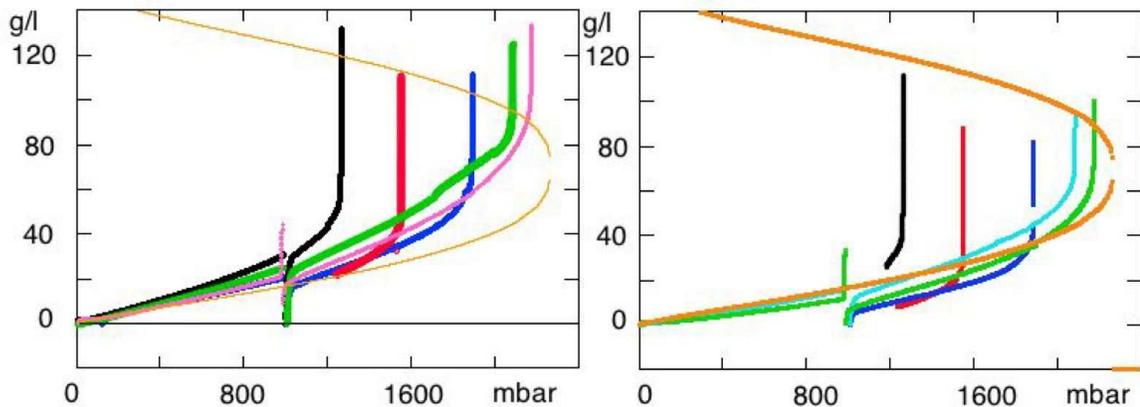


Fig. 4.11: Densité de l'hélium confiné dans l'aérogel (ρ_{aero}) en fonction de la pression dans l'aérogel B100, comparée à la courbe de coexistence du liquide non confiné, issue des données tabulées de Mc Carthy [47]. Les isothermes correspondent à des températures exactes (d'après la pression du palier bulk, non représenté) de 4.470 K, 4.71 K, 4.958 K., 5.082 K, 5.137 K. La figure de droite montre l'effet sur la densité calculée d'une correction de -5% sur le débit.

La figure 4.11(a) montre l'ensemble des isothermes d'adsorption complètes aux différentes températures étudiées. Ces isothermes sont obtenues lors d'un remplissage ou d'une vidange à 1 ccTPN/min loin du 'palier' de condensation dans l'aérogel, complétés par un remplissage à 0.125 ccTPN/min (nominaux, 0.07 ccTPN/min réels) dans la région du 'palier'. Ces courbes sont imparfaites pour plusieurs raisons. D'une part, pour cet aérogel, nous avons constaté des dérives aléatoires dans le contenu supposé de la cellule pour des conditions de température et de pression données (par exemple, 1 bar, juste après le remplissage des serpentins). A l'époque, nous avions soupçonné une fuite sur le tuyau (scellé à chaud) contenant les capillaires d'amenée (§3.4.1), amenant à une mauvaise isolation thermique et à une sensibilité au niveau d'hélium du bain à 4.2 K³. A posteriori, ces dérives pouvaient également venir des incertitudes sur le débit. D'autre part, nous n'avons

³Nous n'avons pu vérifier de façon certaine cette idée après l'expérience sur B100, parce que, lors des tests, une fuite supplémentaire est de toute façon survenue. Pour l'aérogel N102, nous avons modifié la conception de ce dispositif, en ajoutant entre autres un accès permanent au vide du tuyau d'isolement, qui nous a permis d'être certain de la bonne isolation thermique.

pas fait de remplissage complet à partir de la cellule vide pour toutes les températures. Ainsi, à 4.71 K, la masse absolue injectée a été obtenue par continuité à partir de celle à 4.47 K, lors du changement de la température de régulation à masse constante. A cause des dérives mentionnées ci-dessus, la masse à 4.47 K, et donc celle déduite à 4.71 K, était incertaine.

Les erreurs en jeu n'excèdent pas la vingtaine de ccTPN, à comparer à un contenu total du circuit de l'ordre de 500 ccTPN (voir la table 3.1). Mais le problème de l'aérogel B100 est la grande importance relative des volumes hors aérogels. Une erreur de 20 ccTPN affecte alors considérablement la densité calculée. C'est ce qui explique l'allure aléatoire de la densité du liquide confiné, à la fin de chaque isotherme. La figure 4.11(b) montre comment la densité calculée est modifiée lorsqu'on réduit le débit pris pour calculer la quantité d'hélium injectée de seulement 5%, chiffre compatible avec notre estimation de la précision de mesure du débitmètre. La densité du liquide confiné à 5.082 K et 5.13 K devient plus proche de celle du liquide massif à la même température, ce qui semble raisonnable. Par contre, les densités à 4.47 K, et surtout 4.71 K et 4.958 K, deviennent inférieures à la densité correspondante du liquide massif. Bien que ce résultat soit certainement faux (la densité en-dessous du palier est inférieure à celle du gaz non confiné aux mêmes pression et température!), ceci montre qu'il est difficile de tirer des conclusions sur la densité réelle du liquide confiné sur l'aérogel B100.

Cette analyse nous a conduit dans la suite, pour l'aérogel N102, à faire des efforts pour contrôler la découpe, afin de maximiser le volume de l'aérogel (tranche intacte de diamètre 13 mm, avec une épaisseur approchant celle de la cellule, soit 4 mm) . Simultanément, nous avons réduit le volume froid (utilisation d'un 'remplisseur' pour combler l'espace entre le diamètre de l'aérogel et celui de la cellule), et calibré le débit à chaque expérience. Grâce à ces précautions, nous verrons que la mesure de densité dans le N102 montre que la densité de l'hélium confiné est bien légèrement supérieure à celle de l'hélium massif.

4.3.2 Comportement au voisinage de la condensation : hystérésis et position des 'paliers'

La figure 4.12 montre les cycles d'hystérésis pression-masse obtenus pour les quatre températures étudiées au débit le plus faible (± 0.125 ccTPN/min). Pour tenir compte de l'effet de la température sur la différence de densité entre l'hélium (bulk) liquide et vapeur, l'échelle de masse est convertie en une fraction *frac* de remplissage. Cette fraction est obtenue en divisant la masse présente dans l'aérogel par la différence, à la température considérée, entre la densité du liquide massif et celle du gaz à la pression mesurée ⁴.

⁴En principe, il faudrait plutôt utiliser la densité du liquide confiné. Mais, comme nous le discutons au §4.3.1, sa mesure est trop imprécise pour l'échantillon B100. Aussi, nous avons supposé que cette densité

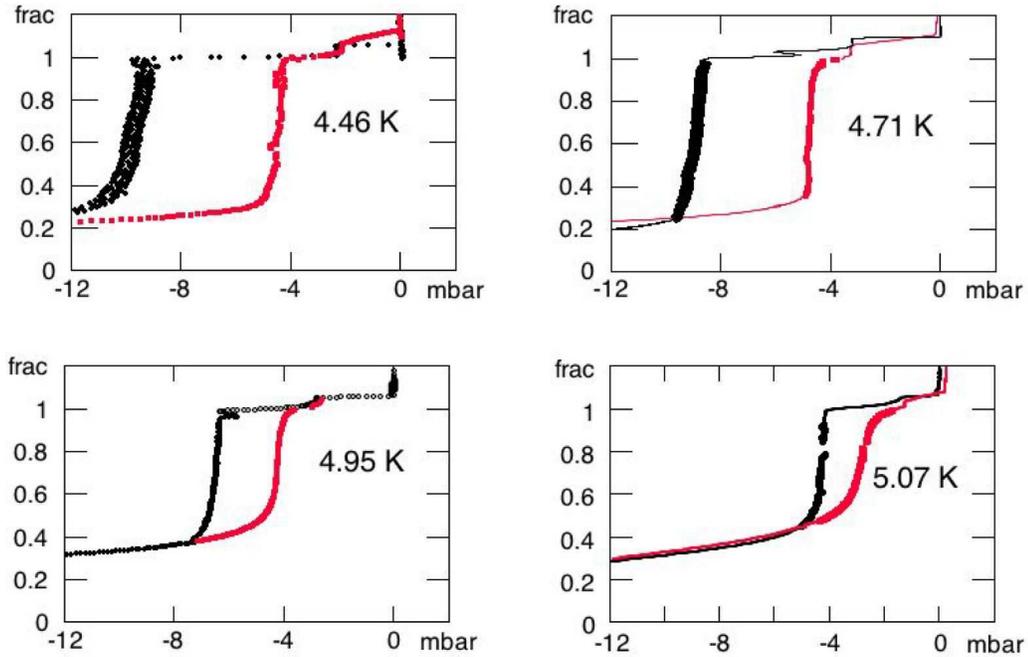


Fig. 4.12: Diagrammes $(\Delta P, frac)$ pour quatre températures. Pour les quatre graphiques, l'axe des abscisses est ΔP . L'ordonnée $frac$, quant à elle, est la fraction d'hélium condensé dans l'aérogel. Le débit utilisé est de ± 0.125 ccTPN/min pour les quatre températures.

Premier constat, la boucle d'hystérésis est présente sur les quatre tracés. A la fois l'écart des deux branches du cycle par rapport à la pression de vapeur saturante de l'hélium bulk, et la largeur du cycle, diminuent lorsqu'on augmente la température. Cette observation est similaire à celles réalisées dans des poreux classiques (§2.3), et conforme à ce qu'on attend dans un mécanisme de condensation capillaire. En effet, l'écart à la pression de vapeur saturante doit alors varier comme $\sigma/\Delta\rho$ (équation 2.4), qui diminue lorsqu'on se rapproche du point critique. Plus quantitativement, la figure 4.13 montre, la différence mesurée $\Delta P = P_{sat}(T) - P_{palier-aero}(T)$ en fonction du $(\Delta P)_{capillaire} = \Delta P_{Kelvin}/2$ calculé dans le cas d'un matériau poreux composé exclusivement de pores de 20 nm de rayon, en négligeant l'effet de l'adsorption (voir §2.3.2). A l'adsorption et, surtout, à la désorption, la position mesurée du palier est bien proportionnelle à celle attendue pour la condensation capillaire classique, avec une pente voisine de l'unité pour l'adsorption, et de deux pour la désorption. On note cependant qu'à température élevée (faible dépression capillaire), l'écart relatif entre vidange et remplissage se réduit. Ceci pourrait résulter de l'augmentation de la longueur R_0 caractérisant l'adsorption, qui passe de 2.5 à 5 nm de 4.47 K à 5.082 K. En tout état de cause, il est remarquable que le déplacement de

était voisine de celle du liquide massif, et avons ajusté l'origine de l'échelle de masse de sorte à avoir une fraction 1 à la fin du remplissage de l'aérogel, détectée par la disparition du signal optique

la pression de condensation correspond à une taille d'environ 20 nm⁵, de l'ordre de la longueur de corrélation du gel déterminée à partir de la diffusion de neutrons (10 nm), et également de la diffusion de la lumière (voir l'appendice). Ceci signifie qu'une vision de l'aérogel comme un matériau poreux dont les tailles de pores sont de l'ordre de la longueur de corrélation garde un pouvoir prédictif.

Second constat, la morphologie du cycle change avec la température. A 4.47 K et 4.71 K, la branche d'adsorption est raide, mais elle devient plus arrondie à 4.958 K et surtout 5.082 K. La branche de désorption, elle, reste raide à toutes les températures. Si ce dernier point pourrait s'expliquer par le mécanisme d'invasion par percolation discuté au §2.3.3, la raideur du plateau d'adsorption (à 4.47 K et 4.71 K) semble difficile à reproduire dans une vision classique de condensation capillaire, puisqu'elle nécessiterait une faible polydispersité (<20%) de la taille des pores, à l'encontre d l'idée de matériau fractal.

Au contraire, l'approche de Detcheverry et al semble pouvoir qualitativement reproduire nos observations. Comme le montre la figure 2.34, la branche d'adsorption de leur aérogel numérique de porosité 95% engendré par DLCA (donc correspondant bien à des conditions basiques) est raide à basse température et s'arrondit lorsqu'on augmente la température augmente.

4.3.3 Observations optiques : évolution de la morphologie

Les chronophotographies décrivant le remplissage et la vidange à 4.47 K (§4.2, figures 4.6 et 4.7 pages 74 et 77) ainsi que le graphe (Masse, Pression) de cette température (voir figure 4.7) sont ici reproduites et concentrées dans la figure 4.14. Les figures 4.15, 4.16 et 4.17, présentent un condensé similaire des observations optiques et thermodynamiques pour les températures 4.71 K, 4.958 K et 5.082 K. Ainsi, sur ces figures, sont tracés deux types de graphiques.

- D'abord, le diagramme (Masse, Pression). Les tracés ne sont pas continus et chaque point correspond à une image contenue dans les chronophotographies adjacentes.
- Le second diagramme est la quantité de lumière diffusée par la sélection marquée (c) en fonction de la masse injectée dans le système. Cette sélection correspond au dernier endroit de l'aérogel à rester brillant au remplissage.

Les abscisses des deux graphiques couvrent la même plage de masse d'hélium injectée. Comme pour la figure 4.12 page 83, cette plage dépend de la température pour tenir compte de l'évolution de $\Delta\rho_{bulk} = \rho_{liq}(T) - \rho_{gaz}(T)$.

⁵Ce chiffre est très proche de celui récemment obtenu par Toby Herman à l'université d'Alberta pour un aérogel basique de densité 0.11g/cc. Toby Herman trouve en effet 44 nm en supposant l'équation de Kelvin correcte à l'adsorption[48, 49], ce qui correspond à 22 nm si on utilise l'équation 2.9 .

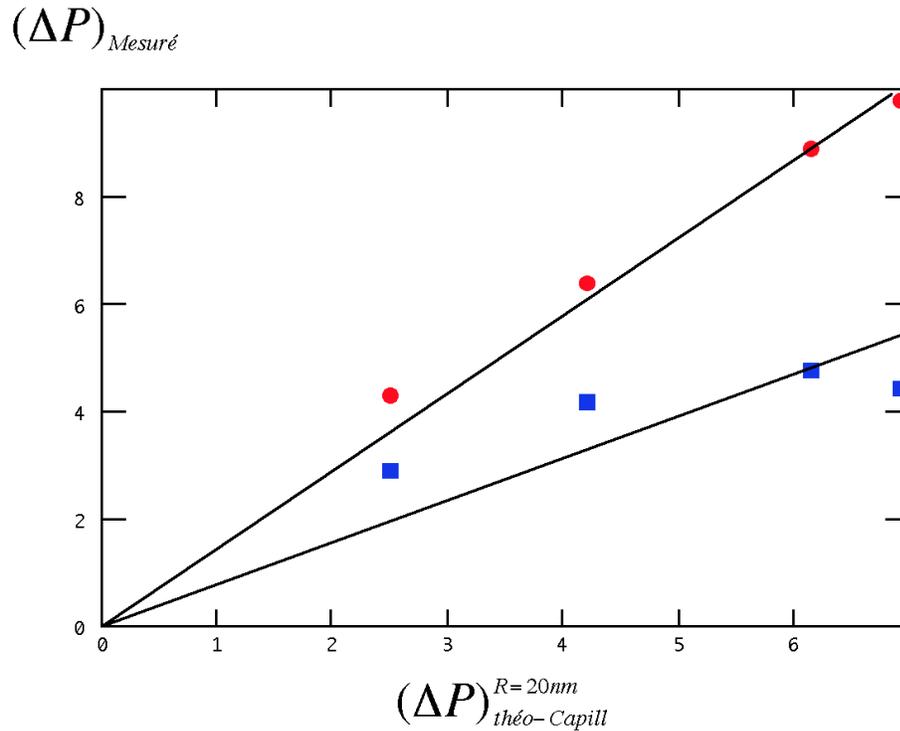


Fig. 4.13: Ecart entre la pression de vapeur saturante et les pressions des paliers d'adsorption (cercles) et de désorption (carrés) en fonction de la prédiction de la théorie de la condensation capillaire pour l'adsorption dans le cas d'un film d'épaisseur négligeable $\Delta P = \Delta P_{Kelvin}/2$ (eq. 2.9), où P_{Kelvin} est donné par l'équation 2.4 page 15 pour une valeur de R égale à 20 nm

Si l'on compare tout d'abord la morphologie des images, on constate une forte ressemblance entre les images de vidange à toutes les températures, en ce qui concerne la distribution des régions brillantes et sombres, et leur séquence d'apparition. Au remplissage, on peut faire la même observation à 4.47 K et à 4.71 K. Ceci nous conforte dans l'idée que la géométrie des régions sombres est contrôlée par des hétérogénéités de l'aérogel, qui favorisent localement la phase liquide.

Par contre, l'évolution au remplissage est différente à 4.958 K et 5.082 K. Comme aux températures plus basses, le signal optique augmente initialement uniformément. Mais, ensuite, il disparaît par progression d'un front sombre-brillant, de l'extérieur vers l'intérieur (peu visible sur la figure 4.17) : La région brillante 'collapse' au centre de l'échantillon. Cette géométrie fait penser à un effet de gradient thermique où le coeur de l'aérogel serait plus chaud, donc plus difficile à remplir que ses bords. Cependant, à débit massique égal, la puissance libérée le long du 'plateau' de condensation (quand tout le débit alimente l'aérogel) diminue lorsqu'on augmente la température, alors que la conductivité thermique du gaz varie peu. Le gradient thermique devrait donc être plus faible qu'aux basses températures. On peut alors se demander si ce changement de

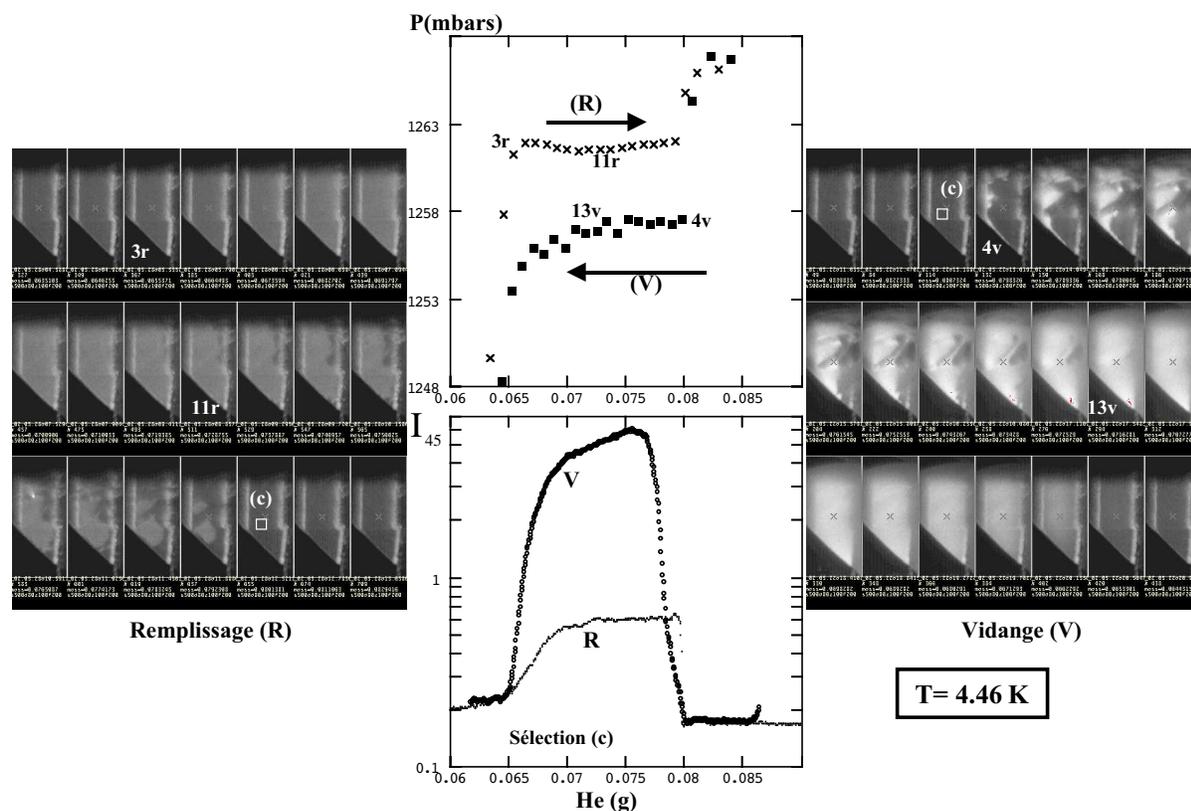


Fig. 4.14: Chronophotographies obtenues à l'adsorption et à la désorption pour $T=4.47$ K, et un débit de ± 0.25 ccTPN/min. Chaque image correspond à un point de l'isotherme (Masse, Pression) représentée. La densité d'images est deux fois plus importante sur le palier. A cet endroit, le temps écoulé entre deux images consécutives est de 25 minutes environ. Le remplissage (R) est représenté par les croix, la vidange (V) par les carrés.

morphologie ne pourrait pas résulter d'un temps de parcours du 'palier' trop court. En effet, à débit massique égal, ce temps diminue avec la différence de densité entre gaz et liquide, donc lorsque l'on se rapproche du point critique. Cependant, nous avons vu qu'à 4.47 K, on gardait la même morphologie, même en multipliant le débit par un facteur nominal de 8 entre 0.125 et 1 ccTPN/min (le vrai facteur étant plutôt de l'ordre de 10). Aussi, sauf si, à durée de parcours égale, la température jouait un rôle, il ne semble pas qu'on puisse expliquer le changement de morphologie par un effet cinétique. Il semble donc que, pour une raison inconnue, les effets des hétérogénéités de la silice soient gommés lorsqu'on augmente la température.

Pour ce qui est de l'intensité diffusée, comme à 4.47 K, on trouve que le signal optique n'est important que dans la région où la pression varie lentement en fonction de la masse injectée. Nous confirmons ainsi directement que le 'palier' de pression est bien associé,

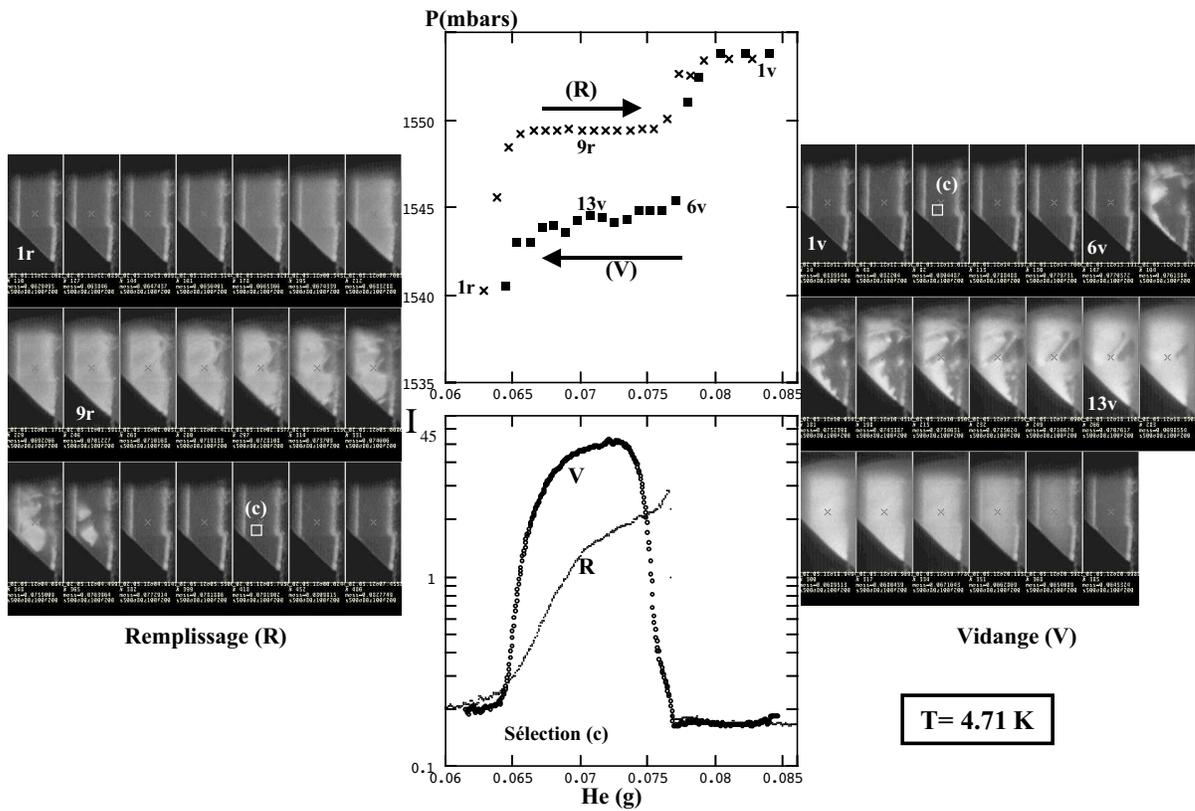


Fig. 4.15: Chronophotographies obtenues à la sorption et à la désorption pour $T = 4.71 \text{ K}$, et un débit de $\pm 0.25 \text{ ccTPN/min}$. Chaque image correspond à un point de l'isotherme (Masse, Pression) représentée. La densité d'images est deux fois plus importante sur le palier. A cet endroit le temps écoulé entre deux images consécutives est de 25 minutes environ. Le remplissage (R) est représenté par les croix, la vidange (V) par les carrés.

à l'adsorption comme à la désorption, et pour toutes les températures, à l'apparition de domaines microscopiques de liquide ou de gaz au sein de l'aérogel. Par contre, la forte différence entre les signaux optiques à l'adsorption et à la vidange observée à 4.47 K s'atténue avec la température. Le rapport des signaux passe d'un facteur 10 à 4.47 K à 3 à 4.71 K , 1 à 4.958 K , et un peu plus à 5.082 K . Il semble donc que la taille ou l'arrangement microscopique des domaines dépende à la fois de la température et du fait de remplir ou de vider l'aérogel.

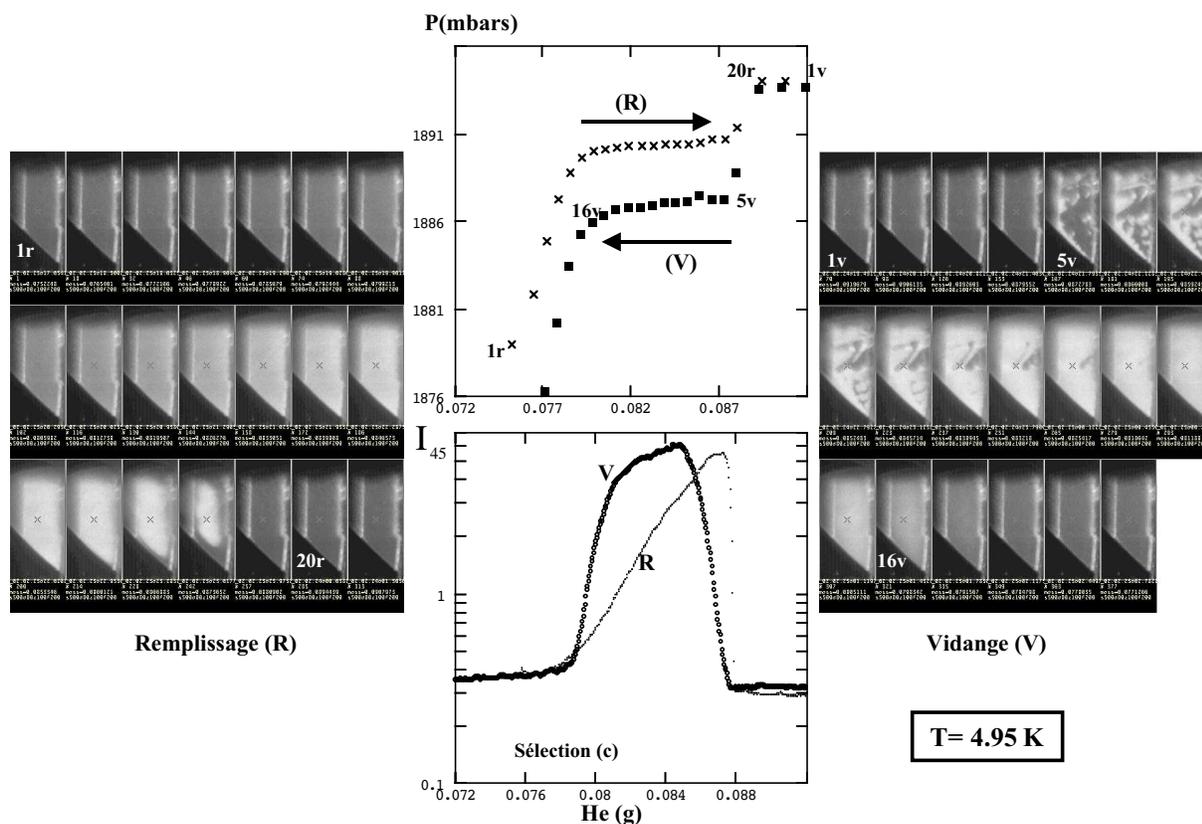


Fig. 4.16: Chronophotographies obtenues à la sorption et à la désorption pour $T = 4.958 \text{ K}$, et un débit de $\pm 0.25 \text{ ccTPN/min}$. Chaque image correspond à un point de l'isotherme (Masse, Pression) représentée. La densité d'images est deux fois plus importante sur le palier. A cet endroit le temps écoulé entre deux images consécutives est de 18 minutes environ. Le remplissage (R) est représenté par les croix, la vidange (V) par les carrés

4.4 Analyse quantitative des signaux optiques

Pour aller plus loin, il nous faut chercher à évaluer la taille des domaines à partir des informations que nous donne l'optique, à savoir l'intensité diffusée à 45° et 90° . C'est l'objet des sections suivantes.

4.4.1 Signal lors de l'adsorption

Dans un premier temps, nous devons nous demander dans quelle mesure le signal optique provient de domaines, et non pas simplement de l'adsorption d'un film liquide sur les filaments de silice. Pour cela, il nous faut évaluer théoriquement ce que serait cette dernière contribution.

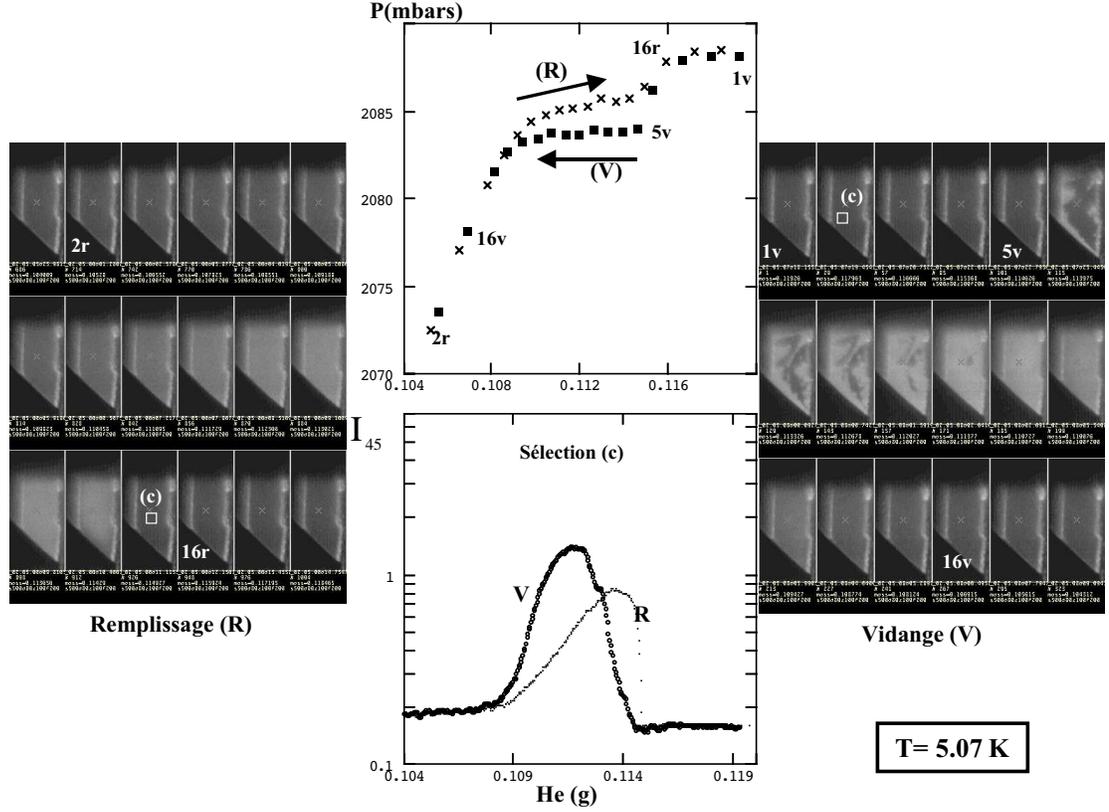


Fig. 4.17: Chronophotographies obtenues à la sorption et à la désorption pour $T = 5.082$ K, et un débit de ± 0.125 ccTPN/min. Chaque image correspond à un point de l'isotherme (Masse, Pression) représentée. La densité d'images est deux fois plus importante sur le palier. A cet endroit le temps écoulé entre deux images consécutives est de 18 minutes environ. Le remplissage (R) est représenté par les croix, la vidange (V) par les carrés. La première image du remplissage et la dernière de la vidange n'ont pas leur point correspondant sur le zoom du graphique.

En régime de diffusion simple, le champ diffusé par l'ensemble silice plus hélium est la somme des champs respectivement diffusés par les deux espèces. Lorsque l'hélium est uniquement adsorbé sur les filaments de silice, de dimension transversale très inférieure à la longueur d'onde, le champ localement diffusé par l'hélium est proportionnel à celui diffusé par la silice dans la même région de l'espace. On a $E = E_{Si} + E_{He}$, avec

$$E_{He} \approx E_{Si} \frac{V_{He} \epsilon_L - \epsilon_G}{V_{Si} \epsilon_{Si} - 1}, \quad (4.1)$$

où V_{He} est le volume local d'hélium liquide adsorbé, V_{Si} le volume local de silice, ϵ_L et ϵ_G les constantes diélectriques du liquide et du gaz à la pression considérée, et ϵ_{Si} celle de la

silice ⁶. En écrivant $\epsilon_L - \epsilon_G = (\rho_L - \rho_G)\partial\epsilon/\partial\rho$, avec $\partial\epsilon/\partial\rho \approx 0.014/145$, on obtient

$$E_{He} \approx E_{Si}(\rho_{aero} - \rho_G) \frac{1}{(\epsilon_{Si} - 1)\Phi_{Si}}, \quad (4.2)$$

où Φ est la fraction volumique de silice (5%), et ρ_{aero} la densité moyenne de l'hélium confiné. L'indice de la silice est 1.48 [50], d'où

$$E_{He} \approx 0.009E_{Si}(\rho_{aero} - \rho_G), \quad (4.3)$$

ou, en termes d'intensité, pour $E_{He} \ll E_{Si}$

$$\frac{I}{I_{Si}} \approx 1 + 0.018(\rho_{aero} - \rho_G), \quad (4.4)$$

I est l'intensité totale diffusée. La figure 4.18a montre comment varie le rapport de I à l'intensité diffusée par la silice pour un remplissage (250 ccTPN/min) et une vidange (500 ccTPN/min) à 4.71 K, en fonction de la différence entre la densité moyenne dans l'aérogel et la densité du gaz⁷. L'agrandissement de la partie initiale de la courbe, figure 4.18b, montre qu'à basse densité (i.e. loin de la pression du 'palier'), on observe effectivement un régime linéaire, avec une pente voisine de celle calculée ci-dessus.

Au delà de ce régime d'adsorption, le signal optique croît rapidement, indiquant l'apparition de domaines de liquide décorrés du squelette de silice. Nous avons utilisé deux méthodes pour évaluer leur taille, l'une basée sur l'intensité diffusée absolue, l'autre sur l'anisotropie de la diffusion.

4.4.2 Evaluation de la taille des domaines à partir de l'intensité diffusée

Dans la région de fort signal optique, les domaines sont décorrés du squelette de silice. On peut alors considérer que l'intensité diffusée est la somme de la contribution de la silice (peu modifiée par l'adsorption) et de celle des domaines. Par différence, on obtient donc cette dernière contribution, à partir de laquelle on va estimer leur taille.

Pour fixer les idées, nous prendrons comme hypothèse que les domaines sont sphériques, de rayon a , et de densité n . Nous avons donc deux inconnues. Le signal diffusé permet de déterminer une première combinaison de a et de n . L'autre combinaison sera fournie par la

⁶Cette équation est approximative car ϵ_{Si} est suffisamment différent de 1 pour qu'on ne puisse pas négliger la différence entre le champ local et le champ incident. En toute rigueur, il faudrait suivre une démarche similaire à celle utilisée par exemple par [37].

⁷Il faudrait normalement prendre en compte la densité du gaz confiné dans l'aérogel, qui est plus importante que celle de l'hélium bulk à la même température en raison de l'attraction exercée par les brins de silice. Cet effet est cependant négligeable. A 2 nm de distance d'un plan de silice, la pression n'est modifiée que de moins de 5%.

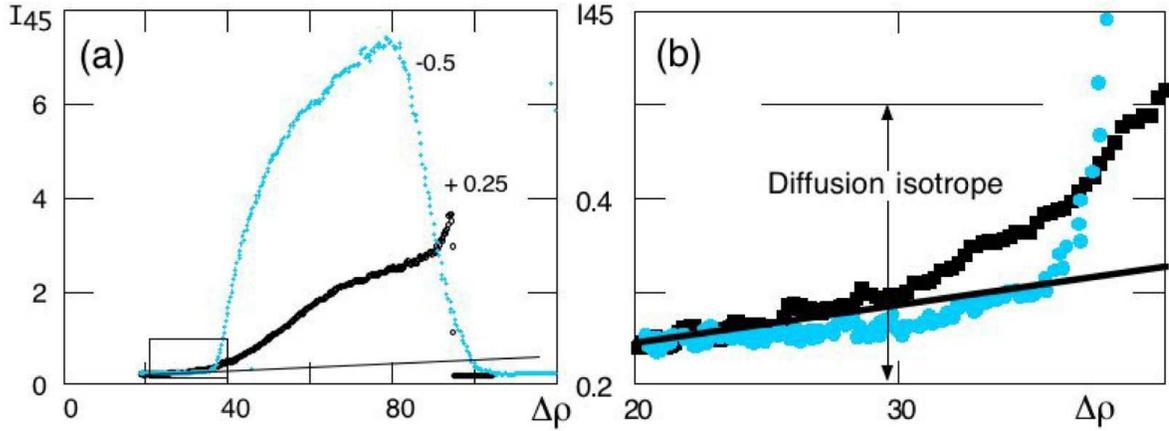


Fig. 4.18: (a) : Signal optique dans la dernière région brillante au remplissage (i.e. [c]), lors d'un remplissage à 0.25 ccTPN/min (noir) et d'une vidange à 0.5ccTPN/min (clair) à 4.71 K. L'abscisse est la différence, en g/l, entre la densité moyenne dans l'aérogel et celle du gaz à la pression courante; (b) agrandissement de la région rectangulaire de la figure (a). La droite visible dans les figures (a) et (b) correspond au signal attendu pour une adsorption uniforme sur les filaments de silice. La droite horizontale figure (b) repère la valeur $I_{45}=0.5$ jusqu'à laquelle le signal de diffusion reste clairement isotrope (voir §4.4.3).

fraction de liquide présente dans l'aérogel, mesurée à partir des isothermes d'adsorption. Nous pourrions ainsi estimer la taille a .

Si nous supposons la diffusion isotrope, la donnée du signal diffusé est équivalente à celle du libre parcours moyen l (voir appendice). l est donné par

$$1/l = n\sigma, \quad (4.5)$$

où σ est la section efficace totale de diffusion. Pour des diffuseurs de diamètre assez faible, σ est donnée par la formule de Rayleigh

$$\sigma = \frac{32}{27}(ka)^4 \cdot (n_L - n_G)^2 \cdot \pi a^2, \quad (4.6)$$

où k est le vecteur d'onde de la lumière, et n_L et n_G les indices du liquide et du gaz. En écrivant la fraction occupée par le liquide (hors adsorption) comme $\Phi = 4/3 n \pi a^3$, on obtient la relation suivante entre le libre parcours moyen, la taille et la fraction occupée par les domaines diffuseurs, et la différence d'indice entre liquide et gaz :

$$\frac{1}{k \cdot l} = \frac{8}{9} \Phi (ka)^3 \cdot (n_L - n_G)^2 \quad (4.7)$$

Cette équation suppose que les domaines ne sont pas corrélés entre eux, ce qui devient nécessairement faux lorsque Φ tend vers 1. Le signal doit alors tendre vers 0 comme $(1-\Phi)$, la fraction résiduelle de gaz (si on est au remplissage, ou de liquide sinon). Une

approximation minimaliste de l'effet des corrélations est alors de remplacer Φ par $\Phi(1 - \Phi)$ dans l'équation 4.4.2, si bien que .

$$\frac{1}{k \cdot l} = \frac{8}{9} \Phi(1 - \Phi)(ka)^3 \cdot (n_L - n_G)^2 \quad (4.8)$$

L'examen des figures 4.14 à 4.17 nous montre que le maximum de signal optique est obtenu pour des fractions condensées de l'ordre de 50%. Ce chiffre n'est qu'approximatif, mais la dépendance en a^3 du signal diffusé fait qu'on sera finalement peu sensible à sa valeur exacte. A taille de domaines donnée, on s'attend alors à ce que l'inverse du libre parcours moyen, donc le signal diffusé, soit proportionnel au carré de la différence d'indice entre liquide et gaz. C'est ce que nous avons cherché à tester dans la figure 4.19a, où nous avons reporté, en fonction de la température, le signal de l'hélium (normalisé à celui de la silice) à son maximum, lors du remplissage et de la vidange, ainsi que le carré de la différence d'indice, convenablement normalisé pour rentrer sur la même échelle.

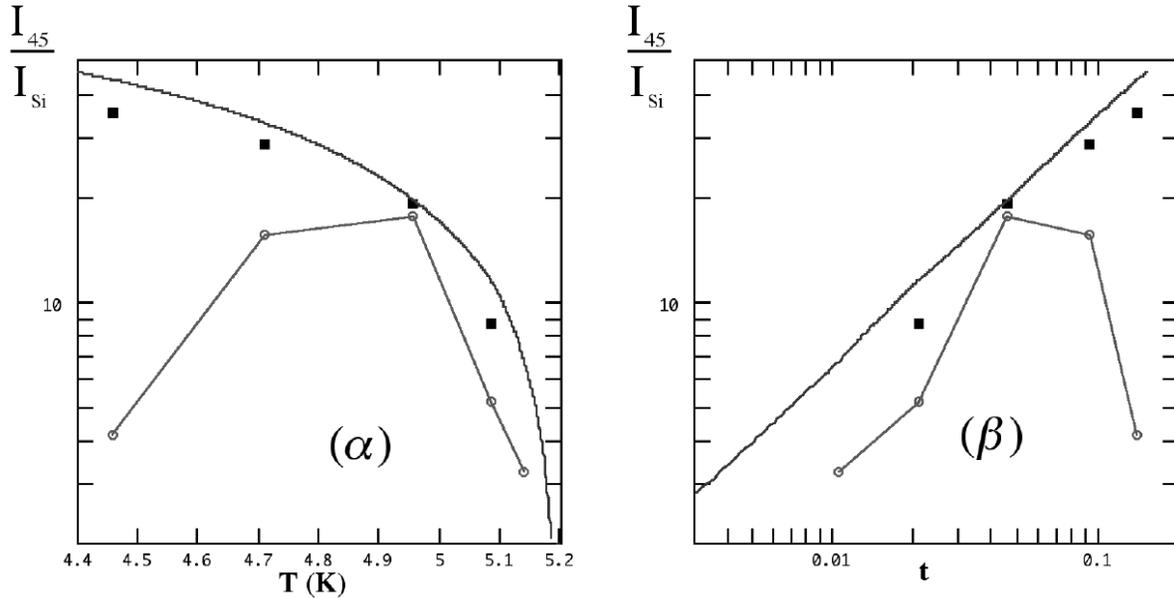


Fig. 4.19: (α) : Maxima de l'intensité diffusée à 45° au remplissage (symboles ronds reliés) et à la vidange (symboles carrés), en fonction de la température; (β) les mêmes maxima en fonction de la température réduite $t = \frac{T_c - T}{T_c}$. Les maxima sont ceux des courbes (Masse, I_{45}) des figures 4.14 à 4.17, normalisés par la valeur du signal isotrope de la silice (I_{Si}). Le libre parcours moyen correspondant à l'intensité diffusée varie comme l'inverse de I_{45} , et vaut 1 mm pour $I_{45}/I_{Si} = 50$ (basé sur un libre parcours moyen de l'aérogel vide de 5 cm). Dans les deux graphes, le tracé continu est $(\rho_L - \rho_G)^2/220$, qui est proportionnel au carré du contraste optique. Cette courbe correspond approximativement à des domaines sphériques de rayon 100 nm occupant 50% de l'aérogel .

Cette figure fait apparaître qu'à la vidange, le signal optique maximum varie approximativement comme $(\Delta\rho)^2(T)$. Ainsi, la taille maximale des domaines dépend peu de la température. Par contre, au remplissage, on n'observe un tel comportement qu'au-dessus de 4.958 K (inclus). Aux deux plus basses températures, le signal apparaît comme relativement plus faible ⁸, ce qui correspond à des domaines plus petits (qu'à la vidange, et qu'au remplissage aux températures plus élevées). La figure 4.19b donne une autre représentation du même phénomène, en utilisant comme abscisse la température réduite par rapport au point critique (dans ces coordonnées, et en représentation log-log, le comportement de la différence de densité est approximativement linéaire).

Toujours en supposant les diffuseurs isotropes, nous pouvons convertir l'échelle verticale en échelle de libre parcours moyen, en utilisant le fait que le libre parcours moyen de B100 vide est de l'ordre de 5 cm (voir l'appendice). D'après l'équation 4.4.2 avec $\Phi=50\%$, la courbe continue de la figure 4.19a correspond alors à un rayon de domaine $a \simeq 100$ nm.

Le diamètre correspondant n'étant pas très inférieur à la longueur d'onde (633 nm), il convient de s'interroger sur la validité de l'hypothèse d'isotropie, et aussi sur celle de la formule de Rayleigh. Sur la figure 4.4.2, nous avons porté la dépendance en taille de la section efficace totale d'une goutte de liquide aux températures 4.47 K et 5.082 K, ainsi que celle de la section efficace différentielle à 45° , normalisée de façon à coïncider avec la section efficace totale aux plus petits diamètres. Les deux quantités sont divisées par a^6 , la dépendance en taille dans le régime Rayleigh. Cette figure montre qu'à 100 nm, la section efficace totale est environ 30% plus faible que prédit par le régime Rayleigh, contrairement à la section efficace différentielle à 45° qui est moins affectée ⁹. Du coup, seule l'étape intermédiaire de conversion en libre parcours moyen est fautive de 30%, la taille finale n'étant pas affectée.

Un autre facteur possible d'erreur est l'hypothèse de diffusion simple. La figure 4.19 nous montre qu'à 4.47 K et à la vidange, le libre parcours moyen devient de l'ordre de 1.5 mm (2 mm si on corrige des 30% discutés ci-dessus) alors que l'épaisseur de l'échantillon est de 2.5 mm. Comme à 45° , la lumière traverse tout l'échantillon (soit à l'incidence, soit à la diffusion), les images sont atténuées d'un facteur au moins égal à 2, ce qui fait que l est probablement surévalué, et a sous évalué dans ces conditions.

⁸Ce phénomène est directement évident sur les images que nous avons montrées, qui sont prises dans les mêmes conditions d'ouverture et d'exposition

⁹En effet, pour un indice proche de 1, les déviations initiales par rapport au régime Rayleigh proviennent des déphasages relatifs entre les différents points du diffuseur, qui diminuent avec l'angle de diffusion.

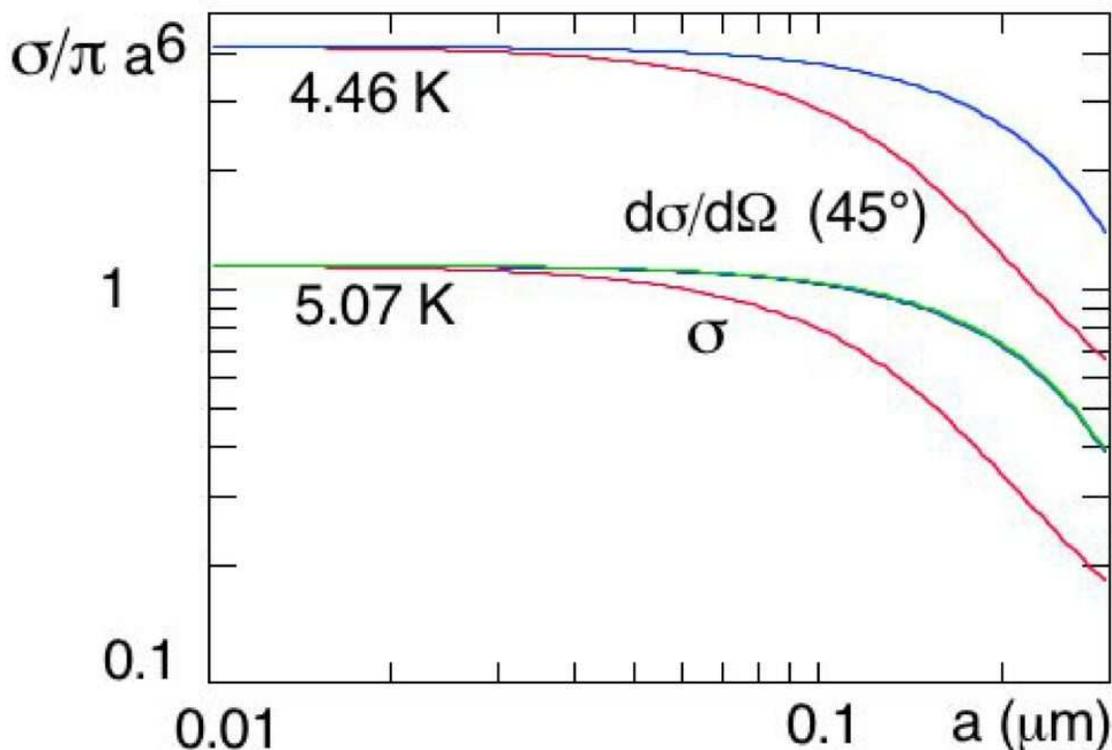


Fig. 4.20: Dépendance en taille de la section efficace totale d'une goutte de liquide aux températures 4.47 K et 5.082 K, et de la section efficace différentielle à 45°, normalisée de façon à coïncider avec la section efficace totale aux plus petits diamètres. Les deux quantités sont divisées par πa^6 , la dépendance en taille dans le régime Rayleigh, et exprimées en μm^{-4} .

4.4.3 Comparaison à l'anisotropie de la diffusion

Une autre approche pour mesurer la taille des domaines consiste à étudier l'anisotropie de l'intensité diffusée. On s'affranchit ainsi des incertitudes sur Φ . Pour cela, nous pouvons comparer les images enregistrées à 45° et à 90° (voir le schéma du dispositif optique figure 4.1 page 69).

La figure 4.21 montre la relation entre les intensités diffusées simultanément à 45° et 90° par une même région de l'aérogel ¹⁰, au remplissage et à la vidange, et pour les quatre températures étudiées. Au début du remplissage, ou à la fin de la vidange, les deux intensités sont proportionnelles, avec un facteur de proportionnalité indépendant de la température. Ce régime linéaire, indiqué par les droites portées sur les différents graphes, correspond à une diffusion isotrope. La pente est voisine de 0.4 plutôt qu'égale à 1 à cause de trois effets.

¹⁰Ici encore, nous avons choisi la dernière zone à "s'éteindre" au remplissage

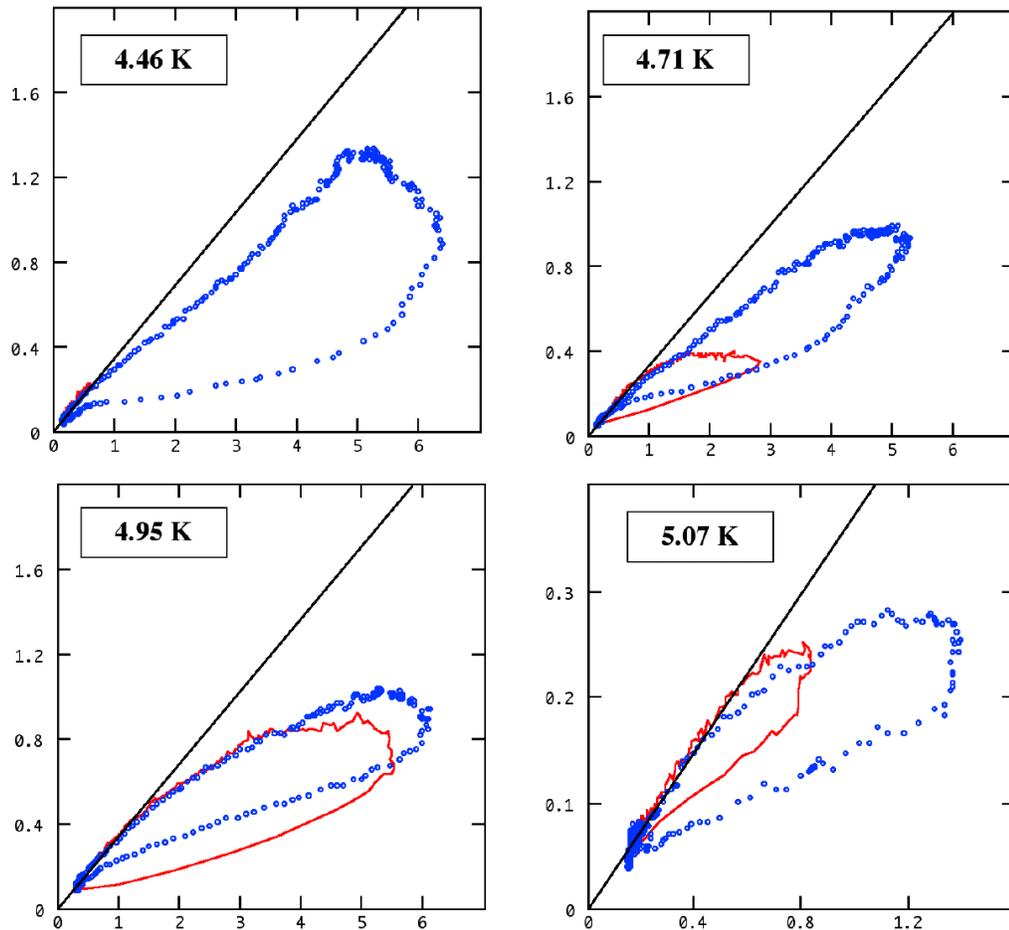


Fig. 4.21: Quantité de lumière diffusée à 90° tracée en fonction de la lumière diffusée à 45° pour quatre cycles remplissage/vidange réalisés aux quatre températures spécifiées. Une seule vitesse de cyclage est représentée à chaque fois. La droite représente l'augmentation isotrope du signal entre les deux caméras.

- A 45° , la direction horizontale est comprimée par un facteur $\sqrt{2}$, ce qui augmente l'intensité par pixel.
- Comme on peut le voir sur le schéma de la figure 4.24, la fenêtre de sortie est attaquée sous des angles différents à 45° et 90° . La transmission est meilleure en incidence normale (quand on observe à 45°).
- Ces deux facteurs, combinés à une différence de gain des CCD ¹¹, donneraient une pente de 0.6. La différence avec la pente expérimentale de 0.4 provient probablement de l'effet suivant. Pour éviter qu'un reflet de la nappe (provenant de la réflexion successive sur la cellule, puis sur les fenêtres opposées à celles correspondant à l'ob-

¹¹La sensibilité de la caméra à 90° est supérieure de 13% à celle située à 45° .

servation à 90°) ne rentre directement dans la CCD à 90° , nous avons dû décaler latéralement celle-ci, conduisant à diaphragmer par les hublots la lumière diffusée.

Lorsque l'intensité diffusée augmente, l'intensité à 45° augmente systématiquement plus que celle à 90° . Cette augmentation de la diffusion vers l'avant confirme que la taille des domaines devient comparable à la longueur d'onde. On remarquera qu'au remplissage à 4.71 K, le régime linéaire s'étend jusqu'à des valeurs de I_{45} de l'ordre de 0.5, au delà du régime d'adsorption de la figure 4.18. Les domaines apparaissant au début de la phase de condensation ont une taille bien inférieure à la longueur d'onde.

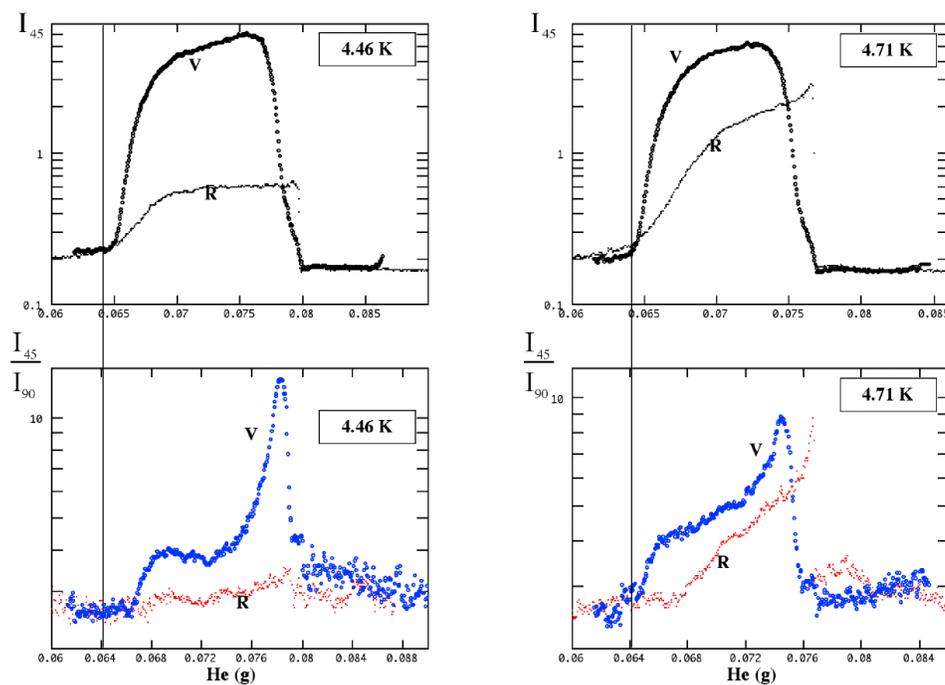


Fig. 4.22: Rapport entre l'intensité de lumière diffusée à 45° et 90° tracé en fonction de la masse d'hélium injectée dans le système pour deux cycles remplissage/vidange réalisés à $T = 4.47$ K et $T = 4.71$ K. Pour comparaison, nous avons reporté sur la même plage de masse injectée, la quantité de lumière diffusée à 45° (graphes identiques à ceux des figures 4.14 et 4.15 pages 86 et 87)

Les courbes du bas sur les figures 4.22 et 4.23 montrent l'évolution en fonction de la masse adsorbée du rapport d'anisotropie $Rapp_{45-90}$ entre 45° et 90° , obtenu en divisant l'intensité diffusée à 45° par celle à 90° , corrigée du rapport effectif de gain entre les deux CCD¹². L'intensité à 45° est portée sur la même échelle de masse sur les courbes supérieures. Cette comparaison permet de préciser les conclusions basées sur l'analyse de l'intensité diffusée à 45° .

¹²En toute logique, il faudrait soustraire la contribution de la silice, mais la correction correspondante est faible.

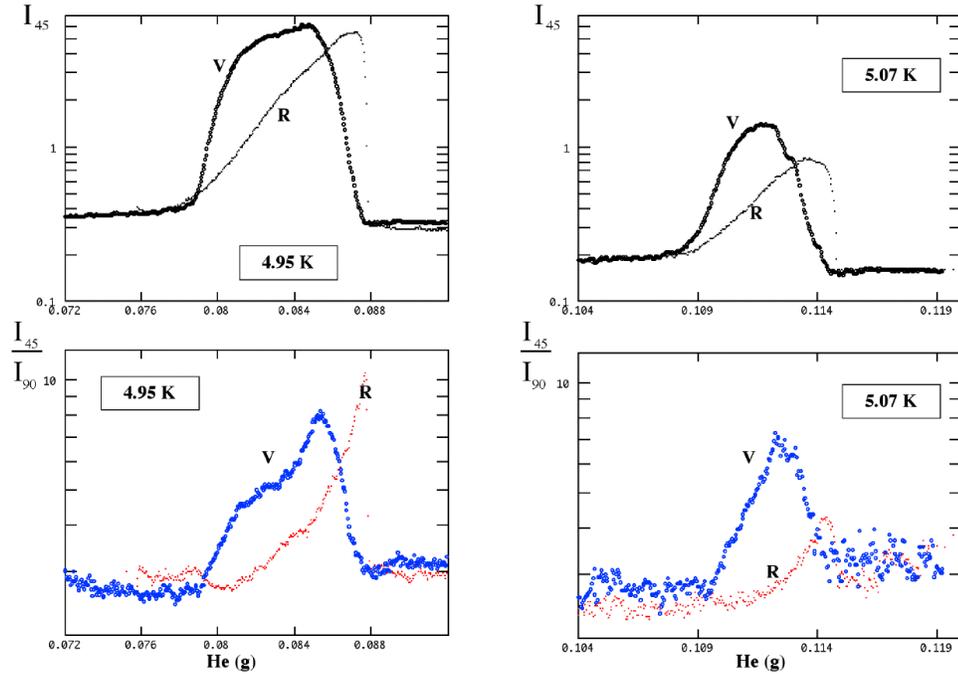


Fig. 4.23: Rapport entre l'intensité de lumière diffusée à 45° et 90° tracé en fonction de la masse d'hélium injectée dans le système pour deux cycles remplissage/vidange réalisés à $T = 4.958$ K et $T = 5.082$ K. Pour comparaison, nous avons reporté sur la même plage de masse injectée, la quantité de lumière diffusée à 45° (graphes identiques à ceux des figures 4.16 et 4.17 pages 88 et 89)

A 4.47 K, le rapport d'anisotropie n'évolue pratiquement pas au remplissage, confirmant que les diffuseurs restent petits par rapport à la longueur d'onde. Au contraire, au début de la vidange, il y a une très forte augmentation de $Rapp_{45-90}$, qui atteint une valeur de l'ordre de 6. Ceci est la signature de la création d'objets diffuseurs de taille comparable à la longueur d'onde, ou, éventuellement, fractals à cette échelle. Le rapport entre les vecteurs de diffusion à 45° et 90° étant $\sin(45^\circ)/\sin(22.5^\circ)=1.856$, un rapport de 6 correspondrait à une dimension fractale de 2.9, proche des 2.6 reportés par [21]. Malheureusement, nous n'avons pas tenté de mesurer la diffusion à petit angle, qui, aurait été un test plus significatif. Lorsqu'on continue la vidange, le rapport d'anisotropie diminue, mais reste supérieur à 1, dans la région où l'intensité est spatialement homogène. Ce n'est qu'à la fin de la vidange qu'on retrouve une situation isotrope. Globalement, on retrouve la forte asymétrie entre remplissage et vidange déjà discutée.

A 4.71 K et 4.958 K, par contre, les rapports d'anisotropie sont comparables au remplissage et à la vidange. Ils atteignent une valeur maximale de l'ordre de 3 à la fin du remplissage, ou au début de la vidange. Comme à 4.47 K, le début de la vidange correspond à un pic assez marqué.

A 5.082 K, l'anisotropie a un comportement plus régulier à la vidange. L'anisotropie maximale est un peu plus faible qu'aux températures inférieures pour la vidange et nettement plus au remplissage (on ne dépasse pas 1.5).

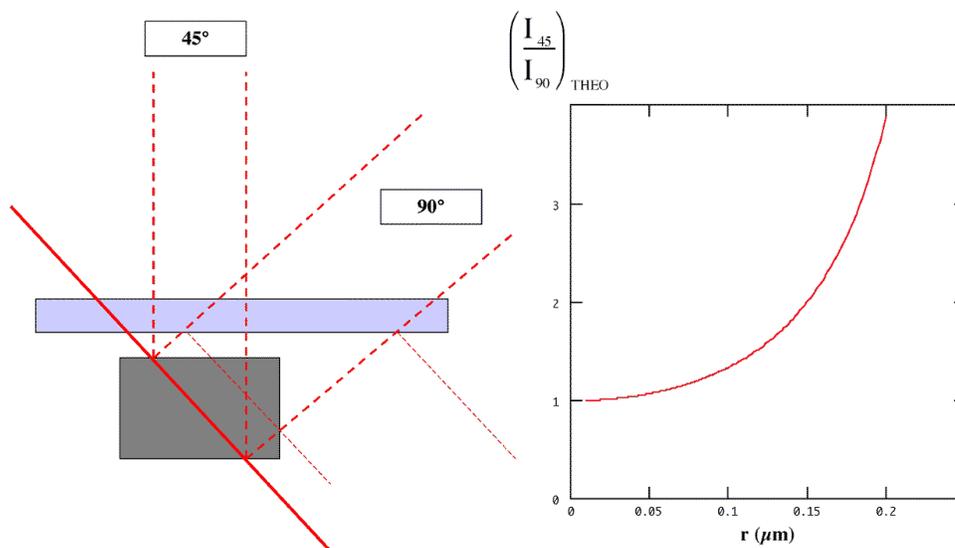


Fig. 4.24: A gauche, géométrie des différents angles de vue. A droite, rapport d'anisotropie théorique pour des sphères de rayon r d'hélium liquide dans de l'hélium gazeux.

Nous pouvons estimer une taille maximale de domaines à partir de la figure 4.24, qui donne le rapport théorique entre les sections efficaces d'un diffuseur sphérique à 45° et 90° en fonction de son rayon. Pour les faibles indices et les tailles modérées considérés, ce rapport ne dépend pas de la différence d'indice entre liquide et gaz, donc de la température. Un rapport de 3, qui est typiquement celui que nous observons au maximum, correspond à un rayon de 200 nm, deux fois plus élevé que celui estimé à partir de l'intensité absolue diffusée. La différence est importante, dans la mesure où elle devrait correspondre à un facteur entre 4 et 8 sur les intensités (selon que l'on tienne compte ou pas de l'écart au régime Rayleigh représenté figure 4.4.2). Cette différence peut peut-être provenir de notre hypothèse de diffuseurs sphériques identiques. Ceci étant, les deux estimations convergent vers une taille de domaines d'un ordre de grandeur supérieure à la longueur de corrélation du gel, mais quand même submicronique.

4.5 Bilan et analyse

4.5.1 Récapitulatif des résultats

Avant de décrire les résultats expérimentaux sur un échantillon synthétisé différemment, nous pouvons déjà dresser un bilan des résultats sur l'échantillon B100. Tout d'abord,

l'existence intrinsèque d'une hystérésis en pression entre l'adsorption et la désorption confirme les résultats de mon prédécesseur C. Gabay. Toutefois, à basse température, les cycles sont plus raides, ce qui pourrait provenir du plus faible volume de notre échantillon. Par ailleurs, la morphologie du cycle évolue avec la température, ce qui est en accord avec les observations faites simultanément à notre travail par une équipe canadienne (Beamish et al) [51]). Trois de leurs isothermes sont comparées en figure 4.25a à deux des nôtres dans le même système de représentation et pour des températures voisines (figure 4.25b). Alors que la branche de désorption reste raide à toute température, la branche d'adsorption a tendance à s'adoucir à mesure que la température augmente.

Un des apports nouveaux de notre travail est la mesure du signal optique. Le faible indice optique de l'hélium permet de ne pas opacifier l'échantillon. Hormis à la vidange à basse température, nous restons dans un régime de diffusion simple. L'étude optique présente deux avantages. Elle permet de visualiser spatialement les événements et donne accès à des tailles caractéristique des domaines mis en jeu. Résumons les résultats obtenus grâce aux caméras situées à 45° et 90°.

- Le signal optique est obtenu dans le régime où les isothermes présentent de l'hystérésis, mais ne nécessite pas l'existence d'un véritable plateau de pression .
- L'étude de l'intensité absolue diffusée, ainsi que l'anisotropie angulaire de ce signal donnent une estimation de la taille des domaines "liquides" ou "gazeux" responsables de la diffusion de la lumière. Ces derniers ont un diamètre supérieur à la longueur de corrélation de l'aérogel sans toutefois excéder 200 nm (dans l'hypothèse de diffuseurs sphériques).
- Lorsque la pression atteint la valeur de pression de vapeur saturante de l'hélium bulk, l'aérogel ne diffuse plus la lumière. Il est rempli par une phase dense homogène (au moins à l'échelle de la longueur d'onde utilisée).

4.5.2 Analyse

Comparons tout d'abord nos résultats à ceux de Wong et Chan, qui avaient initialement motivé notre travail. Ces auteurs ont rapporté l'existence d'un palier bien défini de pression dans la région de 5.1 K, qu'ils ont interprété comme la manifestation d'une vraie transition de phase. Dans cette région, nos isothermes à 5.08 K et 5.13 K ne montrent pas de tel plateau. Par contre, à 4.47 K, nous observons effectivement un plateau marqué, de largeur inférieure au mbar pour une distance à la pression de saturation de 4 mbar. A cette température, les observations optiques mettent en évidence, lors du remplissage, une séparation en domaines macroscopiques brillants et sombres. A ce stade, lorsqu'on injecte de l'hélium, l'intensité diffusée par les régions brillantes change peu, ce qui suggère

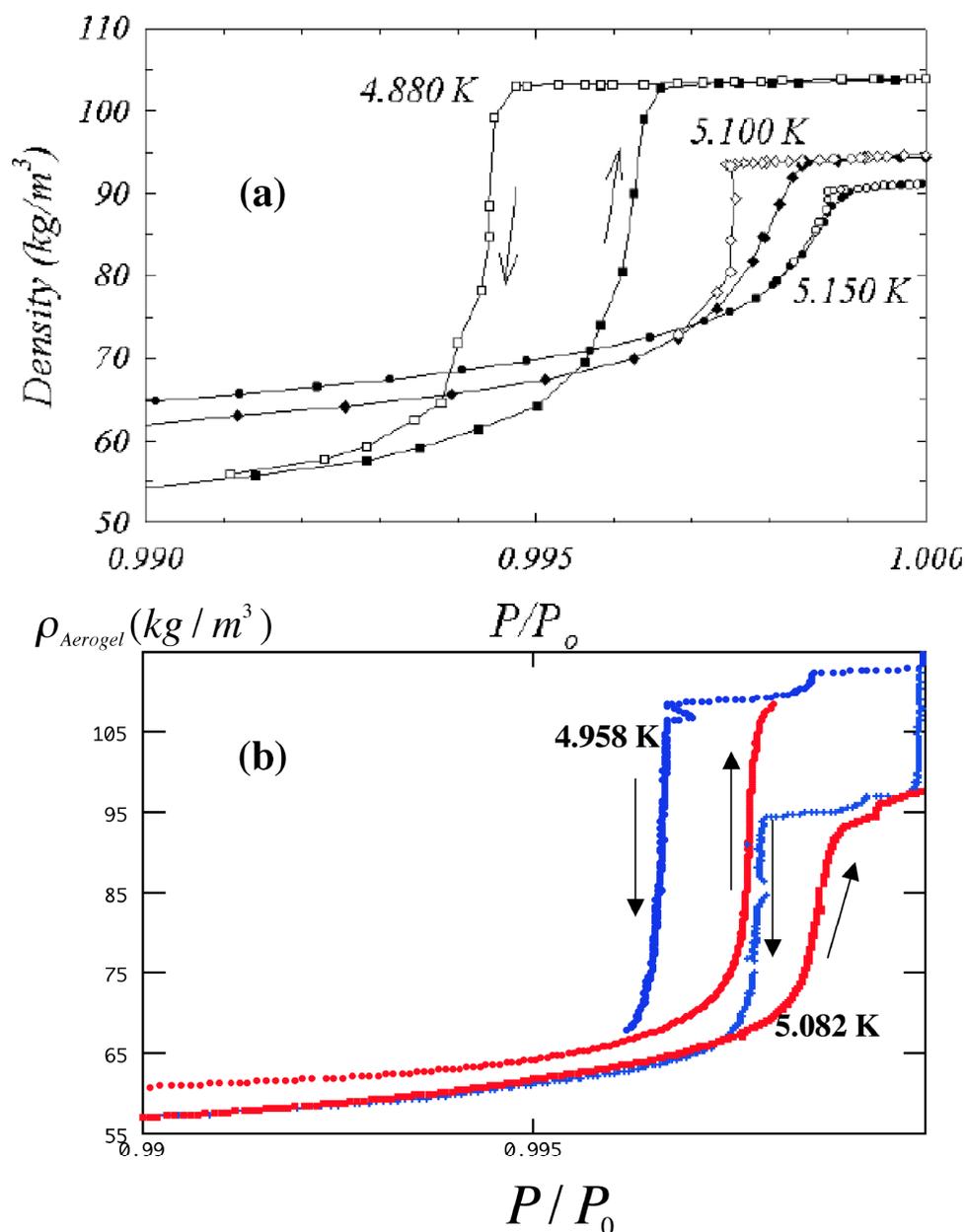


Fig. 4.25: Densité de l'hélium confiné dans l'aérogel en fonction de $\frac{P}{P_0}$, où P_0 est la pression de vapeur saturante de l'hélium bulk. Graphe (a) : résultats de Herman et al [51]. Graphe (b) : nos propres résultats dans la même représentation.

que leur structure microscopique n'évolue plus. Seul leur volume diminue au bénéfice de celui occupé par les régions sombres.

Nous nous sommes interrogés sur la possibilité que ces observations reflètent une vraie transition de phase entre deux états d'équilibre, telle qu'elle est décrite dans §2.3.4, bien que, normalement, cette transition devrait être masquée par les nombreux états métastables du système. Ici, l'équilibre serait entre une phase "liquide" homogène et dense

et une phase intermédiaire composée de microdomaines diffusant la lumière. Le comportement observé est cependant spécifique à 4.47 K. Dès 4.71 K, l'intensité des régions brillantes évolue tout au long de la condensation. Si l'interprétation en termes de transition de phase était correcte, il faudrait que la température critique correspondante soit comprise entre 4.47 K et 4.71 K. Par ailleurs, cette interprétation nous semble peu vraisemblable. Hormis la saturation du signal des régions brillantes, aussi bien la morphologie en domaines que la forme de l'isotherme d'adsorption sont identiques à 4.71 K et 4.47 K.

Nous pouvons ensuite comparer la position et la forme de nos cycles d'hystérésis aux prédictions pour des matériaux poreux classiques. De façon remarquable, la position des paliers d'adsorption et de désorption varie avec la température comme le prédit l'équation de Kelvin de la théorie classique de la condensation capillaire. De plus, elle correspond à une taille de pores d'environ 20 nm, ce qui est de l'ordre de grandeur de la longueur de corrélation de notre gel fractal. Il est cependant surprenant de trouver des paliers raides dont un matériau où les tailles de pores sont a priori fortement dispersées. Nous pourrions certes expliquer la raideur des paliers à la désorption par des effets collectifs entre les pores¹³. Cependant, la raideur du palier d'adsorption à basse température ne peut s'interpréter, elle, que par une distribution étroite de tailles de pores.

Par contre, cette raideur trouve une explication naturelle dans l'approche de Jussieu (§2.4.4 page 34) Dans cette approche, si le désordre est assez faible, et à basse température, l'aérogel se remplit brutalement par une avalanche macroscopique à une pression bien déterminée. Cette approche rend également compte de l'évolution de la forme des cycles avec la température, comme le montre la figure 4.26 . Les phénomènes que nous observons seraient alors la conséquence directe du désordre, sans qu'il faille pour cela faire appel à des considérations capillaires.

Nous pouvons alors tenter de confronter nos observations optiques aux calculs de Detchevry et al. Ceci présente deux difficultés. D'une part, leurs simulations sont en grand canonique, à potentiel chimique constant. Dans le cas d'une transition brutale, ils ne peuvent ainsi étudier une situation de remplissage intermédiaire. D'autre part, la taille de leur échantillon est de l'ordre de 10ξ , soit, pour nous, environ 200 nm, ce qui est de l'ordre de la taille maximale que nous avons évaluée pour nos domaines.

Ceci étant, la figure 4.19 page 92 suggérerait qu'au remplissage, la taille des domaines qui diffusent la lumière augmente avec la température. Sur les images de coupes montrées sur la figure 4.26, on observe bien une augmentation de la taille des "gouttes" de liquide avec la température, ainsi qu'une baisse du contraste de densité entre ces gouttes et le gaz environnant. Le parallèle est séduisant, mais n'est pas entièrement satisfaisant. En

¹³De ce point de vue, il serait intéressant de mesurer, comme les auteurs de [21] dans le Vycor (figure 2.26 page 25), la diffusion à petit angle pour faire apparaître un mécanisme de percolation par invasion.

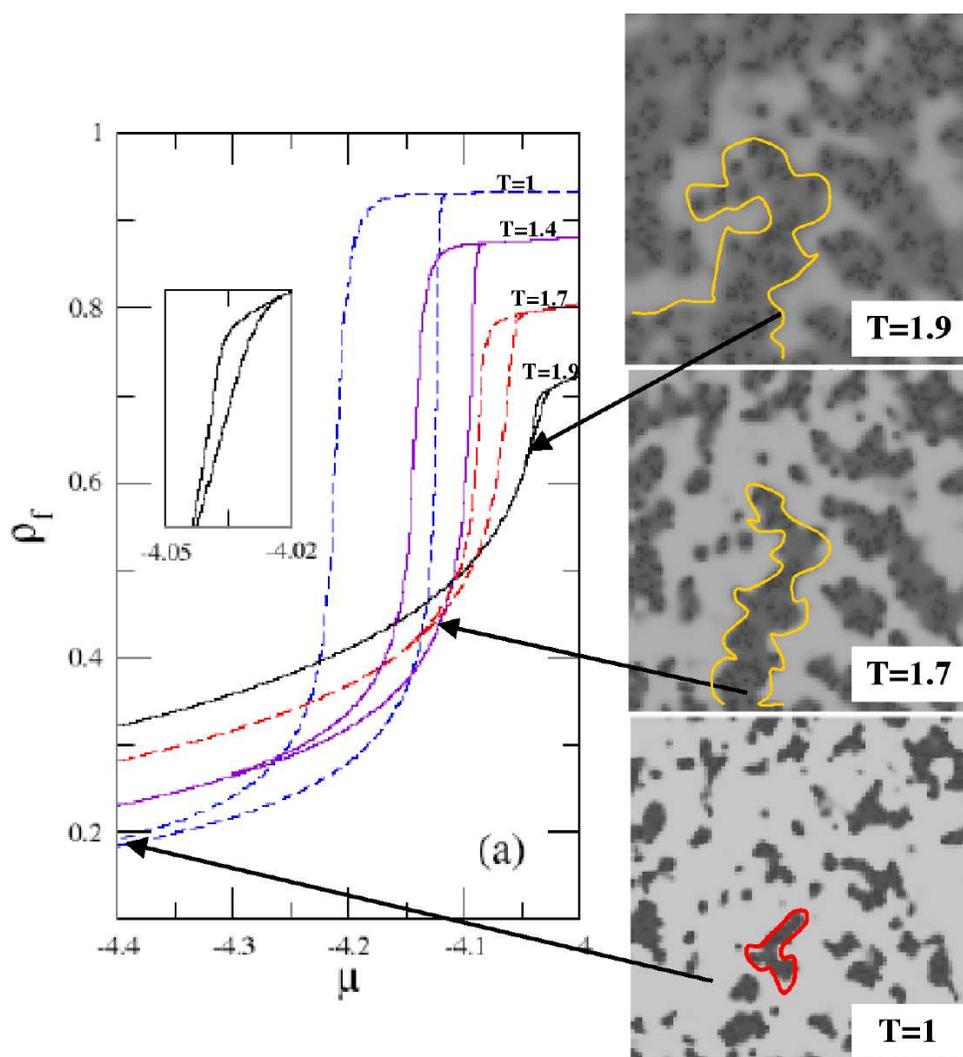


Fig. 4.26: A gauche : Quatre cycles adsorption/désorption théoriques réalisés par Detcheverry et al sur un échantillon numérique $\Phi_{Si} = 95\%$. La température T utilisée par les auteurs vaut 2 à $T = T_C$. A droite : trois coupes de l'échantillon dans la situation d'adsorption pour $(\mu = -4.05; T=1.9)$, $(\mu = -4.13; T=1.7)$, et $(\mu = -4.4; T=1)$. Tiré de [43]

effet, les images ont été prises aux points bas de fermeture des cycles d'hystérésis, donc au début des paliers de condensation au remplissage. A cet endroit du cycle, nous sommes encore dans un régime d'adsorption de film d'hélium sur les brins de silice (figure 4.18 page 91). Il faudrait donc plutôt comparer nos résultats à des images au milieu du palier d'adsorption.

Les images présentées dans [43] (figure 4.27) montrent la répartition dans l'aérogel des sites qui, pour une faible variation de potentiel chimique, basculent de l'état gazeux à l'état liquide à l'adsorption, ou inversement à la désorption. A partir de ces images, il ne nous paraît pas évident de savoir si le signal diffusé devrait augmenter ou diminuer avec la température.

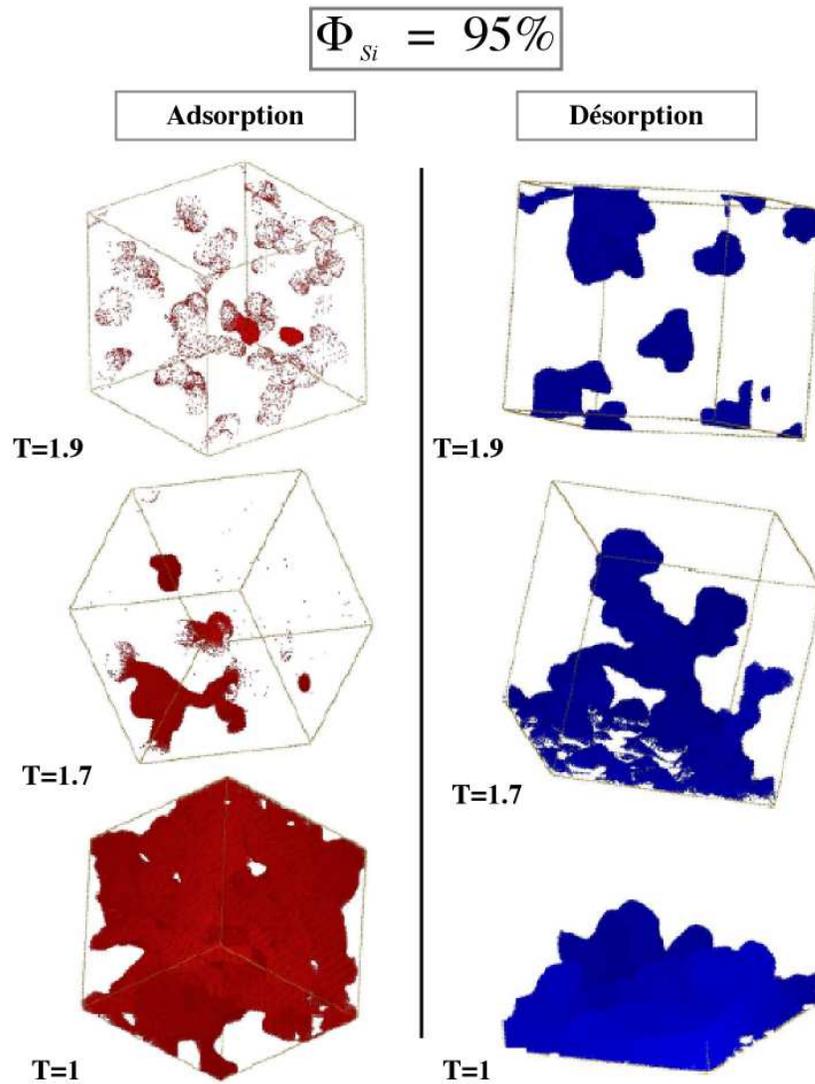


Fig. 4.27: Images de l'échantillon numérique de Detcheverry et al prises juste avant la fin de la branche d'adsorption, et juste avant le début de la partie raide de la branche de désorption. Les zones sombres sont les sites basculant de l'état gazeux à l'état liquide (ou inversement) lors d'un incrément élémentaire du potentiel chimique. Adsorption : ($\mu = -4.0335$; $T=1.9$), ($\mu = -4.06$; $T=1.7$), et ($\mu = -4.123$; $T=1$). Désorption : ($\mu = -4.05$; $T=1.9$), ($\mu = -4.13$; $T=1.7$), et ($\mu = -4.4$; $T=1$).

A l'adsorption, à basse température, on voit que presque tout l'échantillon numérique bascule d'un coup de l'état 'film adsorbé' à l'état plein. A plus haute température, les changements sont plus graduels. Cette différence pourrait peut-être expliquer l'évolution que nous constatons de la morphologie avec la température. En particulier, le basculement brutal à basse température évoque l'absence d'état intermédiaire entre l'état 'brillant' à l'état 'sombre' (ou rempli).

En revanche, alors que les simulations prédisent également une évolution avec la température à la désorption, nous n'en voyons pas de conséquences. Aussi bien la taille caractéristique des domaines diffuseurs (voir figure 4.19 page 92), que la morphologie des régions brillantes et sombres sur les figures 4.14, 4.15, 4.16 et 4.17 sont à peu près les mêmes à toutes les températures. Des progrès sur le plan de la simulation, qui permettraient par exemple de prédire des facteurs de structure, seraient cependant nécessaires pour pousser ces comparaisons.

A l'issue de ces comparaisons, il est difficile de conclure définitivement à la supériorité de l'approche du groupe de Jussieu par rapport à une vision plus classique. De ce point de vue, il est indispensable de répéter nos expériences sur un aérogel de même porosité, mais de microstructure différente, afin de voir l'influence de ce dernier paramètre. Ce sera l'objet de la prochaine partie.

Chapitre 5

Etude d'une structure différente avec le "N102"

5.1 Amélioration du dispositif expérimental

Les études sur l'aérogel B100 avaient mis en évidence un certain nombre de problèmes que nous nous sommes efforcés de corriger pour l'aérogel N102. Aussi, dans un premier temps, nous allons décrire les diverses améliorations apportées à notre expérience.

5.1.1 Préparation de l'échantillon

L'échantillon B100 a été découpé à Montpellier sur une meuleuse électrique équipée d'une scie diamantée épaisse (environ 5 mm). Le rondin d'aérogel était placé dans un berceau monté sur un chariot de translation, dont l'avance était contrôlée par une manivelle. Ce système était adapté aux besoins du laboratoire de Montpellier, mais pas à la découpe précise de nos petits échantillons. En particulier, il était difficile d'assurer une translation régulière de l'aérogel, et les à-coups conduisaient souvent à une fragmentation de l'échantillon. Par ailleurs, le chariot ne se translatait que perpendiculairement à l'axe du cylindre d'aérogel. La découpe d'une tranche était donc assurée par une avance manuelle de l'aérogel sur son chariot entre deux passes. Les bords de découpe n'étaient alors pas rigoureusement parallèles. De plus, le contrôle de l'épaisseur était délicat. Ces problèmes expliquent que l'échantillon B100 se soit scindé pendant qu'on le découpait, et que son épaisseur n'était pas constante. Pour l'aérogel N102, nous avons modifié la procédure de découpe afin d'avoir une tranche complète, d'épaisseur constante. Ceci a deux avantages ; d'une part, une bonne définition du volume géométrique, d'autre part de permettre un remplissage optimal de la cellule, avec le moins de volume mort possible.

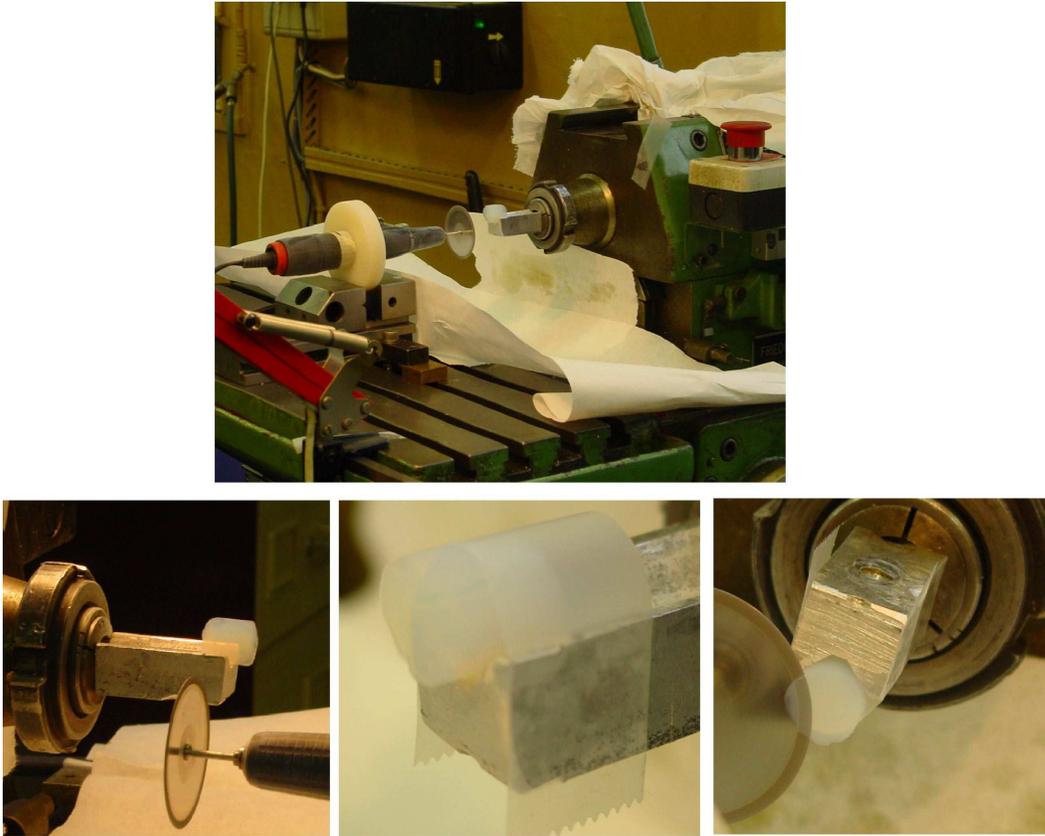


Fig. 5.1: dispositif de découpe utilisé pour l'aérogel N102

La technique adoptée est celle utilisée dans le groupe de John Beamish ¹. La scie est une fraise diamantée très fine utilisée en dentisterie, montée sur un moteur pouvant atteindre des grandes vitesses (25000 t/m) avec des vibrations très réduites . Nous avons utilisé une fraise Horico H340F450 ² de diamètre 45 mm et d'épaisseur 0.35 mm et un moteur distribué par LAMPLAN. L'ensemble est monté sur la tête d'une fraiseuse du laboratoire, l'axe de rotation étant parallèle à la table de translation XY. L'aérogel, lui, est délicatement tenu par un morceau de scotch sur un berceau solidaire de la table de translation. La découpe se fait par avance régulière de la table de translation perpendiculairement à l'axe de la fraise, et le réglage de l'épaisseur de la tranche est assuré par la translation parallèle à cet axe. Les photos 5.1 donnent une idée de ce dispositif, qui nous a permis de découper des échantillons d'épaisseur beaucoup plus uniforme et mieux contrôlée.

¹John Beamish, avec un moteur Foredom MH-135 tournant à 45000 t/m, et une scie diamantée Horico "Superdiaflex" H 635F220, est capable de couper des tranches de diamètre 1cm jusqu'à des épaisseurs de 0.3 à 0.5 mm.

²Nous remercions la société d'import dentaire Interpromed pour le don de cette fraise et de deux autres.

5.1.2 Détermination de la densité de l'hélium confiné

Nous avons vu que cette détermination était problématique pour B100. En revanche, pour N102, nous avons pu mieux déterminer la densité de l'hélium confiné, grâce à l'ensemble des améliorations suivantes :

- L'échantillon N102 est un disque entier dont l'épaisseur est proche de celle de la cellule (4 mm) et le diamètre de l'ordre de 13 mm. Afin de limiter au mieux le volume de la cellule non occupé par l'aérogel, nous avons fabriqué un remplisseur en cuivre. C'est un tore de section rectangulaire de même épaisseur que la cellule, dont le diamètre extérieur est ajusté sur celui de la cellule, et le diamètre intérieur au plus proche du diamètre réel de l'échantillon. Pour N102, le volume mort de la cellule, déterminé à partir de la longueur des paliers 'bulk' est de 50 cm³ contre 300 cm³ pour B100 (voir tableau 3.1). A sa base, ce remplisseur est évidé, ce qui permet de repérer l'interface bulk dès qu'elle apparaît.
- Les capillaires d'accès sous vide ont été améliorés. Dans la version utilisée pour B100, les capillaires chemisés étaient en cuivre, de diamètre intérieur 0.6 mm, et le tube qui les contenait était scellé une fois pour toutes, avec un risque potentiel de fuite, qui se traduirait par un contact thermique avec le bain d'hélium. Dans la nouvelle version, les capillaires sont en inox, ce qui permet de réduire leur diamètre à 0.3 mm. La conduction le long des capillaires est assurée par la tige de laiton sur laquelle ils sont soudés. Le tube de chemisage possède un accès vers l'extérieur ce qui permet de vérifier en permanence sa bonne évacuation. On garantit ainsi que la masse présente dans les capillaires est minimale (quelques cc TPN) et pratiquement indépendante du niveau du bain.
- Comme expliqué dans la partie §3.5.2 page 62, le débit est mesuré à chaque remplissage, pour un réglage donné du boîtier de régulation. On évite ainsi les problèmes de répétabilité rencontrés pour B100. En outre, pour chaque température étudiée, on part systématiquement de la situation circuit gazeux vide afin d'éviter une accumulation des erreurs d'une température à l'autre.

5.1.3 Dispositif optique

Nous avons également modifié le dispositif optique. Pour des raisons qui apparaîtront dans la suite, nous avons déplacé la caméra 90° à 135°. Par la suite, au cours des expériences sur le N102, nous avons rajouté une CCD à 90° (12 bits Dalsa 1 M30P) pour imager à 3 angles. Pour éviter d'être gênés par la double réflexion de la nappe vers la caméra à 90° (via la cellule et les hublots opposés à la direction d'observation), nous avons remplacé le hublot à 4 K opposé à cette CCD par un disque de cuivre peint en noir. Ceci a amélioré la

qualité des images à 90° par rapport au B100. Nous avons aussi réalisé que, contrairement au cas du B100, la mesure de la transmission de la nappe était significative. Nous avons alors mesuré cette transmission en refocalisant la nappe émergente sur une photodiode (voir figure 4.1. Par ailleurs, pour contrôler la stabilité de l'intensité incidente, une faible partie de la nappe est réfléchiée par une lame de microscope placée juste avant le cryostat et échantillonnée par une seconde photodiode au point où cette nappe est focalisée. Enfin, nous avons motorisé le déplacement transverse au faisceau de la lentille sphérique de focalisation de la nappe. Ceci permet de balayer la position d'impact de cette nappe sur l'aérogel, et, idéalement, de réaliser une tomographie 3D.

5.2 Les isothermes

5.2.1 Détermination de la densité de l'hélium liquide confiné

Les améliorations effectuées nous permettent une bien meilleure détermination de la densité de l'hélium liquide dans notre échantillon. Pour chaque température, on procède d'abord à un remplissage initial à grande vitesse (1 ccTPN/min), jusqu'à remplir complètement la cellule de liquide. Ceci prend environ une nuit. A partir de ce point, on procède ensuite à un cycle local d'hystérésis vidange-remplissage lent (typiquement 0.05 à 0.1 ccTPN/min, prenant deux jours pour chaque direction). Les puissances thermiques associées au remplissage et à la vidange sont donc comparables à celles du B100, puisqu'elles ne dépendent que du débit. Les gradients thermiques attendus le sont également, parce que le gain d'un facteur 2 en surface est à peu près compensé par l'augmentation de l'épaisseur de 2.6 mm à 4 mm. Aussi, nous n'attendons pas d'effet thermique important le long du cycle d'hystérésis. Les éventuels effets dynamiques devraient encore être plus faibles que pour B100, parce qu'à débit égal, le temps de parcours du cycle est allongé à cause du volume supérieur de l'échantillon N102 ($\frac{V_{B100}}{V_{N102}} \simeq 2/5$).

Pour le N102, neuf températures ont été explorées systématiquement. Les quatre premières correspondent à celles étudiées en détail pour le B100 (4.47 K, 4.71 K, 4.958 K et 5.082 K.). S'y rajoutent 5.14 K (également étudiée pour B100, mais très incomplètement) et quatre températures encadrant le point critique bulk situé à 5.195 K, 5.18 K, 5.19 K, 5.20 K, et 5.25 K, avec pour objectifs de tester ou non la présence d'hystérésis, et d'étudier le signal optique. L'analyse de ces températures n'est pas encore terminée et ne sera pas décrite dans ce manuscrit.

Sur la figure 5.2, sont reportées les données brutes de la quantité totale m_{Tot} (ici exprimée en ccTPN) injectée dans le circuit gazeux pour les cinq températures les plus basses, plus la température surcritique. L'insert de cette figure montre le palier de pression autour de 1 bar correspondant à la condensation de l'hélium dans les capillaire d'accès

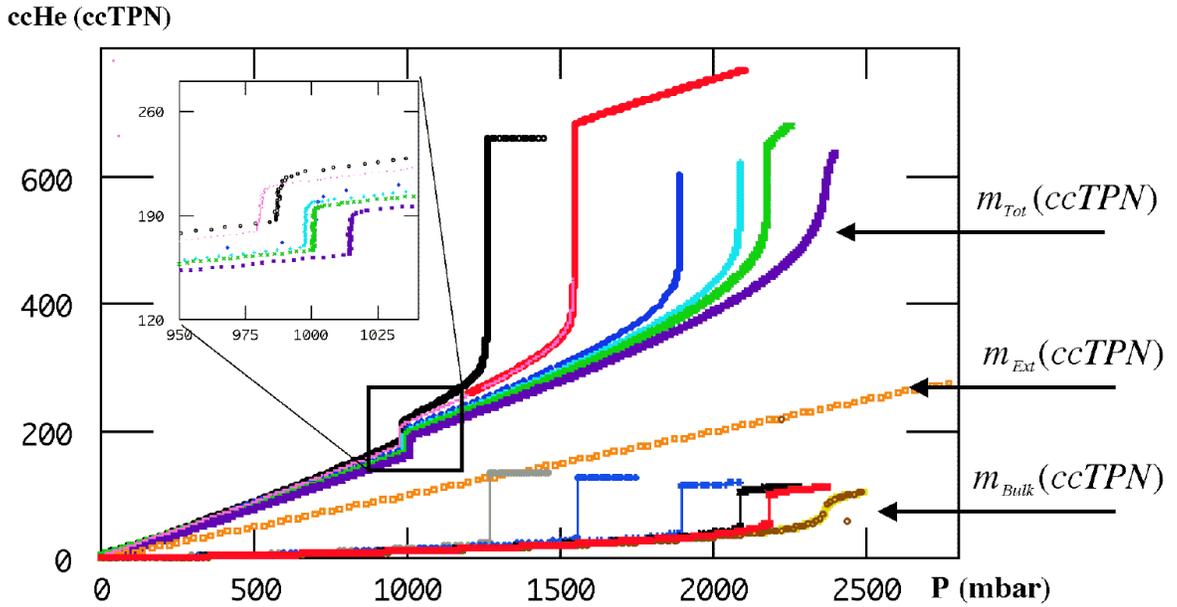


Fig. 5.2: Quantité totale de ccHe injectés (incluant le circuit gazeux) en fonction de la pression pour 4.47 K, 4.71 K, 4.958 K, 5.082 K, 5.14 K et 5.25 K. Sur le même graphique sont reportées les contributions du volume gazeux extérieur (V_{Ext}) et du volume de la cellule non occupé par l'aérogel (V_{Bulk}). Contrairement au cas du B100, ces contributions ne dominent pas celle de l'aérogel.

bobinés au fond du cryostat (V_{Im}). La longueur en ccTPN de ce palier nous permet de mesurer le volume réel de V_{Im} . Afin de comparer les différentes contributions à m_{Tot} , nous avons tracé sur cette même figure, la quantité m_{Ext} d'hélium qui va dans V_{DM} et V_{Quartz} , et la quantité m_{Bulk} qui occupe le volume hors-aérogel de la cellule. Ce volume est déduit de la longueur (en ccTPN) du palier bulk (montré pour 4.47 K dans l'insert de la figure) de m_{Tot} (ccTPN). Comparativement au cas du B100, la contribution des volumes hors-aérogel, sans devenir négligeable, a considérablement diminué. En retranchant de m_{Tot} toutes ces contributions, on calcule alors ρ_{Aero} , la densité de l'hélium confiné dans l'aérogel. Dans le cas du N102, l'échantillon a été pesé avant d'être introduit dans la cellule, et son volume déduit de la densité du gel (fournie par le Laboratoire de Verres de Montpellier).

La figure 5.3 montre le résultat de ce calcul. Pour toutes les températures, la densité de l'hélium confiné dans l'aérogel à la fin du palier de condensation dans l'échantillon est légèrement supérieure à celle de l'hélium bulk à la même température. Ceci confirme ce que nous avons entrevu avec les résultats du B100. Ce résultat, très logique dans la mesure où la silice attire l'hélium, montre que les résultats reportés par Wong et Chan, et Gabay et al. pour des aérogels basiques étaient probablement entachés d'erreur. Dans

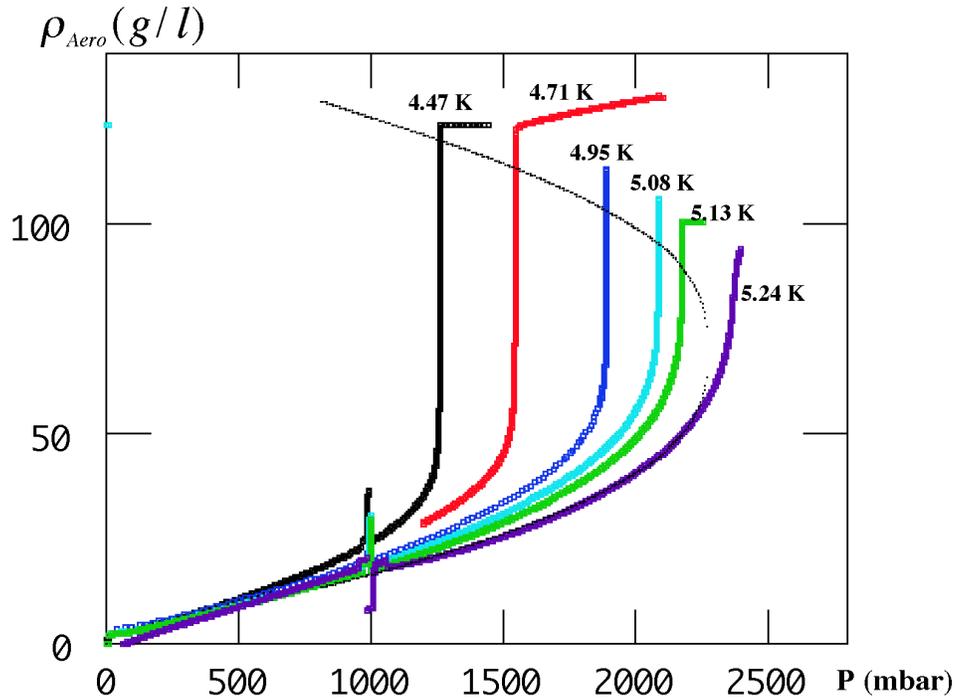


Fig. 5.3: Densité de l'hélium confiné dans l'aérogel (ρ_{Aero}), tracée en fonction de la pression pour six températures étudiées. Ici, seuls des remplissages sont représentés. A cette échelle on ne distingue pas les cycles d'hystérésis. Un agrandissement du remplissage à 4.47 K est présenté en insert.

le cas de l'isotherme surcritique, le point d'inflexion de la courbe de ρ_{Aero} est au-dessus de la densité critique.

5.2.2 Cycles d'hystérésis

Sur la figure 5.4, nous avons tracé les cycles d'adsorption/désorption communs aux deux échantillons dans un système de coordonnées $(frac, \Delta P)$, où $frac$ est la fraction de l'hélium condensé dans l'aérogel³ et ΔP l'écart à la pression de vapeur saturante de l'hélium bulk.

Comme pour B100, nous observons des cycles d'hystérésis qui se déplacent vers la pression de vapeur saturante lorsqu'on augmente la température. Par rapport au B100, à température égale, les cycles sont décalés vers les hautes pressions, et sont également moins abrupts.

Dans une vision classique de condensation capillaire, ces caractéristiques signifient que les tailles de pores dans le N102 sont plus grandes et plus distribuées que dans le B100. De fait, à porosité égale, les aérogels synthétisés à pH neutre possèdent une plus grande plage

³ $frac = \frac{\rho_{Aero} - \rho_{gaz}}{\rho_{Aero}^{plein} - \rho_{gaz}}$, ρ_{Aero}^{plein} étant la valeur de ρ_{Aero} à la fin du remplissage de l'aérogel.

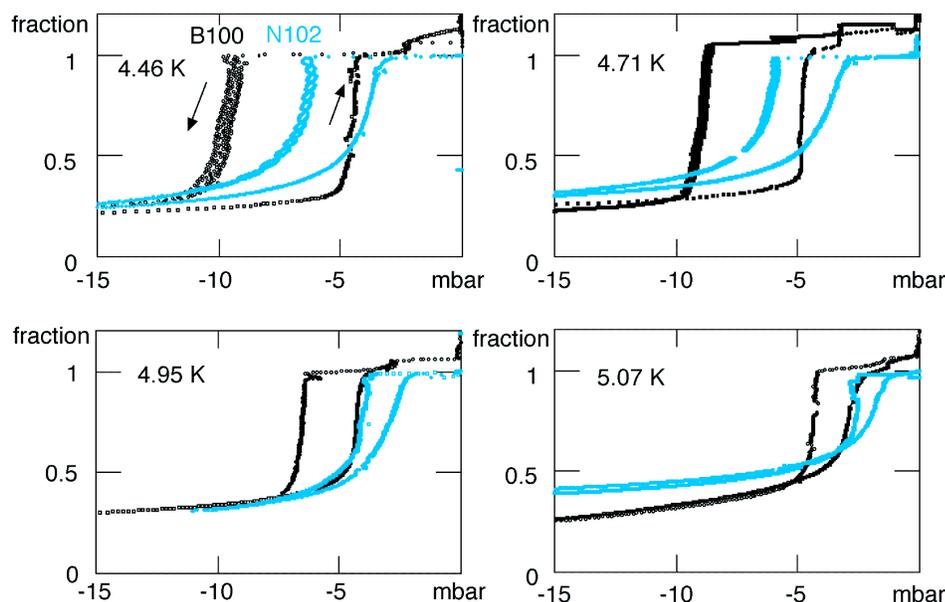


Fig. 5.4: Fraction de l'hélium condensé dans l'aérogel B100 et N102 tracée en fonction de l'écart de la pression à la pression de vapeur saturante de l'hélium bulk.

de tailles caractéristiques que les aérogels basiques. Les mesures de diffusion de neutrons 2.6 et 2.7 page 7 montrent que, le caractère fractal de N102 s'étend sur une plus large gamme de longueurs que celui de B100, à la fois vers les grandes et les petites tailles. Si on trace sur la figure 5.5 le même diagramme que celui de la figure 4.13, on constate que la différence entre la pression de vapeur saturante et la pression à la fin du palier de condensation (ou au début du palier de vidange) est approximativement proportionnelle à ce que prédirait l'équation de Kelvin pour la condensation dans des pores de rayon 40 nm, valeur double de la longueur de corrélation du gel mesuré optiquement (voir partie 6). Le rapport des pentes entre la vidange et le remplissage est proche d'un facteur deux comme on l'attend si l'épaisseur du film adsorbé est négligeable devant la taille des pores. Ainsi, comme pour l'aérogel B100, la position des cycles d'hystérésis du N102 semble conforme à ce qu'on prédirait classiquement pour un milieu poreux.

Pour ce qui est de la forme des cycles d'hystérésis, nous avons trouvé certaines similitudes, pour B100, entre son évolution avec la température et les prédictions du modèle du groupe de Jussieu. Pour N102, la différence frappante est l'absence d'un palier raide au remplissage à basse température. La forme qu'on observe semble plutôt correspondre à celle prédite pour des aérogels de porosité inférieure (figure 2.34). Ceci n'est pas forcément choquant. L'aérogel N102 a la même porosité moyenne que B100, mais possède également des cavités plus grandes. Hors de ces cavités, la porosité doit donc être inférieure à cette porosité moyenne. Pour aller plus loin, il faudrait donc disposer de simulations prenant en compte la structure très distribuée de N102. Ce n'est pas le cas des simulations ac-

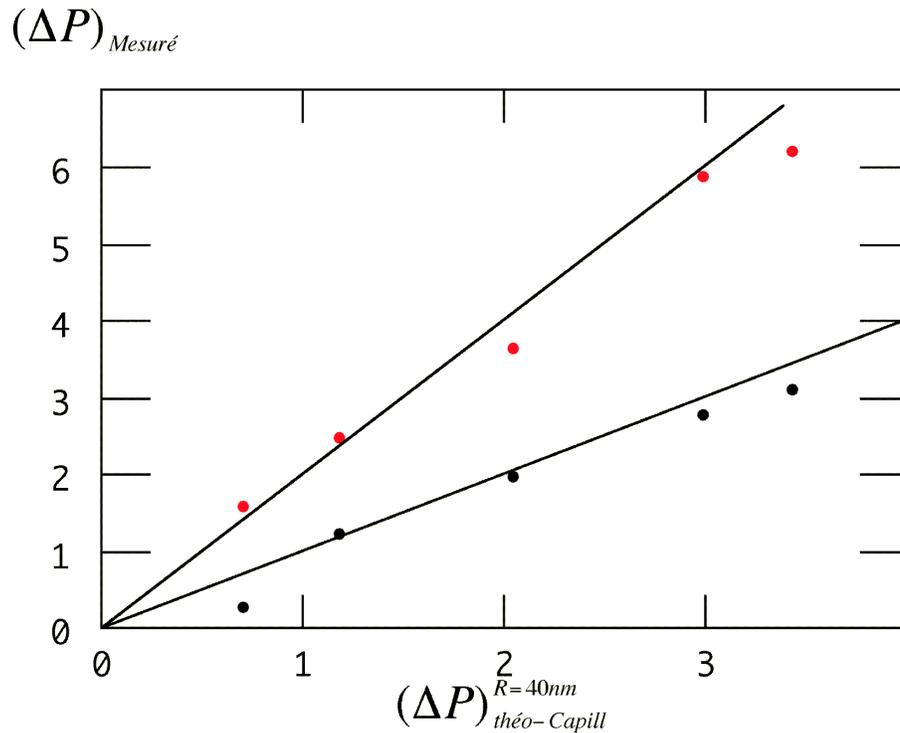


Fig. 5.5: Ecart entre la pression de vapeur saturante et les pressions des paliers d'adsorption (symboles foncés) et de désorption (symboles clairs) en fonction de la prédiction de la théorie de la condensation capillaire pour l'adsorption, $\Delta P = \sigma R / \delta \rho$ calculé à partir de l'équation 2.4 page 19 pour une valeur de R égale à 40 nm. Les droites représentées ont des pentes respectives de 1 et 2.

tuellement disponibles qui concernent des aérogels DLCA, alors que le mécanisme d'agglomération des précurseurs de silice ($Si - OH_4$) pendant la synthèse d'un aérogel à pH neutre n'est pas un processus d'agrégation amas-amas, mais particule-amas. Il serait intéressant d'obtenir des simulations de la condensation dans les aérogels DLA, ce qui poserait probablement des problèmes de puissance informatique compte tenu de la grande plage d'échelles en jeu.

5.3 Analyse optique

5.3.1 Spécificité du N102, diffusion multiple

Alors que le B100 était translucide, le N102 n'est pas transparent et nous apparaît d'un blanc laiteux (voir photo 5.6). Le libre parcours moyen de la lumière dans cet aérogel est donc plus faible que son épaisseur.

Même dans l'aérogel vide, nous nous trouvons alors dans une situation où on n'a pas que de la diffusion simple. Ce point est apparent si on trace des profils horizontaux de la

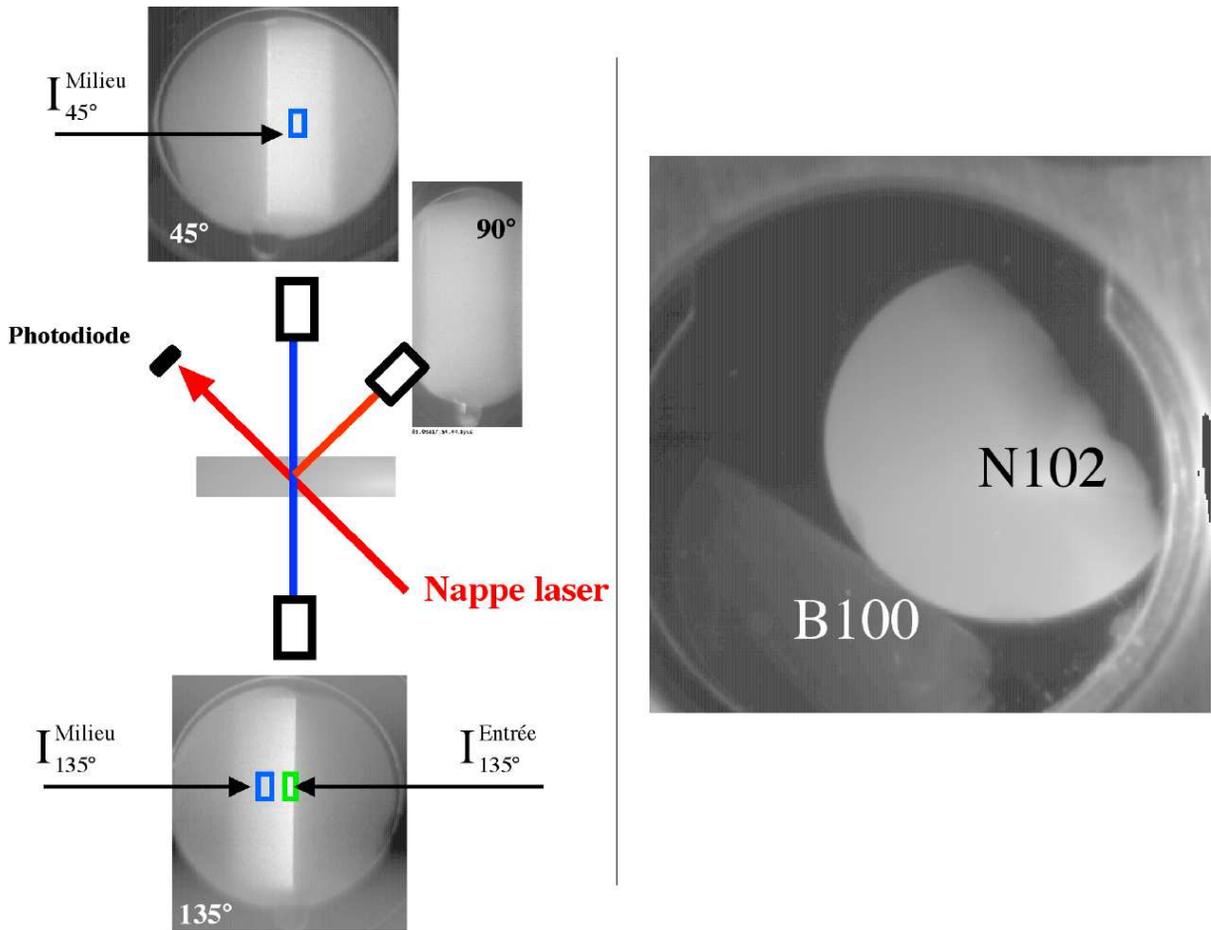


Fig. 5.6: A gauche, disposition (vue de haut) des différents éléments de mesure optique, et les images correspondantes. A droite, Photo de chutes des échantillons B100 et N102.

lumière diffusée à 45° et à 135° . En diffusion simple, on s'attendrait à ce que l'intensité décroisse exponentiellement le long d'un profil, en fonction de la distance parcourue dans le milieu qui est proportionnelle à la distance le long du profil. Comme on peut mesurer le libre parcours moyen à partir de l'intensité transmise, on peut prédire la forme de ces profils. Il s'avère qu'à 135° , l'intensité décroît moins vite qu'on ne s'y attendrait, et qu'à 45° , le profil n'est pas exponentiel (figure 5.7). Ces observations indiquent qu'une partie de la lumière reçue provient de processus de diffusion multiple, qui rendent délicate l'imagerie. Dans la suite, nous étudierons le niveau de lumière dans trois régions montrées sur la figure 5.6. A 135° , nous mesurons l'intensité diffusée juste à l'entrée de la nappe ($I_{135 \text{ deg}}^{\text{Entrée}}$). La zone de imagée est donc située à une faible profondeur dans l'échantillon, ce qui atténue l'effet de diffusion multiple par rapport à l'effet de diffusion simple. Ainsi, la mesure de $I_{135 \text{ deg}}^{\text{Entrée}}$ permettra une détermination locale du libre parcours moyen. A 135° et à 45° , nous mesurons également le niveau de blanc au centre de la nappe ($I_{135 \text{ deg}}^{\text{Milieu}}$ et $I_{45 \text{ deg}}^{\text{Milieu}}$). En l'absence de diffusion multiple, les chemins optiques (dans l'aérogel), et

donc les atténuations, seraient les mêmes pour ces deux régions. Le rapport de ces deux quantités renseignerait alors directement sur l'anisotropie de la diffusion. Pour l'aérogel vide, qui diffuse de façon isotrope, le rapport $\frac{I_{45\text{ deg}}^{\text{Milieu}}}{I_{135\text{ deg}}^{\text{Milieu}}}$ est inférieur à 1, de l'ordre de 0.8, ce qui témoigne de l'effet de la diffusion multiple. En présence d'Hélium à basse température, le libre parcours moyen diminue encore, et l'effet augmente, ce que nous devons prendre en compte pour évaluer l'anisotropie de la diffusion.

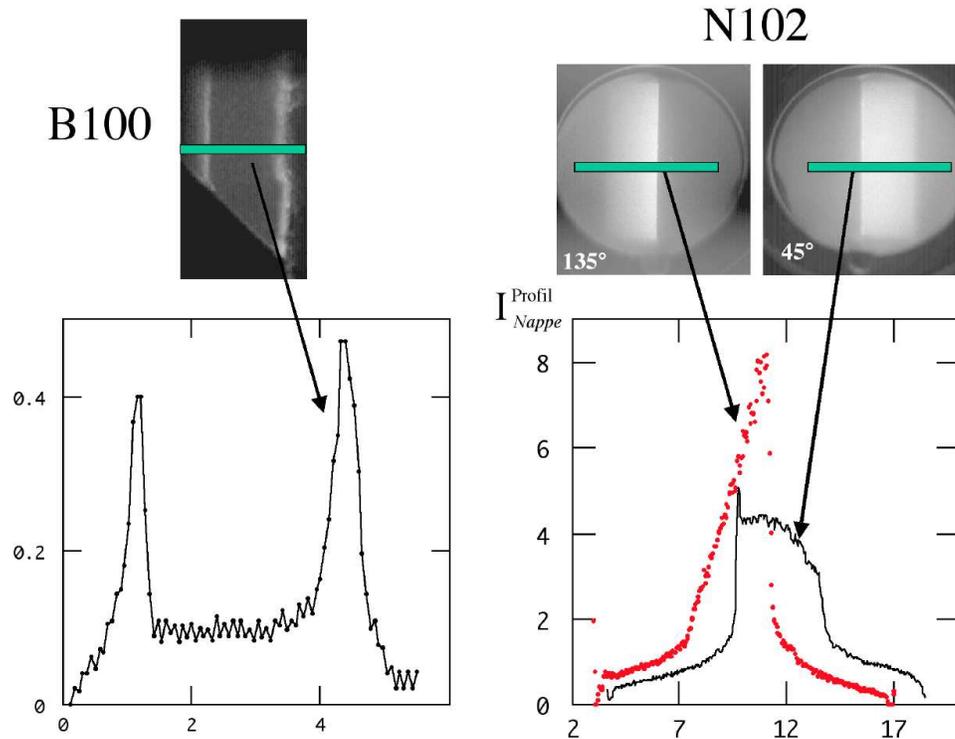


Fig. 5.7: Profils horizontaux de l'intensité diffusée par l'aérogel vide illuminé par une nappe. Comparaison entre le cas des deux échantillons. La distance parcourue dans l'aérogel varie linéairement avec l'abscisse, qui est la distance horizontale sur les images. L'atténuation avec cette distance de l'intensité diffusée par la nappe est négligeable dans le cas du B100. Dans le cas du N102 observé à 135° , cette atténuation est forte, ce qui indique un faible libre parcours moyen et implique des effets notables de diffusion multiple. L'effet est faible à 45° parce que la distance parcourue varie peu dans ce cas. Comme le montre la figure 5.6, le bord d'entrée de la nappe est à droite à 135° et à gauche à 45° . Pour le B100, on remarquera aussi la forte diffusion (à 45°) par les bords de découpe.

5.3.2 Isothermes d'adsorption/désorption à 4.47 K

La figure 5.8 montre les images à 4.47 K de la partie de N102 directement éclairée par la nappe, lors du remplissage. On observe que la diffusion vers l'arrière se produit surtout pour une gamme de pressions réduite, et que le maximum à 45° se produit nettement après celui à 135° .

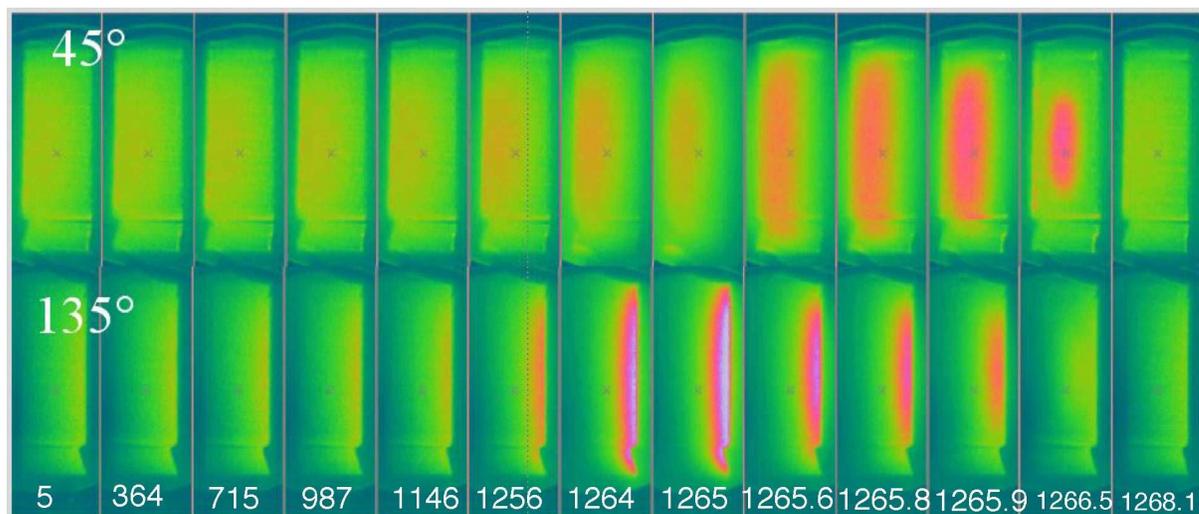


Fig. 5.8: Images simultanées à 45° et 135° du remplissage de N102 à 4.47 K. Le chiffre est la pression en millibar ; jusqu'à 1265.6 mb, les images sont équiréparties en masse injectée. Les dernières images correspondent à un incrément de masse dix fois plus faible, pour suivre comment l'intensité disparaît.

Pour aller plus loin, il faut analyser quantitativement les images. La figure 5.9 montre les tracés correspondants pour la pression et l'intensité $I_{135 \text{ deg}}^{\text{Entree}}$ en fonction de la fraction de remplissage de l'aérogel. Sur la figure 5.10, la courbe d'intensité ($\text{frac}, I_{135 \text{ deg}}^{\text{Entree}}$) est comparée aux deux autres courbes ($\text{frac}, I_{135 \text{ deg}}^{\text{Milieu}}$) et ($\text{frac}, I_{45 \text{ deg}}^{\text{Milieu}}$).

Comme pour B100, l'intensité diffusée est maximale dans la région du 'plateau' de pression. Toutefois, on a clairement de l'intensité diffusée avant ce palier. Nous verrons plus loin que cette contribution est due au film adsorbé. Ce qui saute aux yeux est la superposition des courbes d'intensité entre le remplissage et la vidange. Ce fait, que nous avons retrouvé à toutes les températures, semble indiquer que les tailles des domaines en jeu sont les mêmes dans les deux cas. Ce résultat est d'autant plus significatif que, pour B100, à la même température, l'intensité diffusée lors de la vidange était très supérieure à celle lors du remplissage (voir figure 4.10).

Pour ce qui est de l'intensité diffusée, elle atteint au maximum 3 fois le signal de la silice seule. Rappelons que pour B100, à la même température et pour la vidange, le rapport correspondant était de 35. Cependant, le signal de la silice pour N102 est 16 fois plus important que pour B100. L'intensité diffusée absolue est donc comparable dans les deux cas, ce qui suggère que les tailles des domaines mis en jeu sont du même ordre. Le libre parcours moyen pour le N102 vide étant de 3.5 mm (voir chapitre 6), sa valeur minimale en présence d'hélium est de l'ordre du millimètre. L'épaisseur de l'échantillon étant de 4 mm, on attend de forts effets de diffusion multiple. De fait, ces effets apparaissent quand on compare le signal diffusé par le milieu de l'échantillon à 135° et à 45° .

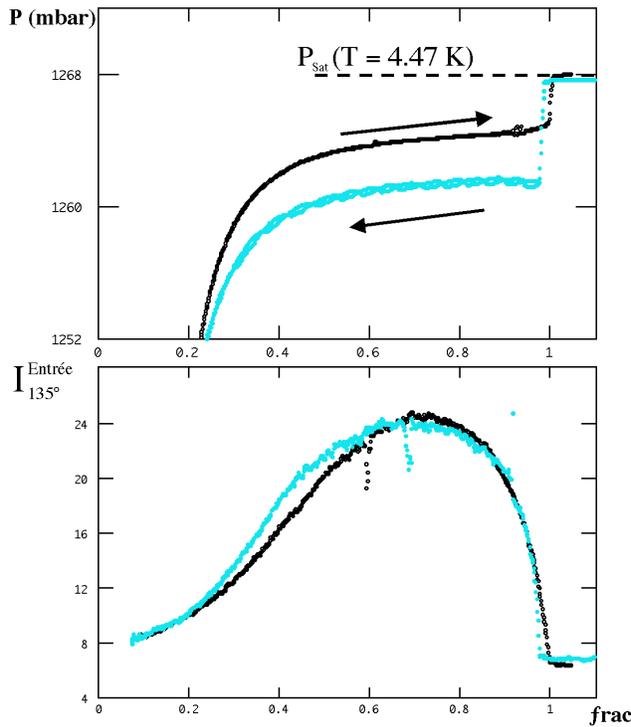


Fig. 5.9: Pression tracée en fonction de la fraction de remplissage ($frac$) de l'aérogel. En dessous, l'intensité de lumière diffusée à 135° par une sélection située dans le voisinage de l'entrée de la nappe incidente dans l'échantillon. Noir, remplissage; clair (azur), vidange.

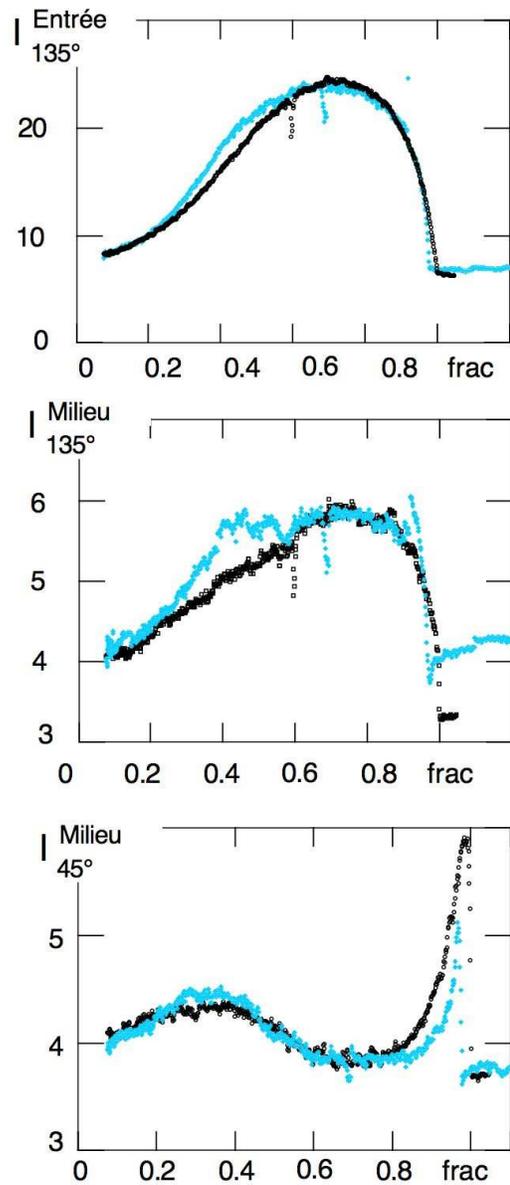


Fig. 5.10: Intensité lumineuse diffusée par différentes sélections en fonction de la fraction de remplissage de l'aérogel. Noir, remplissage; clair (azur), vidange.

La variation de $I_{135\text{ deg}}^{Milieu}$ avec la fraction condensée est similaire à celle de $I_{135\text{ deg}}^{Entree}$, à cela près qu'elle est beaucoup moins intense et plus bruitée, à cause de la forte atténuation liée à la distance parcourue dans l'aérogel.

Le tracé $(frac, I_{45\text{ deg}}^{Milieu})$ a une allure très différente. L'intensité diffusée présente un maximum vers $frac = 0.3$ avant de diminuer jusqu'à $frac = 0.8$, valeur à partir de laquelle elle augmente brutalement avant de finalement revenir à la valeur caractéristique

de l'aérogel rempli. L'existence d'un maximum de diffusion à 45° , alors que l'intensité diffusée à 135° augmente continûment, est une manifestation directe de l'augmentation de la forte diffusion multiple, qui favorise la lumière diffusée vers l'arrière aux dépens de celle vers l'avant (figures 6.4 et 6.5). La mesure de l'anisotropie dans ces conditions n'est alors pas évidente. Nous reviendrons sur ce problème plus loin. Par contre, la forte augmentation de l'intensité diffusée à 45° avant l'arrivée sur le palier bulk, alors que l'intensité vers l'arrière diminue rapidement, est, elle, la signature indubitable d'une augmentation de la taille des diffuseurs, qui favorise la diffusion vers l'avant.

La diffusion multiple ne facilite pas l'observation de ce qui se passe dans l'aérogel. Plusieurs éléments suggèrent cependant, que, contrairement à ce que nous observions pour le B100 à 4.46 K, l'échantillon N102 se remplit de façon homogène :

- Le comportement similaire, en fonction de la fraction condensée, de l'intensité diffusée à 135° par les deux sélections étudiées (entrée et milieu, figure 5.10). Si l'échantillon était hétérogène, ces deux signaux évolueraient différemment car ils sondent des profondeurs différentes de l'aérogel.
- A 4.71 K, température à laquelle nous disposions de la photodiode, on peut comparer le libre parcours moyen déduit de l'intensité diffusée à 135° (dans une hypothèse de diffusion isotrope) et celui calculé à partir de la transmission de la nappe à travers l'échantillon. La figure 5.11 montre le résultat de cette comparaison. Dans la phase où le signal diffusé augmente avec la fraction condensée, les deux calculs donnent le même résultat, alors que la transmission teste l'échantillon sur toute son épaisseur.
- Dans l'aérogel B100 d'épaisseur 2.6 mm, même lorsque le libre parcours moyen tombait à 1 mm, la faible diffusion multiple engendrée ne nous empêchait pas de distinguer nettement les motifs dessinés par les zones sombres et brillantes. Même si le N102 est plus épais (4 mm), nous devrions pouvoir observer de tels motifs s'ils existaient.

Cette observation est importante car elle permet d'éliminer la possibilité que la forme arrondie de la branche d'adsorption soit due à des hétérogénéités macroscopiques de l'aérogel. En effet, la morphologie est un test d'hétérogénéité beaucoup plus sensible que l'étalement du palier de pression, comme le montre le cas de l'aérogel B100 à 4.47 K, où la branche d'adsorption est raide, et où on observe simultanément des domaines.

La vidange, par contre, n'a pas lieu de façon homogène comme le montrent les successions d'images des figures 5.12 et 5.13. Dès l'arrivée sur la branche de désorption, la vidange démarre du centre de l'aérogel, ce qui se manifeste par l'apparition d'un disque brillant. Ce disque est visible même en dehors de la nappe incidente, grâce à la diffusion multiple. A mesure que l'on vide, son diamètre augmente jusqu'à atteindre les bords de l'échantillon. L'intensité $I_{135 \text{ deg}}^{\text{Entree}}$ est à ce moment maximale. L'aérogel est alors très tur-

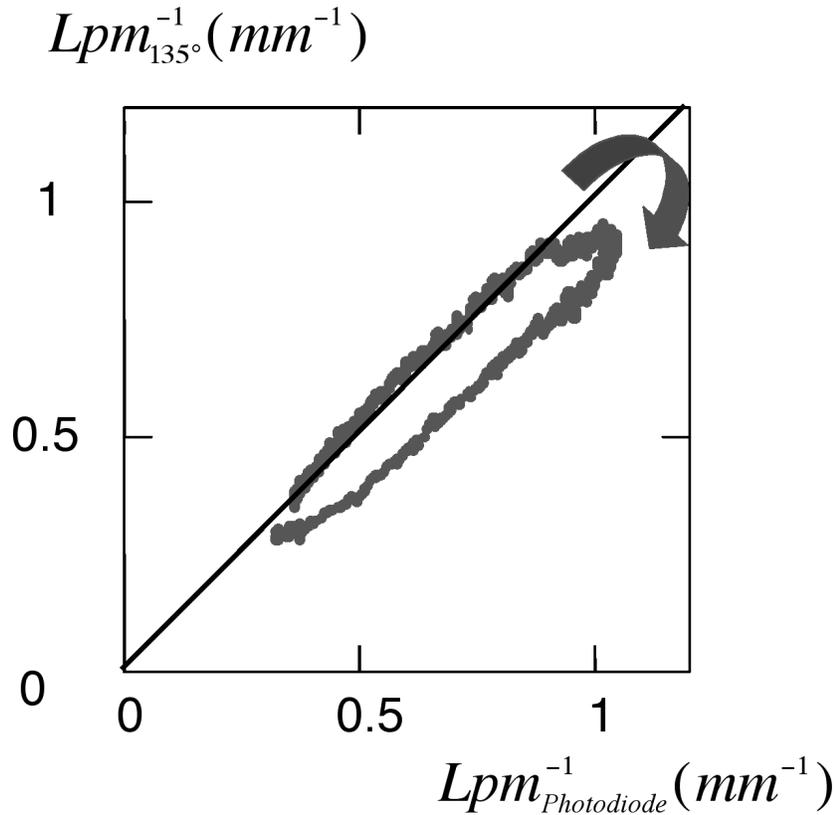


Fig. 5.11: Comparaison entre l'inverse du libre parcours moyen $Lpm_{135 \text{ deg}}^{-1}$ déduit de la valeur de $I_{135 \text{ deg}}^{\text{Entree}}$ et l'inverse du libre parcours moyen $Lpm_{\text{Photodiode}}^{-1}$ déduit de la transmission à travers l'échantillon. Dans la phase où $I_{135 \text{ deg}}^{\text{Entree}}$ augmente avec la fraction condensée, il y a un bon accord entre les deux valeurs $Lpm_{\text{Photodiode}}^{-1}$ et $Lpm_{135 \text{ deg}}^{-1}$ ce qui montre que l'échantillon est homogène. Aux plus hautes fractions condensées lorsque $I_{135 \text{ deg}}^{\text{Entree}}$ décroît, le libre parcours moyen $Lpm_{135 \text{ deg}}^{-1}$ devient trop grand, car le signal diffusé devient anisotrope.

bide. La forme de la nappe très nette sur la première image est difficilement détectable, car elle est noyée par la diffusion multiple. La suite de la désorption s'accompagne d'une décroissance uniforme de l'intensité diffusée.

Nous avons observé ce phénomène à la vidange à toutes les températures étudiées jusqu'à 5.14 K. La raison du démarrage de la vidange au centre de l'aérogel n'a pas de cause identifiée (existence d'un gradient thermique, d'un gradient radial de densité de l'aérogel... ?). Au remplissage, nous avons pu observer un phénomène qualitativement similaire, dans ce sens que la région brillante collapse au centre de l'échantillon à la fin du remplissage. Cependant, cet effet n'existe que sur un faible intervalle de fraction condensée juste avant le remplissage complet, alors que le disque est visible sur presque la moitié du palier de pression. Un point étrange est que, malgré cette assymétrie de morphologie entre remplissage et vidange, l'intensité diffusée à 135° a le même comportement en fonction de la fraction condensée moyenne, comme montré sur la figure 5.10. Ce point est d'autant

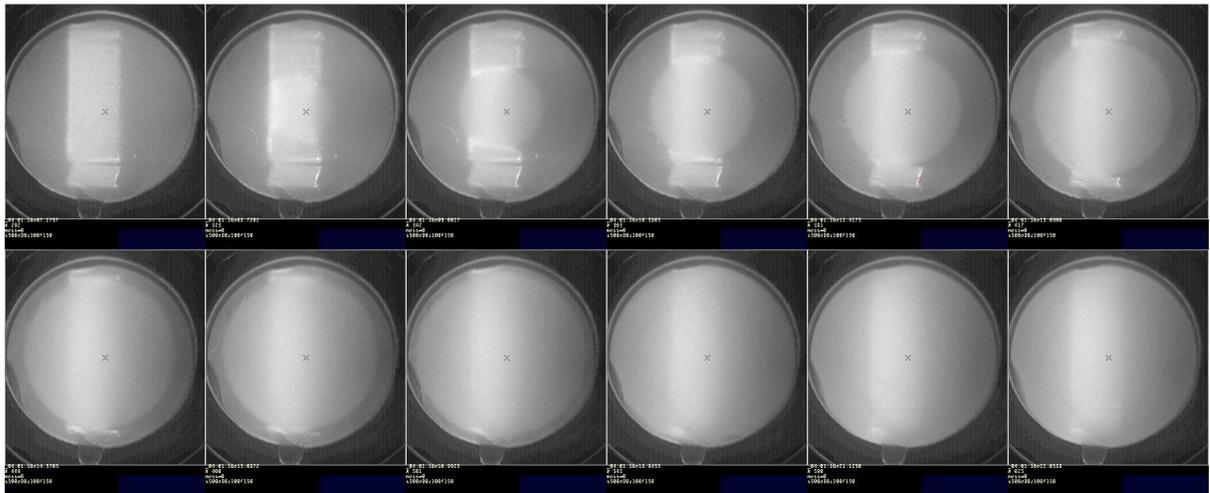


Fig. 5.12: Succession d'images prises par la caméra située à 45° pendant une vidange à 4.47 K sur la première moitié de la branche de désorption. La première image de gauche est à la pression de vapeur saturante. L'aérogel est alors rempli d'hélium homogène et dense

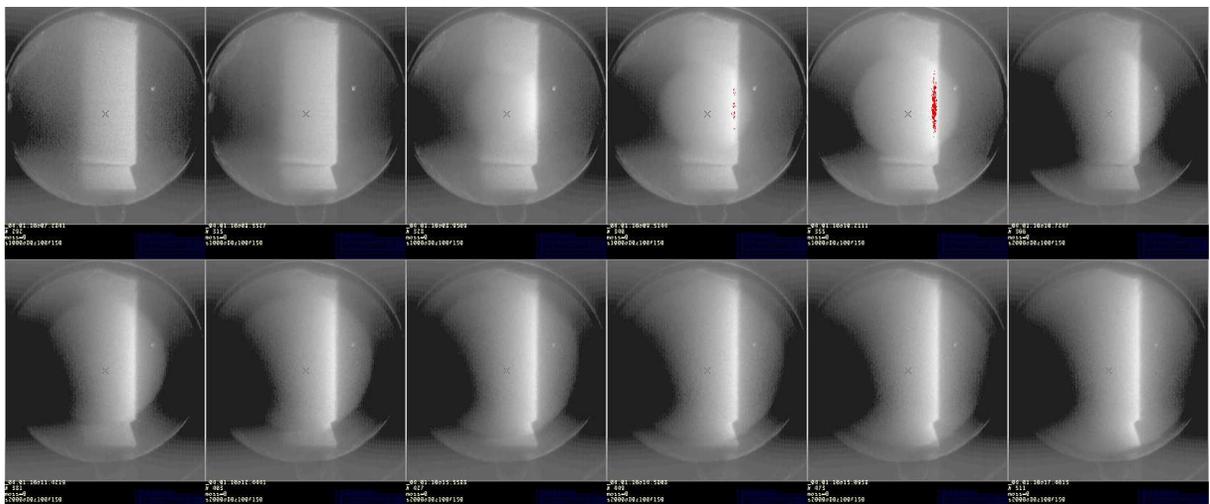


Fig. 5.13: Succession d'images prises par la caméra située à 135° pendant une vidange à 4.47 K sur la première moitié de la branche de désorption. La première image de gauche est à la pression de vapeur saturante. L'aérogel est alors rempli d'hélium homogène et dense

plus étrange, qu'à même fraction condensée moyenne, la fraction locale est différente au remplissage et à la vidange, puisque les volumes impliqués sont différents! Là non plus, nous n'avons pour l'instant aucune explication. Malgré tout, soulignons que lorsque l'intensité diffusée à la vidange est maximale, le disque occupe tout l'aérogel. A cet endroit, on peut bien interpréter l'identité des intensités diffusées en termes de tailles de domaines identiques.

5.3.3 Résultats aux autres températures

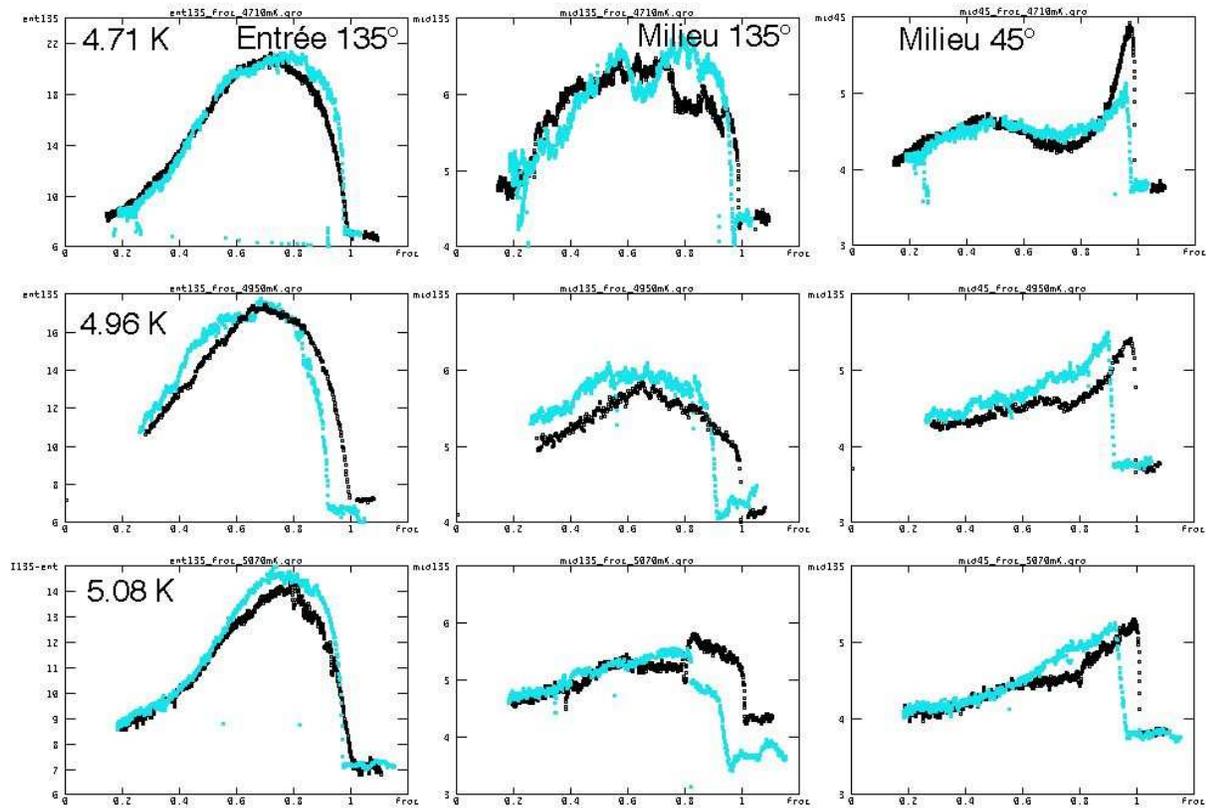


Fig. 5.14:

La figure 5.14 est analogue à la figure 5.10 pour les températures 4.71 K, 4.96 K et 5.07 K. A 135° , l'intensité diffusée varie avec la fraction condensée comme à 4.47 K. L'intensité maximale diminue cependant quand la température augmente, ce qui est en accord avec la diminution de la différence entre la densité de l'hélium liquide et gazeux. Ceci signifie que le libre parcours moyen minimal augmente.

A 45° , le maximum local d'intensité observé à 4.47 K persiste à 4.71 K et disparaît aux températures supérieures. Ce changement de comportement est dû à la diminution du degré de diffusion multiple lorsqu'on augmente la température ⁴

Par ailleurs, pour toutes les températures, on observe une croissance de l'intensité diffusée à 45° alors que l'intensité diffusée à 135° diminue. Ce fait indique que la taille des domaines doit alors être comparable à la longueur d'onde, au remplissage comme à la vidange.

⁴Le libre parcours moyen diminuant relativement peu avec la température, l'existence d'un maximum local est marginale. C'est probablement ce qui explique que nous ne l'ayons pas observé pour l'échantillon B100, plus mince.

5.3.4 Analyse quantitative des signaux optiques

Signal lors de l'adsorption sur le squelette de silice

On peut, comme pour le B100 dans la partie 4.4.1, vérifier que le signal optique observé le long des cycles provient de la formation de domaines et non de l'adsorption d'un film d'hélium sur la silice. Dans ce dernier cas, l'amplitude du champ électrique diffusé, normalisé par celui de la silice, est proportionnel à la différence $\Delta\rho_{Aero} = (\rho_{aero} - \rho_G)$ entre la densité moyenne de l'hélium contenue dans l'aérogel et la densité du gaz à la même température. Nous avons donc tracé dans les figures 5.15 et 5.16 la quantité $E_{He}^{135\text{ deg}}$ (déduite de $I_{135\text{ deg}}^{Entree}$) en fonction de $\Delta\rho_{Aero}$ pour quatre températures. Les cycles d'adsorption/désorption correspondants sont reproduits afin de situer les différents régimes observés.

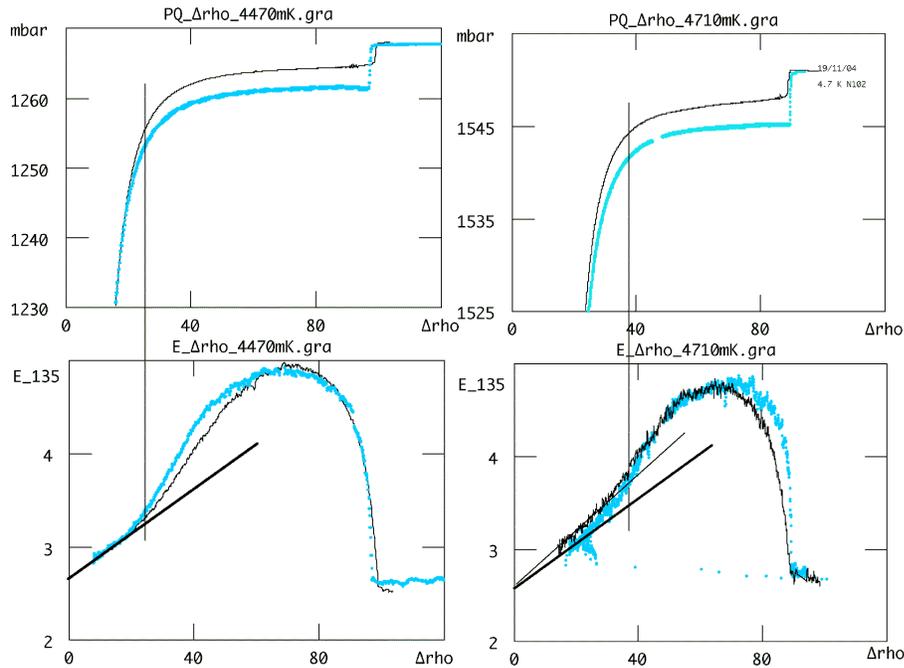


Fig. 5.15: $E_{He}^{135\text{ deg}}$ tracée en fonction de $\Delta\rho_{Aero}$ pour $T = 4.47\text{ K}$ et $T = 4.71\text{ K}$. Les tracés noirs concernent le remplissage, les tracés grisés, la vidange. Les droites épaisses correspondent à la pente théorique attendue, les droites fines au comportement expérimental observé à bas $\Delta\rho_{Aero}$.

En dehors du palier de pression, et pour $\Delta\rho$ faible, on observe bien un régime linéaire de $E_{He}^{135\text{ deg}}$. Selon l'équation 4.3, on s'attend à obtenir une pente de 0.0237 pour $\partial E_{He}^{135\text{ deg}} / \partial \Delta\rho$, car $E_{Si} \simeq 2.7$ (pente représentée par les droites épaisses dans les graphes des figures). Comme pour le B100, l'apparition du 'palier' de pression est approximativement associée (pour l'adsorption comme pour la désorption, et à toutes les températures) à la fin du régime d'adsorption de film et à l'apparition de domaines microscopiques de liquide ou

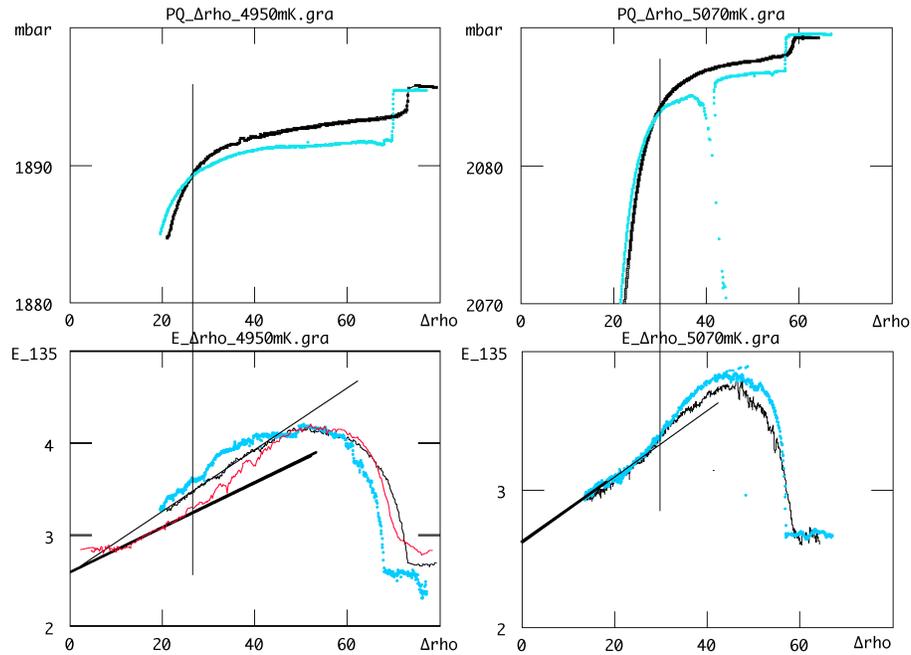


Fig. 5.16: $E_{He}^{135 \text{ deg}}$ tracée en fonction de $\Delta\rho_{Aero}$ pour $T = 4.95 \text{ K}$ et $T = 5.08 \text{ K}$. Les tracés noirs concernent le remplissage, les tracés grisés, la vidange. Les droites épaisses correspondent à la pente théorique attendue, les droites fines au comportement expérimental observé à bas $\Delta\rho_{Aero}$.

de gaz au sein de l'aérogel. Le décrochement par rapport au régime linéaire est moins spectaculaire que dans le cas du B100, en raison de la valeur élevée de E_{Si} .

5.3.5 Régime de condensation : estimation de la taille des domaines

Comme pour l'aérogel B100, nous pouvons estimer la taille des domaines à partir du libre parcours moyen et de la fraction condensée; Nous avons déjà remarqué que, dans les deux échantillons, le libre parcours moyen atteint des valeurs comparables. Ceci suggère que les tailles de domaines sont du même ordre. La comparaison est cependant délicate, du fait de la forte contribution de la silice pour l'aérogel N102. La soustraction de cette contribution n'est pas triviale (soustraction des champs ou des intensités, ou d'une combinaison dépendant de la fraction relative des domaines par rapport au film?). Aussi, il est intéressant de confirmer notre évaluation à partir de l'étude de l'anisotropie.

Dans une démarche analogue à la figure 4.21, la figure 5.17 compare ainsi l'intensité diffusée $I_{135 \text{ deg}}^{Milieu}$ en fonction de $I_{45 \text{ deg}}^{Milieu}$.

La figure obtenue a une forme compliquée. A basse fraction condensée, les deux intensités augmentent simultanément, ce qui correspond à une diffusion isotrope (film ou petits domaines). Ensuite, l'intensité diffusée à 45° diminue tandis que celle diffusée à 135° augmente (ce qui correspond aux observations de la figure 5.10). Comme nous l'avons discuté,

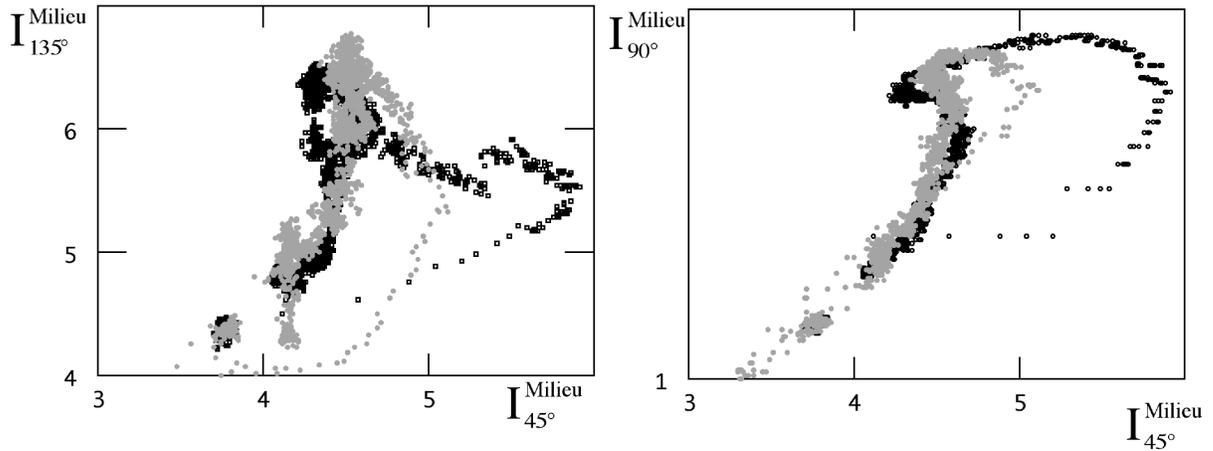


Fig. 5.17: A gauche, $I_{135 \text{ deg}}^{\text{Milieu}}$ en fonction de $I_{45 \text{ deg}}^{\text{Milieu}}$. A droite, $I_{90 \text{ deg}}^{\text{Milieu}}$ en fonction de $I_{45 \text{ deg}}^{\text{Milieu}}$. L'absence de chiffres sur l'axe des ordonnées vient du fait que la caméra 12 bits n'était pas calibrée à l'époque. On peut cependant estimer le rapport d'anisotropie en prenant comme référence d'une situation isotrope la pente dans régime initial de film. Les deux courbes ont été réalisées à 4.71 K.

cet effet provient de la diffusion multiple associée à la baisse du libre parcours moyen, qui favorise la diffusion vers l'arrière. Puis, les effets s'inversent, l'intensité diffusée à 45° augmentant tandis que celle diffusée à 135° diminue. Ce comportement est maintenant dû à l'anisotropie induite par la croissance des domaines qui favorise la diffusion vers les petits angles. En raison de la compétition entre ces deux phénomènes, le rapport entre les deux intensités diffusées ne permet pas de remonter simplement à la taille des domaines, comme c'était le cas pour l'aérogel B100.

En fait, l'influence de la diffusion multiple est amplifiée par le fait de comparer 135° et 45° , plutôt que 45° et 90° . En effet, dans ce cas, la lumière doit toujours traverser l'échantillon, les chemins optiques directs ne différant que d'un facteur 1.2 (voir figure 5.6). De ce fait, pour les diffuseurs isotropes du chapitre 6, on constate sur la figure 6.4 que les variations de $I \cdot l$ en fonction de L/l suivent à peu près la même décroissance pour 45° et 90° , ce qui n'est pas le cas du signal à 135° . Pour l'aérogel N102, nous pouvons comparer les deux cas (135° et 45° , et 90° et 45°) à la température de 4.71 K, pour laquelle nous disposons de caméras aux trois angles. Les figures montrent le résultat de cette comparaison. L'effet de la diffusion multiple est moins marqué lorsqu'on compare 45° et 90° , mais reste malgré tout gênant.

A cause de cet effet, nous n'estimerons donc une taille que pour des fractions condensées proches de l'unité, lorsque le libre parcours moyen augmente en même temps que l'intensité diffusée vers l'avant, ce qui correspond aux points les plus à droite dans les figures 5.17(a) et 5.17(b). Pour ces points, on peut estimer qu'une fois soustraite la contribution de la

silice, le rapport d'anisotropie entre 45° et 90° est de l'ordre de 2, comme pour le B100. Le diamètre des domaines serait alors de l'ordre de 300 nm (peu des différents des 400 nm estimés pour B100).

Pour confirmer cette taille, nous pouvons comparer l'évolution du rapport entre les intensités diffusées à 135° et 45° , en fonction du libre parcours moyen, aux mesures effectuées par L. Guyon pendant son stage de Master2 sur une suspensions de microbilles de polystyrène. Augmenter la concentration de ces billes diminue le libre parcours moyen sans changer l'anisotropie du signal, déterminée par le diamètre des diffuseurs (100 nm). La figure 5.18 montre ainsi le rapport $\frac{I_{45 \text{ deg}}^{Milieu}}{I_{135 \text{ deg}}^{Milieu}}$ en fonction de l'inverse du libre parcours moyen pour la suspension, et pour le système hélium-N102.

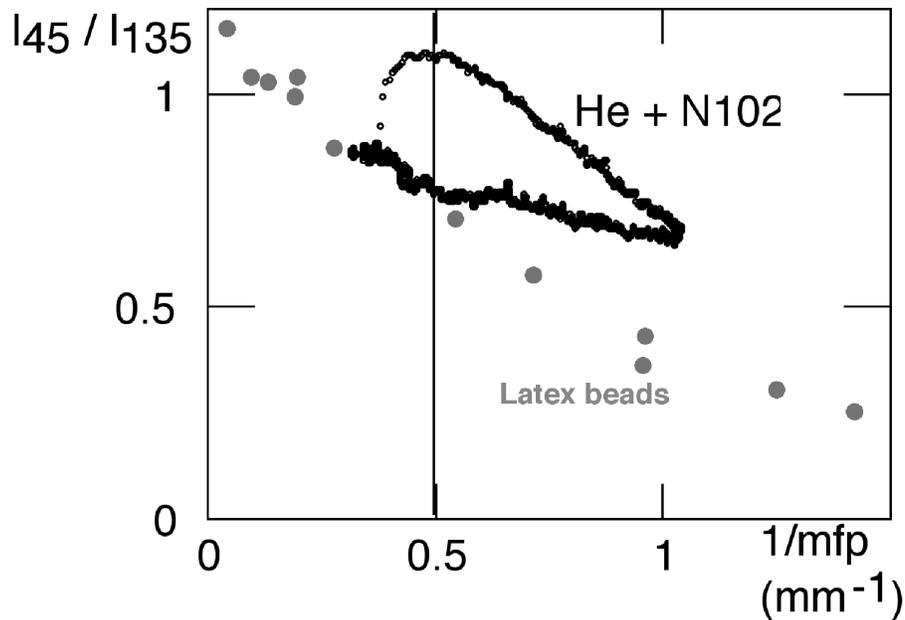


Fig. 5.18: Rapport $\frac{I_{45 \text{ deg}}^{Milieu}}{I_{135 \text{ deg}}^{Milieu}}$ tracé en fonction de l'inverse du libre parcours moyen mesuré. Symboles : pour une cuve de 4 mm de largeur contenant des microbilles de polystyrène de diamètre $\phi = 0.1 \mu m$ à différentes concentrations. Nuage de points : pour le système N102-Hélium à $T = 4.71 K$.

A bas $1/L$, le comportement du rapport $\frac{I_{45 \text{ deg}}^{Milieu}}{I_{135 \text{ deg}}^{Milieu}}$ suit la courbe obtenue avec les microbilles, qui est contrôlée par la diffusion multiple. Ensuite, ce rapport baisse moins vite avant d'augmenter. Ceci implique que les domaines diffuseurs d'hélium diffusent plus vers l'avant que les billes de polystyrène. Comme, pour des particules de diamètre inférieur au micromètre, la répartition angulaire de la lumière diffusée ne dépend que de la taille et pas du contraste d'indice, ces domaines diffuseurs ont un diamètre supérieur à $0.1 \mu m$. On pourrait évaluer plus précisément leur taille en reproduisant les mesures de ce rapport pour des suspensions de microbilles de diamètre $\phi = 0.2 \mu m$ ou $\phi = 0.3 \mu m$...

5.4 Bilan

L'étude comparée des échantillons B100 et N102 avait pour but de voir quelle influence la microstructure avait sur les cycles d'adsorption/désorption. Expérimentalement, on constate dans les deux aérogels une hystérésis en pression entre le remplissage et la vidange. La morphologie des cycles est toutefois différente, ce que nous attribuons à la différence entre les microstructures des deux échantillons. Pour le N102, dont la structure est plus distribuée et constituée d'une plage de tailles caractéristiques plus étendue que pour le B100, les branches d'adsorption sont plus arrondies, et ne sont jamais aussi raides que celles observées dans le B100 aux basses températures. Les cycles sont également déplacés vers les hautes pressions. Ces résultats sont conformes à ce que prédirait une approche classique de condensation capillaire où la taille des pores serait de l'ordre de la longueur de corrélation des gels.

Les différences observées entre N102 et B100 ne peuvent pas être discutées dans le contexte des simulations du groupe de Jussieu, qui ne concernent que des aérogels engendrés par DLCA comme B100. Il serait intéressant de disposer de simulations sur des aérogels engendrés par diffusion particule-amas, normalement plus proches de N102, pour voir si le comportement prédit serait affecté, comme le suggèrent nos expériences.

A ce stade, il est nécessaire de remarquer que la microstructure a également une influence sur d'autres transitions de phase. Ainsi, C. Gabay, pendant sa thèse au C.R.T.B.T., a montré que l'exposant critique ζ , associé à la densité superfluide de l'hélium, variait avec la porosité, et, à porosité donnée, avec le pH de synthèse. L'exposant ζ (égal à 0.67 pour l'hélium bulk) devenait 0.74 ± 0.03 pour des aérogels basiques et 0.84 ± 0.05 pour des neutres.

Si le comportement des cycles d'hystérésis s'est révélé conforme à nos attentes, les observations optiques nous ont réservé quelques surprises. Dans le N102 comme dans le B100, on distingue optiquement deux régimes distincts. En dehors du cycle d'hystérésis, on observe un régime d'adsorption de film sur les brins de silice. A l'approche du palier de condensation dans l'aérogel, on assiste à la formation de domaines diffusant la lumière. Le diamètre de ces domaines, dans l'hypothèse d'une géométrie sphérique, est compris entre 150 et 400 nm pour les deux aérogels. Dans les deux cas, cette valeur est supérieure à la longueur de corrélation ξ_{gel} de ces gels (respectivement 20 et 40-50 nm). De ce point de vue, la seule différence notable entre le N102 et le B100 concerne le comportement lors de l'adsorption à basse température : nous ne retrouvons pas pour N102 le comportement étrange observé pour B100 à 4.47 K et 4.71 K (domaines clairement plus petits au remplissage qu'à la vidange, observation d'hétérogénéités macroscopiques au remplissage).

Dans le cas du N102, la réversibilité presque parfaite des signaux optiques entre l'adsorption et la vidange est une nouveauté par rapport à ce que nous avons observé dans

le B100. Cette réversibilité suggère que les domaines au remplissage et à la vidange sont similaires en taille et en forme. Cette similarité ne s'applique cependant que dans la région centrale du disque d'aérogel. La vidange part en effet de cette région pour s'étendre progressivement à tout l'aérogel. Dans la région touchée par la vidange, la situation semble homogène, contrairement à ce qui se passait pour le B100 où la distribution des régions brillantes était complexe.

Globalement, la similarité entre remplissage et vidange pour le N102 diffère de ce qu'on attend des simulations du groupe de Jussieu. Encore une fois, la structure très fractale de N102 pourrait en être responsable. Cette similarité diffère également de ce qui avait été observé pour de l'hexane dans le Vycor, et attribué au mécanisme classique de vidange par percolation d'invasion. Il serait intéressant de répéter nos expériences sur du Vycor pour confirmer que cette différence est bien un effet de structure du matériau poreux. On pourrait ainsi voir si le concept de percolation d'invasion a une quelconque pertinence pour les aérogels.

Chapitre 6

Appendice : Calibration du système optique et propriétés optiques des aérogels secs

6.1 Détermination de l'intensité diffusée

Dans cette partie, nous établissons la relation entre le niveau de blanc des images et le pouvoir diffusant local de l'échantillon, caractérisé par une densité de section efficace par unité de volume, $\frac{d\Sigma}{d\Omega}$. Pour des centres diffuseurs identiques, de section efficace différentielle $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, et de densité n par unité de volume, $\frac{d\Sigma}{d\Omega} = n \frac{d\sigma}{d\Omega}$.

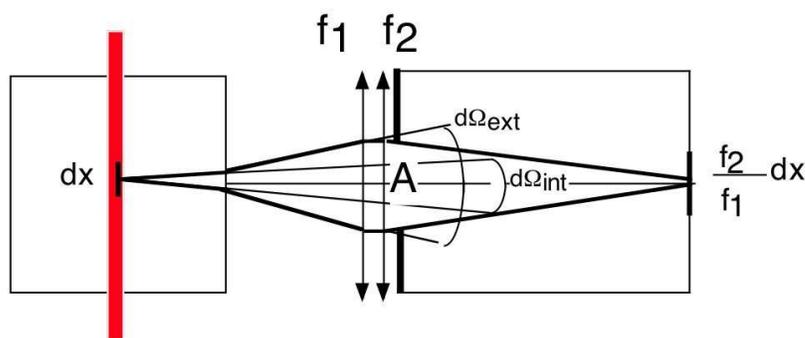


Fig. 6.1: Dispositif

La figure 6.1 montre la configuration d'imagerie utilisée à 90° . L'intensité diffusée par unité d'angle solide par une surface unité dans le plan de la nappe laser est

$$\frac{dI}{d\Omega} = \frac{d\Sigma}{d\Omega} I_0 \quad (6.1)$$

, où I_0 est l'intensité, par unité de hauteur (perpendiculaire au plan de la figure) de la nappe. L'intensité I_{CCD} arrivant sur la CCD est alors

$$I_{CCD} = I_0 \frac{d\Sigma}{d\Omega} \frac{d\Omega_{int}}{d\Omega_{ext}} d\Omega_{ext} \quad (6.2)$$

où $d\Omega_{ext}$ est l'angle solide défini par le diaphragme d'entrée de la CCD (de surface A) et la distance focale f_1 de la lentille frontale, et $d\Omega_{int}$ est l'angle solide correspondant dans le milieu diffusant. Pour l'aérogel rempli d'Hélium, les deux angles solides sont égaux, mais ce n'est pas le cas lorsqu'on utilise comme échantillon de calibration une suspension aqueuse de billes de polystyrène, d'indice optique $n_{int} \neq 1$. Le grossissement de l'image est f_2/f_1 , où f_2 est la focale de l'objectif (réglé à l'infini de la CCD). L'énergie reçue par un pixel pendant le temps d'exposition τ , et le signal correspondant en bits, sont donc proportionnels à :

$$bits_{CCD} \propto I_0 \tau \frac{d\Sigma}{d\Omega} \frac{1}{n_{int}^2} \frac{A}{f_1^2} (f_1/f_2)^2 \quad (6.3)$$

En utilisant le fait que A/f_2^2 est une fonction de l'ouverture numérique N.A. de l'objectif, on a finalement

$$bits_{CCD} \propto I_0 \frac{d\Sigma}{d\Omega} \frac{1}{n_{int}^2} f(N.A) \tau \quad (6.4)$$

En utilisant une source lumineuse (diode LED) d'intensité variable et mesurée par une photodiode, nous avons vérifié la bonne linéarité des CCD, et étalonné la fonction $f(N.A)$ et le temps d'ouverture τ par rapport à une situation de référence (1/10000ème de seconde à ouverture maximale). Nous travaillons ainsi avec des bits normalisés tels que :

$$bits_{norm} \propto I_0 \frac{d\Sigma}{d\Omega} \frac{1}{n_{int}^2} \quad (6.5)$$

Pour une nappe laser d'intensité locale donnée, ce signal normalisé de la CCD est proportionnel à la quantité cherchée, $\frac{d\Sigma}{d\Omega}$, quels que soient les différents réglages optiques. Pour déterminer le coefficient de proportionnalité, nous utilisons une suspension de billes de polystyrène (Sigma, diamètre 100 nm, concentration de l'ordre de 10^{-4} en volume/volume) contenue dans une cuve de section 10 mm \times 10 mm. Ces billes sont (presque) en régime Rayleigh, si bien que la section efficace à un angle quelconque (donc en particulier 90°), pour une polarisation perpendiculaire au plan de diffusion, est reliée à la section efficace totale σ par

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{3}{8\pi} \sigma \quad (6.6)$$

La quantité $n \frac{d\sigma}{d\Omega}$ est ainsi proportionnelle à $1/l = n\sigma$, où l est le libre parcours moyen de la lumière dans la suspension, que nous mesurons directement par mesure de la transmission d'un faisceau laser. De cette façon, nous sommes capables de convertir un niveau de blanc en densité de section efficace, à condition de corriger de la transmission des

6.2. LIBRE PARCOURS MOYEN DES AÉROGELS B100 ET N102 : PROBLÈME DE LA DIFFUSION

différentes fenêtres (et des parois de la cuve de calibration)¹. Lorsqu'on observe à des angles différents de 90° , il faut de plus tenir compte de l'effet de 'compression' de l'image.

Pour des diffuseurs isotropes (à l'effet de polarisation près), $\frac{d\Sigma}{d\Omega}$ est directement proportionnelle au libre parcours moyen local l . Ainsi, pour un échantillon qui diffuse de façon isotrope, l'imagerie fournit une mesure de ce libre parcours moyen.

6.2 Libre parcours moyen des aérogels B100 et N102 : problème de la diffusion multiple

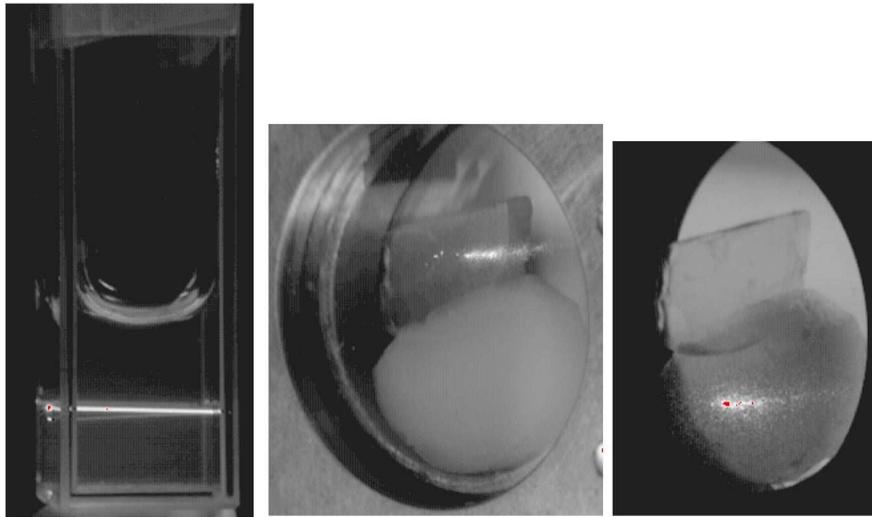


Fig. 6.2: De gauche à droite : Traversée par un faisceau laser de la cuve de calibration contenant des microbilles de polystyrène de diamètre $0.1 \mu\text{m}$, d'un aérogel B100 (également éclairé en lumière blanche par l'avant) et d'un aérogel N102 (également éclairé en lumière blanche par l'arrière).

Nous avons utilisé cette propriété pour chiffrer le libre parcours moyen de l'aérogel B100 à environ 5 cm , en comparant le niveau de blanc des images à 45° de l'aérogel B100 et de la cuve de calibration à 90° (figure 6.2)². Une fois l'aérogel B100 installé dans la cellule, une mesure de l'aérogel vide (ou plein de liquide) nous fournit alors un étalon 'local' de libre parcours moyen, indépendant de dérives dans l'intensité de la nappe, ou d'erreurs sur la transmission des fenêtres. Dans la mesure où la diffusion en présence

¹Ces transmissions sont évaluées théoriquement à partir des indices optiques appropriés, et le résultat est en accord avec une mesure directe.

²Une mesure directe par transmission était en effet impossible pour B100, parce que les faces de l'aérogel diffusent très fortement la lumière (surtout vers l'avant), comme le montre la figure 6.2 (voir aussi la figure 4.2).

d'Hélium reste isotrope, nous pouvons mesurer le libre parcours moyen associé à partir du rapport des intensités diffusées par la silice seule et par la silice plus l'hélium.

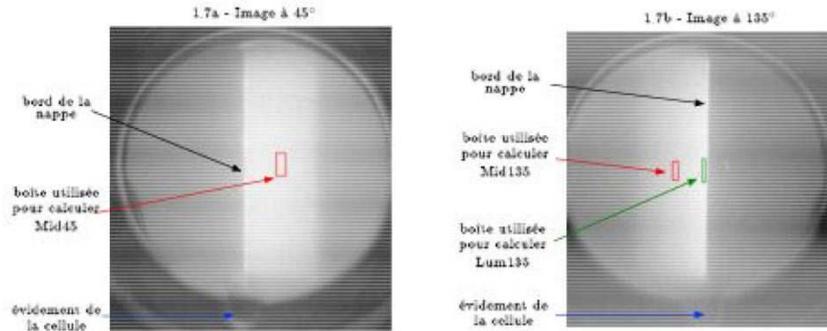


Fig. 6.3: Disque d'aérogel N102 éclairé par une nappe à 45° , et observé vers l'arrière (à 135° de la direction incidente) et vers l'avant (à 45°).

La mesure par imagerie du libre parcours moyen de l'aérogel N102 s'avère plus délicate. Comme le montre la figure 6.2, N102 diffuse beaucoup plus que B100. Une mesure directe de la transmission (significative pour N102, contrairement à B100) donne un libre parcours moyen de 3.5 mm environ, comparable à l'épaisseur (≈ 4 mm) de notre échantillon. Le faisceau incident et la lumière diffusée sont alors fortement atténués par la propagation. Cet effet est bien visible sur la figure 6.3 qui montre l'aérogel N102 traversé par une nappe laser incidente à 45° , et observé à 135° de la direction incidente. L'intensité diffusée diminue rapidement lorsqu'on observe des points de plus en plus éloignés de la surface d'entrée. On pourrait s'attendre à ce que le signal reçu soit atténué, par rapport à celui attendu à partir de l'équation 6.1, par un facteur $\exp(-L/l)$, où L est la longueur parcourue dans l'aérogel (qui dépend du point imagé). Ceci n'est cependant valable que si l reste bien supérieur à L . Dans le cas de N102, le signal reçu est renforcé par les contributions de double, triple,... diffusion, et l'approximation ci-dessus n'est pas valable.

Lors de son stage de master 2 au laboratoire, L. Guyon a étudié ce problème au moyen de suspensions de billes de polystyrène de concentration variable, couvrant un domaine de libres parcours moyens de $500 \mu\text{m}$ à quelques cm, contenues dans une cuve parallélépipédique de 4 mm d'épaisseur. La figure 6.4 montre comment le produit de l'intensité mesurée par le libre parcours moyen varie en fonction de cette dernière quantité, selon le point imagé et la direction d'observation. Lorsqu'on observe vers l'arrière le point d'entrée de la nappe, l'intensité diffusée est inversement proportionnelle au libre parcours moyen, et on obtient donc une estimation correcte du libre parcours moyen à partir de cette intensité ³. Lorsqu'on observe le milieu de la cuve, le produit de l'intensité par le

³A condition que la largeur du faisceau soit nettement inférieure au libre parcours moyen pour que l'atténuation sur cette largeur soit négligeable, ce qui est le cas des nappes que nous utilisons.

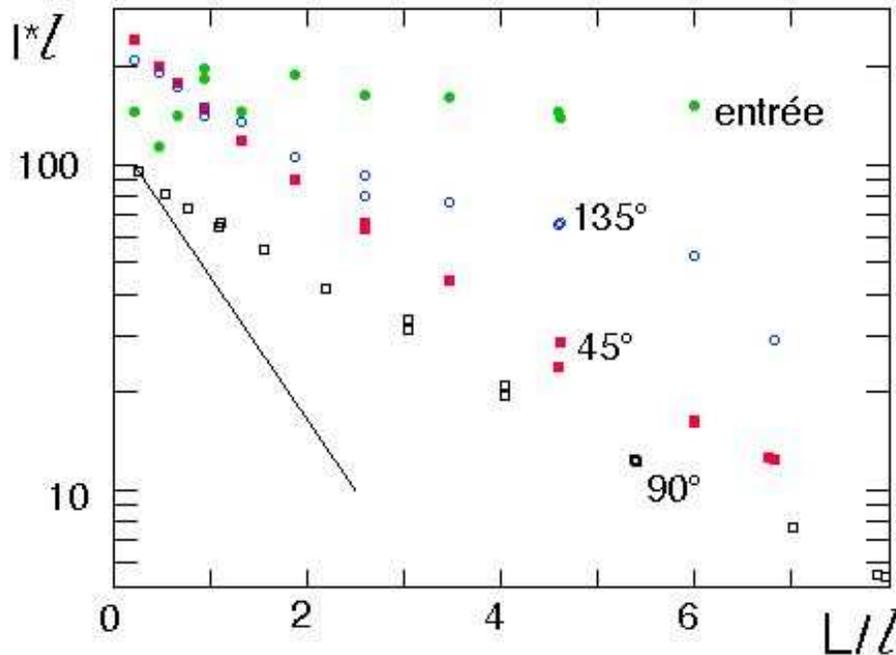


Fig. 6.4: Etude des effets de dimension multiple : L'abscisse est le rapport de la distance parcourue dans la cuve au libre parcours moyen, mesuré par transmission. L'ordonnée est le produit, pour des suspensions de billes de polystyrène de diamètre $0.1 \mu\text{m}$ à différentes concentrations, du libre parcours moyen par l'intensité diffusée à 45° , à 90° , et à 135° de la direction incidente par le centre de la cuve (la courbe à 90° est décalée vers le bas pour la lisibilité). A cause des contributions de diffusion multiple, ce produit décroît moins vite que $\exp(-L/l)$, représentée par la droite. Pour l'intensité à 135° , le produit par l'intensité diffusée au niveau de la face d'entrée est approximativement constant. On peut donc mesurer le libre parcours moyen à partir de l'intensité diffusée.

libre parcours moyen n'est pas constant, à cause de l'atténuation. Il diminue cependant moins vite que $\exp(-L/l)$, à cause de la diffusion multiple. Ce dernier phénomène favorise la diffusion vers l'arrière par rapport à celle vers l'avant. Comme on le voit sur la figure 6.5, le rapport de l'intensité diffusée par le milieu de la cuve à 45° à celle diffusée à 135° diminue lorsque le libre parcours diminue, ceci bien que la diffusion simple soit isotrope. Dans le cas de l'hélium confiné, il nous faudra tenir compte de ce fait pour évaluer la taille des domaines à partir de l'anisotropie de la diffusion.

Par contre, à l'entrée, le signal à 135° varie bien proportionnellement à l'inverse du libre parcours moyen (tant que ce dernier reste bien supérieur à l'épaisseur de la nappe, ce qui est le cas dans nos expériences). En comparant ce signal pour la silice à celui d'une suspension référence de billes de polystyrène de libre parcours moyen connu, on retrouve pour le libre parcours moyen de l'aérogel vide N102 la même valeur que celle directement mesurée par transmission (environ 3.5 mm).

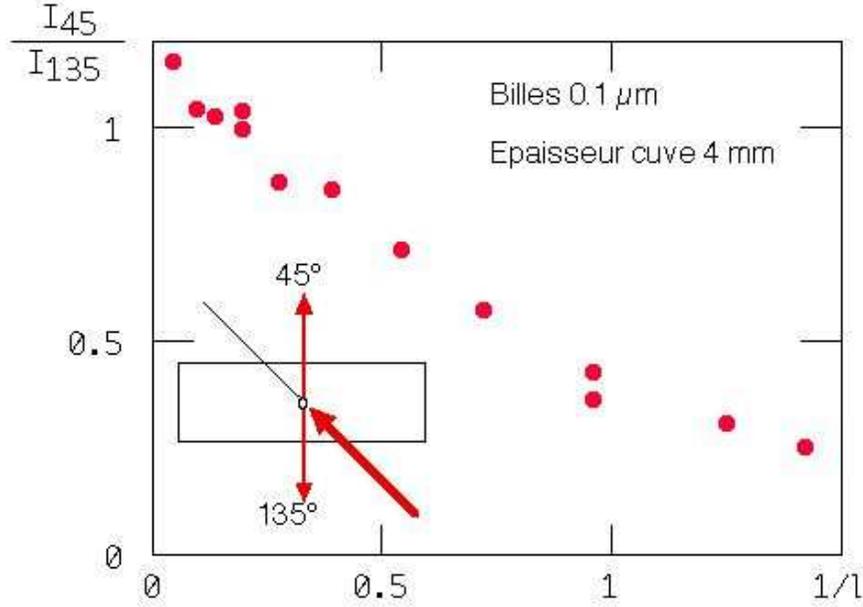


Fig. 6.5:

6.3 Relation entre le libre parcours moyen des aérogels B100 et N102 et leur structure

La différence de diffusion entre N102 et B100 résulte de la différence de microstructure des deux aérogels. Pour un aérogel fractal jusqu'à une longueur de corrélation ξ_G , de concentration volumique macroscopique Φ , et de dimension fractale D_f , décrit par une fonction de corrélation :

$$g(r) = A\Phi^2 \frac{e^{-r/\xi_G}}{(r/\xi_G)^{3-D_f}}, \quad (6.7)$$

Ferri et al donnent le facteur de structure vers l'avant[37] :

$$S(0) = 4\pi A\Gamma(D_f)(\pi^2/\lambda^4)(\partial\epsilon/\partial\Phi)^2\Phi^2\xi_G^3, \quad (6.8)$$

où λ est la longueur d'onde (supposée $\gg \xi_G$), Γ la fonction gamma, et $(\partial\epsilon/\partial\Phi)$ la dérivée de la constante diélectrique moyenne par rapport à la concentration en silice, qu'on évalue à 0.82 grâce à la formule de Clausius-Mosotti[37]. Les mesures de Ferri et al. sur des gels humides donnent $A=1.8$.

On peut retrouver qualitativement les différents termes de l'équation 6.8, en considérant le gel comme un ensemble de diffuseurs Rayleigh non corrélés de volume ξ_G^3 . Le volume de silice dans chaque diffuseur est $\Phi\xi_G^3$, et la densité de ces diffuseurs est $1/\xi_G^3$. La section efficace de chaque diffuseur est proportionnelle au carré de son volume, à $(\epsilon_{Si} - 1)^2$, et à l'inverse de la puissance quatrième de la longueur d'onde. L'intensité diffusée vers

6.3. RELATION ENTRE LE LIBRE PARCOURS MOYEN DES AÉROGELS B100 ET N102 ET LE

l'avant doit donc être proportionnelle à $1/\lambda^4(\epsilon_{Si} - 1)^2\Phi^2\xi_G^6/\xi_G^3$, ce qui correspond bien à l'équation 6.8 au facteur $\Gamma(D_f)$ près (qui varie peu entre les valeurs $D_f = 1.8$ et $D_f = 2.6$ correspondant respectivement aux gels basiques et neutres).

Pour des diffuseurs Rayleigh, la section efficace vers l'avant est $3/(8\pi)$ la section efficace totale. A partir de la mesure de libre parcours moyen l (5 cm pour B100, 3.5 mm pour N102), nous pouvons donc déduire $S(0) = \frac{3}{8\pi l}$, et la longueur de corrélation des gels N102 et B100 (tous deux de fraction volumique $\Phi = 5\%$). Nous trouvons respectivement $\xi_{B100} \approx 10$ nm et $\xi_{N102} \approx 20$ nm, qui sont en accord raisonnable avec les facteurs de structure mesurés par neutrons (SANS) et X (SAXS) (figure 2.7 et [52]).

Plus généralement, à fraction volumique Φ donnée, les gels neutres ont une longueur de corrélation plus grande que celle des gels basiques, et sont donc plus diffusants. Par contre, pour un PH de synthèse donné (donc une dimension fractale fixe), augmenter ξ_G revient à diminuer Φ (augmenter la porosité). Pour prédire la conséquence en termes de diffusion, il faut écrire $\Phi = (\frac{\xi_G}{a})^{D_f-3}$, où a est la taille des amas élémentaires de silice massive à partir desquels on construit le squelette fractal. On a donc $S(0) \propto \xi_G^{2D_f-3}$. Comme $D_f > 1.5$, les aérogels basiques comme neutres sont d'autant plus diffusants qu'ils sont légers. C'est une contrainte dont il faut tenir compte pour les études optiques.

Chapitre 7

Conclusion

Le but de cette thèse était d'étudier les processus d'adsorption et de désorption de l'hélium confiné dans les aérogels de silice par l'intermédiaire de techniques optiques. Dans ce but, nous avons mis en place une plate-forme d'optique cryogénique permettant la mesure simultanée de la quantité d'hélium adsorbée dans l'aérogel, de la pression et de la quantité de lumière diffusée par le système hélium-aérogel. C. Gabay mesurait la densité de l'hélium confinée en l'extrapolant de la période d'oscillation d'un pendule dont la masse pesante était l'aérogel. Cette mesure était directe, mais a priori incompatible avec l'optique. La densité d'hélium confinée est ici déterminée par une méthode soustractive classique, qui a nécessité de nombreuses améliorations. Elle est maintenant opérationnelle.

Nos résultats concernent deux échantillons d'aérogels, de porosité identique mais de structures différentes. L'un, le B100 synthétisé sous pH basique, l'autre, le N102, sous pH neutre, plus fractal. Nos résultats rassemblent les mesures classiques liées aux isothermes d'adsorption et de désorption ainsi que les mesures optiques.

En ce qui concerne les isothermes, un des premiers résultats est que l'hélium confiné dans nos échantillons à la fin du palier de condensation est plus dense que l'hélium libre à la même température. Ce résultat semble logique puisque la silice exerce une attraction sur l'hélium. Il est d'ailleurs habituellement obtenu dans d'autres poreux avec des fluides usuels. Cependant, en ce qui concerne les aérogels, il contredit les résultats antérieurs selon lesquels l'aérogel pouvait ne pas être plein à la pression de vapeur saturante. Dans le cadre de l'étude de notre échantillon basique, l'incertitude de notre méthode de mesure de la densité confinée nous empêchait de l'affirmer. Les résultats obtenus récemment par Herman et al. qui utilisent une mesure directe et capacitive sur un échantillon de très fine épaisseur l'ont clairement établi. Ainsi que nos résultats obtenus dans l'échantillon neutre N102, avec une méthode soustractive rendue fiable.

Le second résultat est la confirmation de l'existence d'une hystérésis en pression entre l'adsorption et la désorption. Les écarts relatifs à la pression de vapeur saturante entre

la branche d'adsorption et celle de désorption sont cohérents avec une approche capillaire classique pour un matériau poreux constitué de pores cylindriques de diamètre de l'ordre de la longueur de corrélation du gel, et ce, pour les deux échantillons et leurs ξ_{gel} respectifs. On observe ainsi bien un élargissement des 'pores' en passant de B100 à N102. Cependant, la morphologie des branches d'adsorption, spécialement raides, dans le cas du B100 à basse température, et qui évolue avec la température peut être mise en relation avec les résultats des simulations du groupe de Jussieu [43]. Ce travail théorique présente l'avantage d'exhiber des résultats compatibles avec les nôtres sans invoquer une explication 'capillaire'. Leurs résultats ne peuvent pas être appliqués au cas de notre N102, en raison de sa spécificité structurale. De plus, les isothermes seules ne sont pas suffisantes pour tester intégralement de leur modèle.

Venons-en maintenant à l'apport de l'optique. D'abord, on constate, pour les deux échantillons, un régime d'adsorption de film sur la silice. Ce régime, caractérisé par une progression linéaire de l'intensité diffusée en fonction de $\Delta\rho = \rho_{Aero} - \rho_{Gaz}$, est plus évidente dans le cas du N102, en raison de la plus forte valeur de l'intensité diffusée par la silice. Ensuite, à l'approche des paliers de pression des branches d'adsorption et de désorption (côté basses pressions), on observe une augmentation du signal diffusé par rapport au régime linéaire de l'adsorption de film. Cette hausse est beaucoup plus brutale dans le cas du B100, en raison, cette fois-ci, de la faiblesse de l'intensité diffusée par la silice. Nous avons associé cette augmentation du signal à l'apparition de domaines corrélés sur des distances supérieures à la longueur de corrélation du gel.

A la vidange, pour N102 comme pour B100, l'augmentation de la fraction condensée s'accompagne d'une croissance de la taille de ces domaines. Ce constat est déduit de l'étude de l'anisotropie et du signal diffusé, car ils diffusent fortement la lumière, et privilègient la diffusion vers l'avant à mesure qu'ils grossissent. Abordons une approche 'capillaire', et considérons l'équation de Kelvin qui relie la courbure microscopique totale de ces domaines, à l'écart de pression à la vapeur saturante. La raideur des paliers de désorption entraîne alors que la croissance des domaines responsables de la diffusion de la lumière se ferait à courbure totale constante.

Dans notre approximation, ces domaines sont sphériques. En ce qui concerne leur courbure totale réelle, elle peut-être en revanche négative. Une vision naïve pourrait être celle de la balle de golf. Sphérique vue de loin, les petits trous sphériques qui la grèlent réduisent sa courbure effective totale. La quantité de lumière envoyée dans une direction n'a elle aucune raison d'être modifiée de façon sensible. L'évolution de la quantité de lumière diffusée par ces domaines est d'ailleurs cohérente avec la baisse de contraste optique entre le liquide et le gaz, et leur taille géométrique n'est pas affectée par la hausse de la température.

Dans le cas du remplissage, hormis pour le B100 à 4.47 K et 4.71 K, la taille des domaines formés est approximativement équivalente à celle de ceux observés à la vidange. L'équation de Kelvin imposerait donc à ces domaines d'avoir une surface (une courbure) différente. Là encore l'évolution de la quantité de lumière diffusée ces domaines est compatible avec la baisse du contraste optique qui accompagne la hausse de température.

Nous avons déterminé un ordre de grandeur de la taille de ces domaines à $\text{frac} \simeq 1$. Cette estimation nous donne une taille caractéristique comprise entre 200 et 400 nm pour les deux échantillons. Cette valeur est clairement supérieure aux ξ_{gel} du B100 (~ 20 nm) comme du N102 (~ 40 -50 nm). Bien que grands devant ξ_{gel} , ces domaines n'en demeurent pas moins microscopiques.

Un scénario est envisagé pour expliquer la disparition du signal optique. A mesure que la fraction de remplissage de l'aérogel augmente, les domaines croissent en taille. La disparition du signal optique lorsque la fraction d'hélium condensé tend vers 1 serait due à la percolation de ces domaines dans l'échantillon. Cette percolation n'a pas de limite intrinsèque. Nous pensons que les hétérogénéités macroscopiques du B100 sont responsables des motifs dessinés par l'alternance zones sombres/ zones brillantes. A contrario l'échantillon N102 serait quant à lui beaucoup plus homogène.

La station optique est opérationnelle. L'outil optique est par ailleurs spécialement bien adapté aux échelles de tailles mises en jeu. Afin de s'affranchir des effets de la diffusion multiple dans les aérogels neutres mais aussi de manière plus générale, dans le cas de forte diffusion de la lumière, il serait souhaitable de travailler avec des échantillons moins épais et donc une cellule plus mince adaptée. Le libre parcours moyen dans nos échantillon, du fait de l'hélium peut tomber aux alentours de 1 mm. Nous avons en réserve de nouveaux échantillons de 2 mm d'épaisseur. Ils proviennent d'échantillons plus récents, et leur découpe est beaucoup plus régulière. Bien que l'épaisseur soit supérieure au libre parcours moyen limite, les effets dûs à la diffusion multiples seront amoindris.

Il serait intéressant d'effectuer de nouvelles isothermes sur un échantillon B100 provenant de ces nouveaux aérogels, afin de vérifier si le comportement spécifique à l'adsorption observé à basse température est reproductible.

Dans un avenir un peu plus éloigné, il est envisagé de faire croître l'échantillon directement dans la cellule afin de limiter au maximum les volumes morts situés à froid.

Il serait intéressant également d'utiliser les spécificités optiques et thermodynamiques de l'hélium afin d'étudier des cycles d'adsorption/désorption dans des poreux plus classiques, le vycor plus particulièrement.

Bibliographie

- [1] H. Stanley. Introduction to phase transition and critical phenomena (Clarendon Press Oxford, 1971).
- [2] R. Vacher, T. Woignier, J. Pelous, and E. Courtens. Structure and self-similarity of silica aerogels. *Phys. Rev. B* 37 (11), 6500–6503 (1988).
- [3] M. H. W. Chan, K. I. Blum, S. Q. Murphy, G. K. S. Wong, and J. D. Reppy. Disorder and the Superfluid Transition in Liquid ^4He . *Phys. Rev. Lett.* 61 (17), 1950–1953 (1988).
- [4] C. Gabay. Transitions de phase de l'hélium dans les aérogels de silice. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble (2001).
- [5] A. P. Y. Wong and M. H. W. Chan. Liquid-vapor critical point of ^4He in aerogel. *Phys. Rev. Lett.* 65 (20), 2567–2570 (1990).
- [6] H. Kierstead. PVT surface of ^4He near its critical point. *Phys. Rev. A* 7, 242–251 (1973).
- [7] L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, and M. Sliwinska-Bartkowiak. Phase separation in confined systems. *Rep.Prog.Phys* 62, 1573–1659 (1999).
- [8] R. Evans. Fluids adsorbed in narrow pores : phase equilibria and structure. *J.Phys.Condens.Matter* 2 (0), 8989–9007 (1990).
- [9] P. Ball and R. Evans. On the mechanism for Hysteresis of Gas Adsorption on Mesoporous Substrates. *Europhysics Letters* 4 (0), 715–721 (1987).
- [10] L. Sarkisov and P. Monson. Modeling of adsorption and desorption in pores of simple geometry using molecular dynamics. *Langmuir* 17, 7600–7604 (2001).
- [11] W. F. Saam and M. W. Cole. Excitations and thermodynamics for liquid-helium films. *Phys. Rev. B* 11 (3), 1086–1105 (1975).
- [12] P. Ball and R. Evans. Temperature dependence of gas adsorption on a mesoporous solid : Capillary criticality and hysteresis. *Langmuir* 5, 714–723 (1989).
- [13] D. Everett and J. Haynes. Model studies of capillary condensation. *Journal of Colloid and Interface Science* 38 (1), 125 (1972).

- [14] D. D. Awschalom, J. Warnock, and M. W. Shafer. Liquid-Film Instabilities in Confined Geometries. *Phys. Rev. Lett.* 57 (13), 1607–1610 (1986).
- [15] J. H. Page, J. Liu, B. Abeles, E. Herbolzheimer, H. W. Deckman, and D. A. Weitz. Adsorption and desorption of a wetting fluid in Vycor studied by acoustic and optical techniques. *Phys. Rev. E* 52 (3), 2763–2777 (1995).
- [16] M. W. Cole and W. F. Saam. Excitation Spectrum and Thermodynamic Properties of Liquid Films in Cylindrical Pores. *Phys. Rev. Lett.* 32 (18), 985–988 (1974).
- [17] R. A. Guyer and K. R. McCall. Capillary condensation, invasion percolation, hysteresis, and discrete memory. *Phys. Rev. B* 54 (1), 18–21 (1996).
- [18] G. Mason. Determination of the pore-size distributions and pore-space interconnectivity of Vycor porous glass from adsorption-desorption hysteresis capillary condensation isotherms. *Proc. R. Soc. Lond.* 415, 453–486 (1988).
- [19] M. Parlar and Y. Yortsos. Percolation theory of vapor adsorption-desorption processes in porous materials. *Journal of Colloid Interface and Science* 124 (1), 162 (1987).
- [20] M. Parlar and Y. Yortsos. Nucleation and pore geometry effects in capillary desorption processes in porous media. *Journal of Colloid Interface and Science* 132 (2), 425 (1989).
- [21] J. H. Page, J. Liu, B. Abeles, H. W. Deckman, and D. A. Weitz. Pore-space correlations in capillary condensation in Vycor. *Phys. Rev. Lett.* 71 (8), 1216–1219 (1993).
- [22] V. Soprunyuk, D. Wallacher, P. Huber, K. Knorr, and A. Kityk. Freezing and Melting of Ar in mesopores studied by optical transmission. *Phys. Rev. B* 67 (2003).
- [23] A. J. Liu, D. J. Durian, E. Herbolzheimer, and S. A. Safran. Wetting transitions in a cylindrical pore. *Phys. Rev. Lett.* 65 (15), 1897–1900 (1990).
- [24] E. Kierlik, P. A. Monson, M. L. Rosinberg, L. Sarkisov, and G. Tarjus. Capillary Condensation in Disordered Porous Materials : Hysteresis versus Equilibrium Behavior. *Phys. Rev. Lett.* 87 (5), 055701 (2001).
- [25] E. Kierlik, M. Rosinberg, G. Tarjus, and P. Viot. Equilibrium and out-of-equilibrium (hysteretic) behavior of fluids in disordered porous materials : Theoretical predictions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 1201–1206 (2001).
- [26] L. Sarkisov and P. Monson. Lattice model of adsorption in disordered porous materials : Mean-field density functional theory and Monte Carlo simulations. *Phys. Rev. E* 65, 011202 (2001).

- [27] M. Thommes and G. Findenegg. Pore Condensation and critical-point shift of a fluid in controlled-pore glass. *Langmuir* 10, 4270–4277 (1994).
- [28] W. D. Machin. Properties of three capillary fluids in critical region. *Langmuir* 15, 169–173 (1999).
- [29] G. Scherer. Adsorption in sparse networks. I. Cylinder Model. *J. Colloid Interf. Sci.* 202, 399–410 (1998).
- [30] G. Scherer, S. Calas, and R. Sempéré. Adsorption in sparse networks. II. Silica Aerogels. *J. Colloid Interf. Sci.* 202, 411–416 (1998).
- [31] G. Reichenauer and G. W. Scherer. Nitrogen sorption in compliant materials. *J. Non-Cryst. Solids* 277, 162–172 (2000).
- [32] G. Reichenauer and G. W. Scherer. Nitrogen sorption in aerogels. *J. Non-Cryst. Solids* 285, 167–174 (2001).
- [33] P. de Gennes and F. Brochard. Phase transitions of binary mixtures in random media. *J. Physiques-Lettres* 44, L785 (1983).
- [34] P. de Gennes. Liquid-Liquid demixing inside a rigid network. Qualitative features. *The journal of Physical Chemistry* 88 (26), 6469 (1984).
- [35] S. B. Dierker and P. Wiltzius. Random-field transition of a binary liquid in a porous medium. *Phys. Rev. Lett.* 58 (18), 1865–1868 (1987).
- [36] M. Cynthia Goh, W. I. Goldberg, and C. M. Knobler. Phase separation of a binary liquid mixture in a porous medium. *Phys. Rev. Lett.* 58 (10), 1008–1011 (1987).
- [37] B. J. Frisken, F. Ferri, and D. S. Cannell. Critical behavior in the presence of a disordered environment. *Phys. Rev. E* 51 (6), 5922–5943 (1995).
- [38] A. P. Y. Wong, S. B. Kim, W. I. Goldberg, and M. H. W. Chan. Phase separation, density fluctuation, and critical dynamics of N_2 in aerogel. *Phys. Rev. Lett.* 70 (7), 954–957 (1993).
- [39] F. Detcheverry, E. Kierlik, M. L. Rosinberg, and G. Tarjus. Local mean-field study of capillary condensation in silica aerogels. *Phys. Rev. E* 68 (6), 061504 (2003).
- [40] J. P. Sethna, K. Dahmen, S. Kartha, J. A. Krumhansl, B. W. Roberts, and J. D. Shore. Hysteresis and hierarchies : Dynamics of disorder-driven first-order phase transformations. *Phys. Rev. Lett.* 70 (21), 3347–3350 (1993).
- [41] A. Berger, A. Inomata, J. S. Jiang, J. E. Pearson, and S. D. Bader. Experimental Observation of Disorder-Driven Hysteresis-Loop Criticality. *Phys. Rev. Lett.* 85 (19), 4176–4179 (2000).
- [42] D. J. Tulimieri, J. Yoon, and M. H. W. Chan. Ordering of Helium Mixtures in Porous Gold. *Phys. Rev. Lett.* 82 (1), 121–124 (1999).

- [43] F. Detcheverry, E. Kierlik, M. Rosinberg, and G. Tarjus. Mechanisms for gas adsorption and desorption in silice aerogels : The effect of temperature. *Langmuir* 20, 8006 (2004).
- [44] F. Detcheverry, E. Kierlik, M. L. Rosinberg, and G. Tarjus. The physics of capillary condensation in disordered mesoporous materials : a unifying theoretical description. *Adsorption* 11, 115–119 (2005).
- [45] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet. *Physique statistique* (Hermann, 1989).
- [46] F. Detcheverry, E. Kierlik, M. L. Rosinberg, and G. Tarjus. Local mean-field study of capillary condensation in silica aerogels. *Phys. Rev. E* 68 (6), 061504 (2003).
- [47] R. McCarty and V. Arp. A new wide range equation of state for Helium. *Advances in cryogenic engineering* 35, 1465–1475 (1990).
- [48] T. Herman. Transitions de phase de l'hélium dans les aérogels de silice. Ph.D. thesis, Alberta University, Edmonton, Canada (2005).
- [49] T. Herman, J. Day, and J. Beamish. Helium adsorption in silica aerogel near the liquid-vapor critical point. *Phys. Rev. B* 72 (0), 184202 (2005).
- [50] J. Phalippou and L. Kocon. Aérogels : aspects fondamentaux. Technical report, AF 3609 (2004).
- [51] J. Beamish and T. Herman. Capillary Condensation and Hysteresis for ^4He in Aerogel. *J. Low Temp. Phys.* 134 (0), 339 (2004).
- [52] J. Wang, J. Shen, B. Zhou, and X. Wu. SAXS investigation of silica aerogels derived from TEOS. *Nanostruct. Mater.* 7, 699 (1996).

Résumé

La présente thèse est un travail expérimental ayant pour objet l'étude de la transition liquide-gaz de l'hélium dans les aérogels de silice par des moyens optiques. Ces moyens permettent de tester deux phénomènes contradictoires précédemment décrits dans ce système. D'un côté, l'existence d'une véritable transition de phase le long d'un plateau de pression. De l'autre, un phénomène courant connu sous le nom de condensation capillaire et un remplissage partiel de l'aérogel à la pression de vapeur saturante P_{sat} .

Ce mémoire décrit la construction d'un cryostat optique permettant de mesurer simultanément les données thermodynamiques et la lumière diffusée par l'hélium à différents angles.

L'étude porte sur deux échantillons de porosité 95%, et de longueur de corrélation 20 et 50 nm.

Les mesures d'isothermes sont analysées en terme de condensation capillaire et comparées à de récentes simulations où le désordre est le facteur déterminant.

A P_{sat} , l'aérogel est plein d'une phase homogène et plus dense que celle de l'hélium massif. En dessous de P_{sat} , il existe des domaines corrélés sur des distances supérieures à la longueur de corrélation des gels. Leur taille peut atteindre entre 100 et 400 nm.

Abstract

The present experimental work intends to study by optical means the liquid-gas transition of helium confined in silica aerogels. The aim of optical observation is to test two contradictory scenarios from previous experiments.

In this work, we describe the construction of an optical cryostat which allows simultaneous measurement of thermodynamics parameters and of the helium optical signal scattered at several angles.

The study has been performed on two different samples of 95% porosity whichof correlation lengths are 20 and 50 nm.

Classical measurements are consistent either with a capillary condensation model or with another theoretical approach where the disorder is the key factor.

At the saturated vapor pressure P_{sat} , the aerogel is homogeneously filled with helium denser than the bulk liquid. Below P_{sat} there are domains correlated over distances larger than the gel correlation length. Their size lie between 100 and 400 nm.