



HAL
open science

Étude de la condensation et de l'évaporation de l'hélium dans les milieux poreux : Effets du confinement et du désordre

Fabien Bonnet

► **To cite this version:**

Fabien Bonnet. Étude de la condensation et de l'évaporation de l'hélium dans les milieux poreux : Effets du confinement et du désordre. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français. NNT : 2009GRE10276 . tel-00489845

HAL Id: tel-00489845

<https://theses.hal.science/tel-00489845>

Submitted on 7 Jun 2010

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

THESE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier Grenoble I

Spécialité Physique

Fabien BONNET

Étude de la condensation et de l'évaporation de l'hélium dans
les milieux poreux :
Effets du confinement et du désordre.

Soutenue publiquement le 8 Décembre 2009

Composition du jury :

| | | |
|-------------------|--------------------------------|--------------------|
| M. | Jean-Christian ANGLÈS D'AURIAC | Examineur |
| M. | Frédéric CAUPIN | Examineur |
| M ^{me} . | Élisabeth CHARLAIX | Rapporteur |
| M. | Jean-François JOANNY | Président |
| M. | Édouard KIERLIK | Rapporteur |
| M. | Pierre-Etienne WOLF | Directeur de Thèse |

Thèse préparée à l'Institut Néel
CNRS - GRENOBLE

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 1 |
| 1 Transition de phase liquide-gaz dans les matériaux poreux | 5 |
| 1.1 Généralités sur la transition de phase liquide-gaz | 5 |
| 1.1.1 La transition liquide-gaz | 5 |
| 1.1.2 Comportement critique | 6 |
| 1.1.3 Modèle d'Ising | 8 |
| 1.2 Transition liquide-gaz dans les matériaux poreux : La condensation capillaire | 9 |
| 1.2.1 Les matériaux poreux | 10 |
| 1.2.2 Les faits expérimentaux | 13 |
| 1.2.3 Approche macroscopique | 16 |
| 1.2.4 Approche microscopique | 23 |
| 1.2.5 Prise en compte de l'interconnectivité | 25 |
| 1.2.6 Scénarios pour la fermeture de l'hystérésis | 28 |
| 1.3 Désordre et transition hors d'équilibre | 37 |
| 1.3.1 Modèle d'Ising en champ aléatoire | 37 |
| 1.3.2 Application à l'hélium dans les aérogels | 39 |
| 1.3.3 L'hélium et les matériaux poreux | 46 |
| 1.4 Motivations | 51 |
| 2 Dispositif expérimental | 53 |
| 2.1 Objectifs et principe de fonctionnement | 53 |
| 2.1.1 Objectifs expérimentaux | 53 |
| 2.1.2 Faire une isotherme | 53 |
| 2.1.3 Faire des mesures optiques | 54 |
| 2.1.4 Fonctionnement du cryostat | 55 |
| 2.2 Contrôle de la température | 58 |
| 2.2.1 Les thermomètres | 58 |
| 2.2.2 Stabilité de l'électronique | 59 |
| 2.2.3 Performances | 59 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.3 | Contrôle de la densité | 60 |
| 2.3.1 | Description du circuit d'hélium | 61 |
| 2.3.2 | Le réservoir d'hélium | 61 |
| 2.3.3 | La cellule et les volumes morts | 62 |
| 2.3.4 | Les volumes chauds | 63 |
| 2.4 | Mesures optiques | 66 |
| 2.4.1 | Le cryostat optique | 67 |
| 2.4.2 | Montage optique : | 70 |
| 2.4.3 | Modes d'observation | 71 |
| 3 | Les échantillons | 79 |
| 3.1 | Le Vycor | 79 |
| 3.1.1 | Synthèse | 80 |
| 3.1.2 | Propriétés | 81 |
| 3.2 | Les aérogels de silice | 81 |
| 3.2.1 | Synthèse | 82 |
| 3.2.2 | Structure | 84 |
| 3.2.3 | État de surface | 86 |
| 3.2.4 | Les échantillons étudiés | 88 |
| 4 | Adsorption et désorption dans le Vycor | 91 |
| 4.1 | Comportement général | 91 |
| 4.1.1 | Présentation des isothermes dans le Vycor | 91 |
| 4.1.2 | Évolution des isothermes avec la température | 94 |
| 4.1.3 | Problématiques | 100 |
| 4.2 | Adsorption dans des pores cylindriques indépendants | 102 |
| 4.2.1 | Méthodologie | 103 |
| 4.2.2 | Modèle d'adsorption sans tension de surface dans un pore cylindrique | 105 |
| 4.2.3 | Prise en compte de la tension de surface γ | 112 |
| 4.3 | L'activation thermique responsable de la fermeture de l'hystérésis ? | 125 |
| 4.3.1 | Fermeture de l'hystérésis dans le Vycor | 125 |
| 4.3.2 | Effets cinétiques | 126 |
| 4.3.3 | Cavitation et fermeture de l'hystérésis | 130 |
| 4.4 | Désorption et percolation : étude par diffusion de la lumière | 133 |
| 4.4.1 | Signal pour $T > 4.2$ K | 133 |
| 4.4.2 | Signal pour $T < 4.2$ K | 134 |
| 4.4.3 | Signal optique dans les courbes de balayage | 137 |
| 4.5 | Conclusions | 139 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5 | Adsorption et désorption dans les aérogels de silice | 141 |
| 5.1 | Expériences et échantillons | 142 |
| 5.1.1 | Résultats de T. Lambert | 142 |
| 5.1.2 | Les nouveaux échantillons | 144 |
| 5.1.3 | Problématiques | 148 |
| 5.2 | Étude des isothermes d'adsorption | 150 |
| 5.2.1 | Effet de vitesse sur les isothermes | 151 |
| 5.2.2 | Validité du modèle de condensation capillaire | 153 |
| 5.2.3 | Évolution de la branche d'adsorption | 155 |
| 5.3 | Étude optique de l'adsorption | 160 |
| 5.3.1 | Étude morphologique | 160 |
| 5.3.2 | Analyse quantitative du signal optique | 172 |
| 5.3.3 | Estimation de la taille des diffuseurs au seuil de l'avalanche | 178 |
| 5.4 | Étude de la désorption | 184 |
| 5.4.1 | Isothermes de désorption | 184 |
| 5.4.2 | Étude optique | 186 |
| 5.4.3 | Étude de la phase initiale de la désorption | 190 |
| 5.5 | Étude des effets cinétiques | 197 |
| 5.5.1 | Présentation | 197 |
| 5.5.2 | Fermeture de l'hystérésis dans B102 | 202 |
| 5.5.3 | Effets cinétiques et mesures optiques à l'adsorption | 204 |
| 5.5.4 | Bilan | 207 |
| | Conclusion | 208 |
| | Bibliographie | 211 |
| | Annexes | 214 |
| A | Effet thermique | 215 |
| A.1 | Puissance apportée au système | 215 |
| A.2 | Estimation du gradient thermique | 216 |
| A.3 | Discussion | 218 |
| B | Étude optique de l'échantillon B35 | 219 |
| B.1 | Étude morphologique | 219 |
| B.1.1 | Adsorption | 219 |
| B.1.2 | Désorption | 222 |
| B.1.3 | Diffusion multiple | 223 |
| B.2 | Étude quantitative de l'adsorption | 223 |
| B.2.1 | Intensité à la surface de la phase blanche | 224 |

| | | |
|-------|--|-----|
| B.2.2 | Évolution de l'intensité avec la température | 225 |
| B.2.3 | Évolution de l'anisotropie avec la température | 226 |
| B.2.4 | Taille des diffuseurs | 227 |

Introduction

Les travaux réalisés durant cette thèse portent sur l'étude de la transition liquide-gaz dans les matériaux poreux. L'intérêt d'une telle étude est de comprendre comment la transition est affectée par la réduction du volume dans lequel elle se produit. En raison de l'existence d'une énergie de surface associée à l'interface entre les deux phases et d'une interaction entre le fluide et le substrat, les dimensions du système vont avoir un effet important sur le comportement de la transition. C'est le cas, par exemple, dans les matériaux méso-poreux, dont la taille des pores varie de 1 nm à 1 μm , où les isothermes présentent un décalage de la pression de vapeur saturante et un comportement hystérétique entre la condensation et l'évaporation. Ce phénomène est connu sous le nom de condensation capillaire et suscite la curiosité de la communauté scientifique depuis de nombreuses décennies. Malgré cela, l'origine de l'hystérésis est toujours débattue, même si l'effet primordial du confinement est établi. De nombreux efforts théoriques et expérimentaux sont encore nécessaires pour améliorer la compréhension de la condensation capillaire. Des progrès récents ont, néanmoins, été réalisés grâce à la découverte de matériaux poreux à la géométrie de mieux en mieux contrôlée.

Parallèlement, une approche alternative est née de la proposition de Brochard et de Gennes en 1983 que les mélanges binaires confinés dans les matériaux poreux désordonnés soient une possibilité de réalisation expérimentale du modèle d'Ising en champ aléatoire. L'application à la transition liquide-gaz fait suite aux travaux expérimentaux de Chan *et al.* et théoriques de Kierlik *et al.*. Reposant sur la physique statistique, cette approche donne au désordre un rôle prépondérant. Un des résultats marquants est la prédiction, à la condensation, d'une transition de phase dans le processus de remplissage de l'échantillon entre des avalanches microscopiques à haute température et macroscopiques à basse température. Cette transition est induite par le désordre (TID, pour Transition Induite par le Désordre). Le modèle théorique bénéficie d'un bon accord avec les observations expérimentales sur l'hélium dans les aérogels de silice, matériaux poreux désordonnés et extrêmement légers. L'utilisation de l'hélium, dont la tension de surface est très faible, est obligatoire à cause de la fragilité de la structure microscopique des aérogels. Aucune étude détaillée de la TID n'avait été faite.

C'est dans ce cadre général que ce sont déroulés les travaux réalisés durant cette

thèse. L'objectif poursuivi était double. Premièrement, nous souhaitions étudier la TID dans différents aérogels de silice, pour mettre à jour l'effet de la porosité et son lien avec le désordre. Deuxièmement, nous voulions faire la part entre désordre et confinement en étudiant un matériau moins désordonné et aux pores plus petits, le Vycor. Dans les deux cas, nous avons utilisé l'hélium comme fluide d'étude.

Le premier chapitre précise le contexte expérimental et théorique dans lequel nous avons réalisé nos travaux. Nous commençons par une introduction aux concepts généraux de la transition liquide-gaz. Nous continuons par une description des principaux modèles théoriques expliquant la condensation capillaire. Nous discutons quelques expériences récentes proposant une approche alternative pour expliquer la fermeture de l'hystérésis. Enfin, nous donnons le cadre théorique de la transition induite par le désordre, ainsi qu'une revue rapide des expériences réalisées avec l'hélium dans les aérogels.

Dans le second chapitre, après une description du dispositif expérimental, nous expliquons les améliorations faites pour atteindre la précision nécessaire dans l'étude de la TID. La mise en place d'un dispositif original de contrôle de la quantité de matière adsorbée, ainsi que l'effort fait sur la stabilité en température de la cellule expérimentale, nous ont permis d'obtenir des isothermes de grande qualité. Nous donnons aussi un descriptif du montage optique, qui nous permet de faire de l'imagerie en directe, pendant les isothermes.

Dans le troisième chapitre, nous revenons sur les échantillons utilisés durant cette thèse. En particulier, nous détaillons les efforts réalisés, en collaboration avec Florence Despetis du Laboratoire GES de l'université de Montpellier, pour améliorer la qualité de nos aérogels de silice.

Ceci nous amène à la première partie des résultats expérimentaux. Nous abordons, avec le quatrième chapitre, le rôle du confinement avec l'étude de l'hélium dans le Vycor. En comparant les mesures expérimentales à un modèle numérique de condensation capillaire, nous mettons en évidence le rôle de l'interaction entre la silice et l'hélium et celui de la tension de surface. Nous étudions la fermeture du cycle d'hystérésis, en cherchant parmi les différents scénarios théoriques lequel est le plus proche de nos mesures et nous verrons que l'activation thermique joue un rôle important dans le cycle d'hystérésis. Enfin, les mesures optiques nous apportent la preuve de la présence d'effets collectifs à la désorption.

Dans le dernier chapitre, nous exposons nos résultats obtenus dans les aérogels. L'étude des isothermes d'adsorption, dans deux échantillons de porosité 95 et 98.5%, nous a permis de confirmer l'existence de la TID et d'étudier comment la température de transition dépend de la porosité. Dans l'échantillon de 95%, une analyse détaillée des mesures optiques permet une visualisation directe de la macro-avalanche, et démontre que la longueur de corrélation dans le fluide est largement supérieure à celle du matériau. Nous abordons aussi des points plus prospectifs. D'une part, nous observons, à la désorption, une transition entre un régime de nucléation et un

régime de d'invasion/percolation en fonction de la température. D'autre part, nous étudions, à la lumière du Vycor, les effets cinétiques durant le cycle d'hystérésis.

Chapitre 1

Transition de phase liquide-gaz dans les matériaux poreux

1.1 Généralités sur la transition de phase liquide-gaz

1.1.1 La transition liquide-gaz

La transition de phase liquide-gaz est la transition de phase la plus commune. Elle est familière même aux personnes n'ayant que peu de lien avec la physique, il suffit de faire bouillir de l'eau et voir le contenu de la casserole s'évaporer. Plus généralement elle est l'une des trois transitions de phase thermodynamiques courantes avec les transitions solide-liquide et solide-gaz¹. Comme toutes les transitions du premier ordre, elle se caractérise par une discontinuité d'une dérivée première de l'énergie libre, ici la densité (ou le volume), entre une valeur basse (le *gaz*) et une valeur haute (le *liquide*). Lors du changement d'état, la pression et la température ne sont plus des variables indépendantes, puisque la donnée de l'une détermine la valeur de l'autre. Cette région particulière du diagramme de phase est appelée *courbe de vapeur saturante*. Quand la pression et la température augmentent, la différence de densité entre le liquide et le gaz diminue et finit par s'annuler à une certaine température. C'est le point critique de la transition de phase, au delà duquel il n'y a plus de changement d'état et où une et une seule phase subsiste (le *fluide supercritique*). Le point critique est déterminé par une valeur de pression P_c , de température T_c et densité ρ_c . Pour l'hélium 4 ces valeurs sont :

$$P_c = 2274.6 \text{ mb} \quad T_c = 5.1953 \text{ K} \quad \rho_c = 69.64 \text{ g/L}$$

1. L'hélium possède la particularité de ne pas présenter de point triple. La figure 1.1, qui représente le diagramme de phase de l'hélium en coordonnées T-P, montre qu'il n'existe pas de courbe de coexistence entre les phases solide et gaz sous critique.

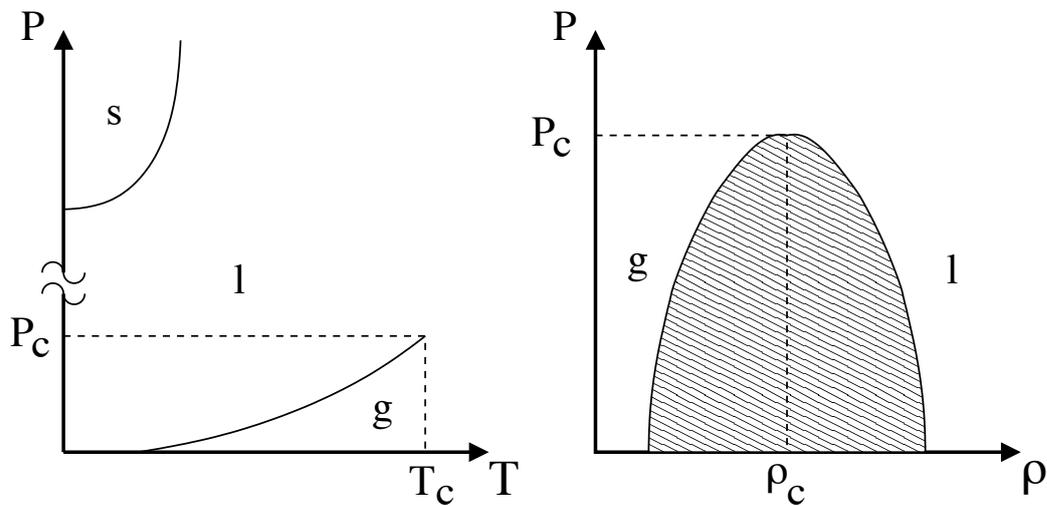


FIGURE 1.1 – *Schéma du diagramme de phase de l'hélium 4 dans les coordonnées T - P et ρ - P . On retrouve les trois états classiques de la matière : solide (s), liquide (l) et gazeux (g).*

Une représentation schématique du diagramme de phase de l'hélium 4 est donnée sur la figure 1.1. Ce qui nous intéresse particulièrement est la courbe de coexistence liquide-gaz, qui se termine par le point critique. Dans le diagramme T - P , elle se caractérise par une ligne séparant les deux phases, tandis que dans le diagramme ρ - P elle se caractérise par la délimitation d'une région inaccessible (zone hachurée), forçant le système, pour une pression donnée, à transiter d'une valeur de densité à une autre de façon discontinue.

À la plupart des transitions de phase est associé un paramètre d'ordre qui sert à caractériser la différence entre les deux phases. Dans le cas de la transition liquide-gaz, on prend habituellement la différence de densité entre les deux phases : $(\rho_l - \rho_g)$ (représenté sur la figure 1.2 pour l'hélium 4). Le paramètre d'ordre s'annule au point critique, puisqu'au delà il n'est plus possible de faire de différence entre les deux phases².

1.1.2 Comportement critique

L'existence d'un point critique est une particularité très intéressante. L'étude du comportement du fluide proche de cette singularité du diagramme de phase montre que les fluctuations de densité divergent à son approche. Au point critique, la taille des fluctuations (quantifiée par la *longueur de corrélation* ξ) devient macroscopique.

2. Toutes les transitions de phase ne possèdent pas de point critique. C'est le cas par exemple de la transition solide-liquide.

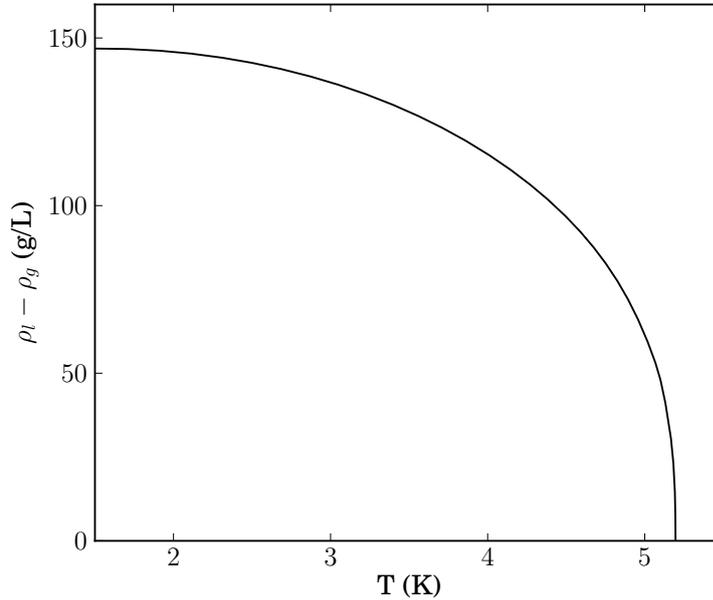


FIGURE 1.2 – Paramètre d'ordre

Paramètre d'ordre ($\rho_l - \rho_g$) de la transition de phase liquide gaz, en fonction de la température T pour l'hélium 4 d'après McCarty [1].

Ceci se caractérise par l'apparition de l'opalescence critique : le fluide, devenu hétérogène, diffuse fortement la lumière et perd sa transparence. Si l'on regarde plus précisément le comportement en température du paramètre d'ordre ou de la longueur de corrélation, on se rend compte qu'ils évoluent selon des lois de puissance de la température :

$$\rho_l - \rho_g \propto \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^\beta = t^\beta \quad (1.1)$$

$$\xi \propto \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{-\nu} = t^{-\nu} \quad (1.2)$$

L'exposant β est associé au paramètre d'ordre et ν à la longueur de corrélation, t est la température réduite. Le paramètre d'ordre et la longueur de corrélation ne sont pas les seules grandeurs caractérisant le système à se comporter en lois de puissance, il en est également ainsi pour la tension de surface ou la compressibilité. Mais la chose la plus surprenante est le caractère universel de ce comportement. En effet pour des fluides différents, la valeur de la température critique varie, mais celle des exposants reste la même, comme le montre le tableau 1.1. L'extension à d'autres transitions de phase est même possible. Par exemple la transition ferromagnétique-

paramagnétique possède les mêmes exposants critiques que la transition liquide-gaz. On parle alors de classes d'universalité auxquelles appartiennent les différentes transitions. La transition liquide gaz fait partie de la classe dite Ising 3D³.

| Fluide | T_c (K) | β |
|-----------------|-----------|---------------------|
| CO ₂ | 304.16 | 0.3447 ± 0.0007 |
| Xe | 298.74 | 0.344 ± 0.003 |
| ⁴ He | 5.1953 | 0.3554 ± 0.0028 |
| ³ He | 3.3105 | 0.361 ± 0.001 |

TABLEAU 1.1 – **Point critique.** Valeur de la température critique et le l'exposant du paramètre d'ordre pour différents gaz d'après Ma [2].

1.1.3 Modèle d'Ising

Le modèle théorique le plus simple pour une approche statistique des transitions de phase a été proposé par Ising durant sa thèse. Le système décrit est composé d'un ensemble de variables pouvant prendre deux valeurs possibles (par exemple +1 et -1 pour modéliser les spins d'un matériau magnétique) et interagissant avec leurs plus proches voisins. Ce modèle est généralement introduit comme un modèle du ferromagnétisme, mais s'applique aussi à d'autres systèmes comme les mélanges binaires (+1 pour un composé, -1 pour l'autre) ou liquide-gaz (+1 pour le liquide et 0 pour le gaz). L'énergie totale d'un ensemble de spins S_i en l'absence de champ extérieur est donnée par :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j \quad (1.3)$$

où J est l'énergie d'interaction entre spins voisins et $\langle ij \rangle$ désigne une somme sur les plus proches voisins. Malgré sa simplicité, le modèle d'Ising prédit une transition entre une phase ordonnée (spins alignés selon une direction) et une phase désordonnée. À une dimension, la phase ordonnée est le point de température nulle et de champ magnétique extérieur nul, mais pour les dimensions supérieures, le modèle prédit l'existence d'une phase ordonnée pour des températures non nulles. Néanmoins la résolution exacte du modèle n'est pas aisée, seuls les cas 1D (sans difficulté) et 2D (résolution complexe due à Onsager) ont été résolus analytiquement.

Nous verrons dans le paragraphe 1.3.1.3 que la transition liquide-gaz dans les matériaux poreux peut être traitée dans le cadre du modèle d'Ising en champ aléatoire (RFIM).

3. Une classe d'universalité regroupe les transitions ayant la même dimension d'espace et la même dimensionnalité du paramètre d'ordre. Dans le cas de la classe d'Ising 3D, il s'agit de systèmes tridimensionnels avec un paramètre d'ordre scalaire.

1.2 Transition liquide-gaz dans les matériaux poreux : La condensation capillaire

La transition liquide-gaz en tant que telle a été très largement étudiée depuis le XVII^e siècle. Néanmoins avec les développements récents sur la compréhension de la criticalité et les modèles expliquant l'origine des transitions de phases, l'étude des transitions de phase modèles (ferromagnétique-paramagnétique, liquide-gaz ou superfluide) est revenue sur le devant de la scène scientifique. Il est notamment question de savoir comment évolue la transition en présence de désordre. Un tel désordre peut par exemple résulter de la présence d'impuretés magnétiques distribuées aléatoirement dans un matériau ferromagnétique.

Dans le cas de la transition liquide-gaz, le désordre est obtenu en confinant dans un matériau poreux désordonné. Ce dernier joue le rôle d'*impureté* tandis que le fluide est le système étudié. Il existe une gamme très large de matériaux poreux, qu'on peut différencier selon la taille et l'organisation de leurs cavités. Dans notre cas, nous nous intéressons exclusivement aux matériaux poreux présentant un fort confinement, obtenu dans des cavités de taille sub-micrométriques.

Habituellement, on décrit la condensation d'un fluide dans des pores de petite taille sous le nom de *condensation capillaire*. Loin du point critique, une approche *classique* a été développée depuis près d'un siècle pour décrire la condensation capillaire, Elle s'appuie principalement sur l'équation de Kelvin qui sera détaillée par la suite. L'idée est la suivante :

- Le substrat exerce un potentiel attractif sur le fluide, favorisant la phase dense. Un film liquide va donc se former naturellement à la surface du matériau.
- On est donc en présence d'une interface liquide-gaz entre le film (liquide) et le centre du pore (gaz). Cette interface est courbée à cause de la géométrie du pore, induisant, à cause de la tension de surface du fluide, une différence de pression entre les deux phases, et un décalage par rapport à la pression de vapeur saturante du fluide non confiné.

La combinaison du potentiel attractif du substrat et de la tension de surface est le coeur de la condensation capillaire.

L'approche classique permet d'interpréter une caractéristique importante de la transition liquide-gaz dans les matériaux poreux, à savoir l'existence d'un cycle hystérésis entre la condensation et l'évaporation. Plus récemment, une approche alternative a été introduite, qui attribue l'hystérésis au désordre, plutôt qu'au confinement.

Dans la suite de ce chapitre, nous expliciterons les différents types de matériaux poreux qui interviennent dans l'étude de la transition liquide-gaz en présence de confinement et de désordre. Ensuite nous donnerons le cadre des différents modèles théoriques de la condensation capillaire. Enfin, nous aborderons le modèle d'Ising en champ aléatoire (RFIM) et son application à la transition liquide-gaz de l'hélium

dans les aérogels de silice.

1.2.1 Les matériaux poreux

Les matériaux poreux couramment utilisés dans des expériences sur la transition liquide-gaz sont des matériaux *mésoporeux*, l'échelle caractéristique des pores étant comprise entre 1 et 100 nm. Malgré ce critère restrictif, la variété de matériaux est très large, puisqu'en plus de la taille des pores, on peut changer leur forme, leur organisation ou leur densité. Ceci doit beaucoup à la chimie du XX^e siècle qui a permis de réaliser de nombreux matériaux poreux de synthèse.

L'intérêt principal pour de tels matériaux est là aussi à chercher du côté de la chimie. En effet de nombreuses réactions chimiques industrielles faisant intervenir des catalyseurs de surface, il est très intéressant de disposer de matériaux présentant un rapport surface sur volume très important. C'est le cas de la plupart des matériaux mésoporeux.

Voici quelques exemples de matériaux poreux utilisés dans le cadre de l'étude de la transition de phase liquide-gaz.

1.2.1.1 Les matériaux ordonnés

Dans les années 90 plusieurs nouveaux matériaux mésoporeux, présentant un très grand niveau d'ordre, ont été synthétisés. Les plus célèbres sont les MCM-41 et MCM-48, mais il existe aussi les SBA-15⁴. Il s'agit de poudres de silice qui, à l'échelle nanométrique, sont constituées de pores cylindriques ou hexagonaux parallèles et organisés selon un réseau hexagonal. La taille des pores peut varier de 1 à 30 nm, mais, pour un matériau donné, la distribution de taille de pores est extrêmement étroite. La figure 1.3 montre une image du réseau de pores parallèles dans le cas d'un MCM-41 présentant des pores de 4.7 nm.

La grande maîtrise de la taille des pores provient de la méthode employée pour synthétiser ces matériaux. Les pores sont constitués à partir de *tubes* de molécules de tensioactifs dont le diamètre est déterminé par la longueur de la chaîne apolaire.

1.2.1.2 Les matériaux désordonnés à distribution de tailles de pores étroite

Avant la découverte des matériaux poreux ordonnés de type MCM-41, les chimistes se sont beaucoup intéressés à des matériaux beaucoup moins ordonnés, mais présentant une taille de pores bien caractérisée. L'objectif étant de maîtriser au

4. Le numéro présent dans le nom du matériau ne fait pas référence à la taille des pores. Il s'agit en fait d'un numéro chronologique attribué à chaque nouveau matériau synthétisé dans les laboratoires de Mobil pour les MCM-41 et 48 (**M**obil **C**omposition of **M**atter) et de l'université de Santa Barbara pour le SBA-15 (**S**anta-**B**arbara).

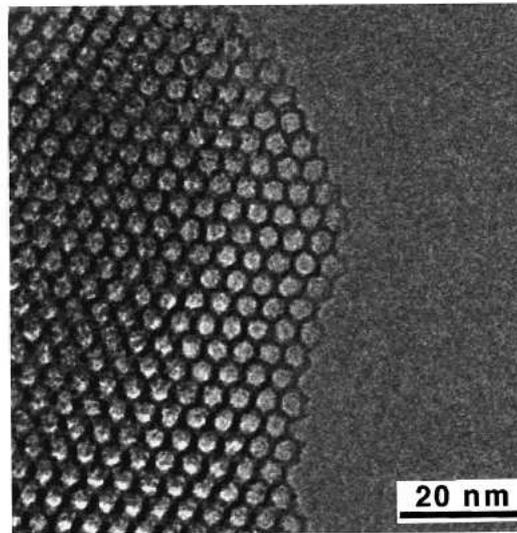


FIGURE 1.3 – **Matériaux poreux ordonnés.** Image au microscope électronique d'un MCM-41 dans [3]. La taille des pores est de 4.7 nm et de distribution de tailles de pores inférieure à 0.2 nm.

moins la taille caractéristique dans le matériau. On retrouve dans cette catégorie le Vycor (développé par Corning Incorporated) et les CPG (Controlled Pore Glass). Il s'agit de verres de silice avec des pores de 7 nm pour le Vycor et 50 à 300 nm pour les CPG. Comme le montre la figure 1.4, la structure interne du réseau de pores n'est plus du tout maîtrisée, contrairement aux matériaux ordonnés. Néanmoins, la distribution de taille de pores reste étroite.

La porosité du Vycor est de 30% , celle du CPG de taille de pore 100 nm est de 60% .

1.2.1.3 Les matériaux désordonnés

Il existe une famille de matériaux poreux un peu à part : les aérogels de silice. Ceux ci sont tellement poreux que la notion même de pore devient difficile à définir. Les gammes de porosités atteintes sont de 85% à 99.9%. Puisque la limite des 50% de porosité est largement dépassée, il est préférable d'adopter une description inverse, où il n'est plus question de *pores* mais plutôt de *brins* de silice interconnectés. Ces derniers ont un diamètre typique de 2 nm. Cette représentation est confirmée par les images en microscopie en transmission prises par T. Herman [6]. L'une d'entre elles est reproduite sur la figure 1.5.

Néanmoins, il est usuel de parler de pores ou de cavités dans le cas des aérogels pour décrire des régions de la structure ne contenant pas de brins de silice. Celles ci

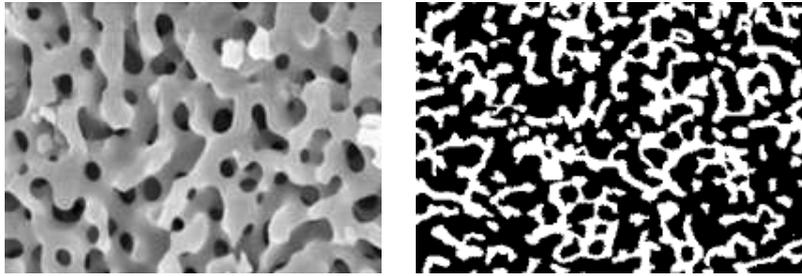


FIGURE 1.4 – *Matériaux poreux désordonnés à distribution de tailles de pores étroite.* À gauche, image au microscope électronique d'un CPG [4]. A droite, image TEM d'une tranche de Vycor [5].

ont des tailles très variables pour un même matériau, allant de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres. Cette distribution de tailles de pores très large dépend de la porosité du matériau, mais aussi du type de synthèse utilisé (*cf.* paragraphe 3.2 page 81). Dans le cas des aérogels neutres, des mesures de diffusion de neutrons [7] montrent que la distribution de tailles de pores est fractale.

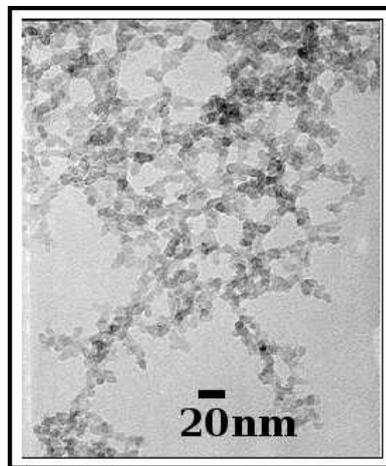


FIGURE 1.5 – *Matériaux poreux désordonnés.* Image TEM d'un aérogel de silice de porosité 95% [6].

Le tableau 1.2.1.3 donne un récapitulatif des principales caractéristiques des verres poreux mentionnés.

| Matériau | Structure des pores | Porosité | Taille des pores | Distributions de tailles de pores |
|----------|----------------------------------|------------|------------------|-----------------------------------|
| MCM-41 | pores parallèles | 50% | 3 à 30 nm | <5% |
| Vycor | pores interconnectés désordonnés | 30% | 7 nm | ~20% |
| CPG | pores interconnectés désordonnés | 60% | 50 à 300 nm | ~10% |
| Aérogel | brins interconnectés désordonnés | 85 à 99.9% | 1 à 100 nm | X |

TABLEAU 1.2 – **Matériaux poreux**. Principales caractéristiques de différents verres poreux utilisés dans le cadre de l'étude de la transition liquide-gaz.

1.2.2 Les faits expérimentaux

L'étude expérimentale du comportement d'un fluide confiné dans un matériau poreux n'est pas un sujet récent en physique et physico-chimie. A la fin du XIX^{ème} siècle déjà, van Bemmelen [8] s'intéressait à l'adsorption de l'eau dans des gels de silice. Avec la découverte de nouveaux matériaux, cette étude s'est poursuivie depuis. Les changements par rapport à la transition du fluide pur sont importants. Les principaux effets sont :

- L'hystérésis entre condensation et évaporation ;
- Le décalage de la pression de vapeur saturante ;
- L'augmentation rapide de la densité à très basse pression.

La figure 1.6 reproduit les mesures réalisées par Soprunyuk *et al.* avec de l'argon dans le Vycor [9]. Les différents effets y sont présents.

1.2.2.1 Hystérésis

Pour expliquer l'origine de l'hystérésis, on pourrait évoquer les propriétés métastables du fluide pur : à la condensation, comme à l'évaporation, le fluide doit atteindre la limite spinodale de métastabilité pour changer d'état. Ce processus ne nécessite pas de confinement et peut s'appliquer au fluide pur, même si en pratique la limite spinodale est rarement atteinte.

Pour écarter ce scénario, nous pouvons évaluer les pressions des spinodales liquide et gazeuse pour le fluide de Van der Waals⁵ appliqué à l'hélium. La figure 1.7 montre le décalage à P_{sat} des deux spinodales. Si ce scénario était celui à l'origine de l'hystérésis, le palier de pression de la branche de condensation serait à la spinodale

5. Nous appelons *fluide de Van der Waals*, le fluide régit par l'équation d'état empirique de Van der Waals.

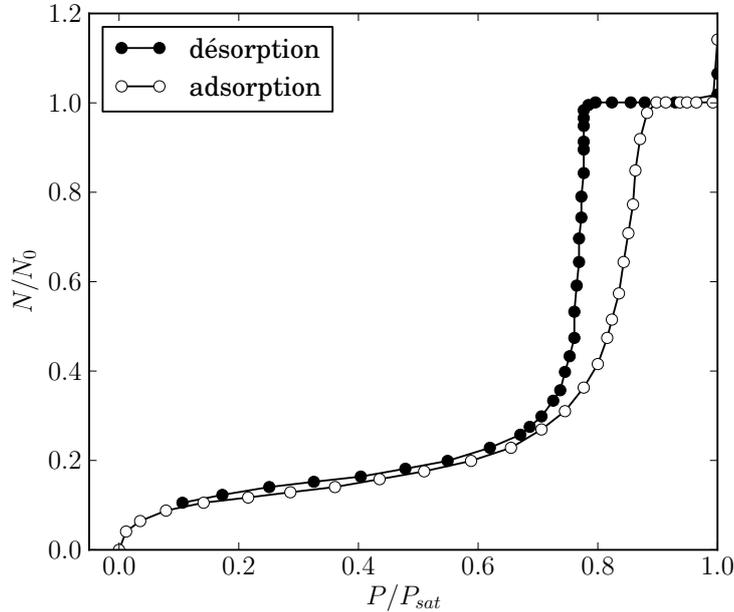


FIGURE 1.6 – **Isotherme de l'argon dans le Vycor à 86 K.** En abscisse est représentée la pression réduite (P/P_{sat}) et en ordonnée la quantité de matière adsorbée (N) normalisée par la quantité adsorbée totale (N_0). Reproduction d'après [9].

gazeuse, et de même pour la désorption et la spinodale liquide. L'hystérésis serait large de plusieurs bars, à comparer à l'hystérésis expérimentale, qui n'excède pas quelques centaines de mbars dans le Vycor ! La métastabilité propre du fluide ne peut donc pas être à l'origine des cycles d'hystérésis mesurés.

1.2.2.2 Décalage de la pression de vapeur saturante

Le second point intéressant est le décalage complet de l'isotherme par rapport à la pression de vapeur saturante. On pourrait imaginer, comme dans les milieux magnétiques, une hystérésis centrée sur la pression de vapeur saturante du fluide pur. Ce n'est pas le cas. Pour l'argon dans le Vycor, les courbes d'adsorption et de désorption sont décalées à des pressions plus basses que la pression de vapeur saturante car l'argon *mouille* la silice. Mais l'inverse se produit aussi pour des systèmes où le fluide ne mouille pas le substrat (comme par exemple l'eau dans des matériaux poreux hydrophobes ou le mercure dans les verres poreux). Le cycle est alors décalé vers des pressions supérieures à la pression de vapeur saturante et la courbe de désorption est celle qui se trouve à plus basse pression, l'adsorption étant

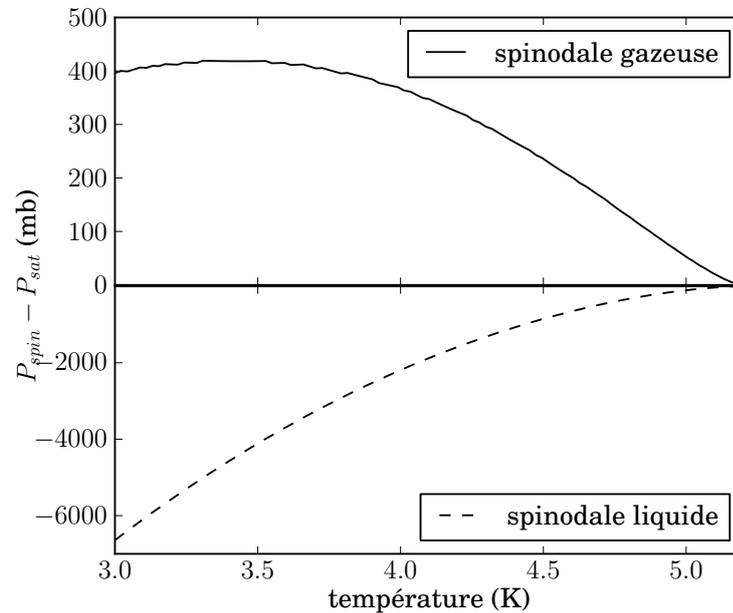


FIGURE 1.7 – **Métastabilité de l'hélium pur.** Positions des spinodales par rapport à la pression d'équilibre de la transition prédites par l'équation d'état de Van der Waals pour l'hélium. La spinodale gazeuse coresspond à la limite supérieure de métastabilité du gaz, idem pour le liquide.

plus décalée.

De manière générale, la branche la plus proche de la pression de vapeur saturante correspond à la transition vers la phase stabilisée par le substrat.

1.2.2.3 Adsorption à basse pression

Enfin, les observations montrent une augmentation de la quantité de matière adsorbée brutale à basse pression dans le cas d'un fluide mouillant le substrat. Cette augmentation correspond à la formation d'un film de liquide sur la surface du substrat. Comme cette dernière est très grande dans le cas des matériaux poreux, les premières couches du film représentent une proportion non négligeable de la matière totale adsorbée.

1.2.2.4 Problématiques de la condensation capillaire

La plupart des questions soulevées par les observations peuvent être groupées en trois catégories :

- Quels sont les mécanismes à l'origine de l'hystérésis ?
- Quelles grandeurs fixent les décalages en pression des isothermes ;
- Comment le matériau poreux influence-t-il la transition ?

D'autres questions sont soulevées à l'approche du point critique. Notamment deux questions corrélées :

- Pourquoi et comment l'hystérésis disparaît-il ?
- Existe-t-il un point critique confiné différent du point critique du fluide pur ?

Dans la suite, nous allons détailler différents modèles théoriques qui tentent de répondre à ces différentes questions.

1.2.3 Approche macroscopique

Nous allons maintenant détailler différentes approches théoriques pour expliquer la condensation capillaire dans les matériaux poreux. Dans un premier temps, nous aborderons le problème dans ses aspects les plus simples en veillant à apporter les ingrédients physiques les uns après les autres.

La première étape est d'identifier quels sont les ingrédients de base nécessaires pour faire un modèle simple de la condensation capillaire. Le système peut être réduit à une interface entre liquide et gaz confinée spatialement, dans une fente, un cylindre ou toute autre géométrie. Cette interface suit les deux lois suivantes :

- Équilibre mécanique ;
- Équilibre thermodynamique.

Le premier impose une relation entre les pressions de chaque côté de l'interface. Le deuxième se traduit par l'égalité des potentiels chimiques des deux phases. L'influence du substrat se traduit, en plus de la géométrie imposée à l'interface, par l'apparition d'un potentiel d'interaction entre le substrat et le fluide. Si le potentiel est attractif, le liquide sera mouillant, ce qui est notre cas, mais inversement, si le potentiel est répulsif, le liquide sera non mouillant.

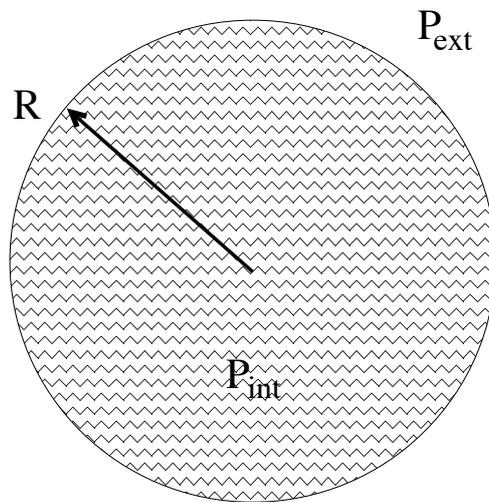
1.2.3.1 Équilibre mécanique

Considérons l'équilibre mécanique d'une goutte sphérique de rayon R comme représentée sur la figure 1.8. L'équilibre se traduit par l'équation :

$$-P_{int} \frac{dV_{int}}{dR} - P_{ext} \frac{dV_{ext}}{dR} + \gamma \frac{dS}{dR} = 0$$

où P_{int} et P_{ext} sont les pressions à l'intérieur et à l'extérieur de la goutte, γ est la tension de surface entre liquide et gaz, V_{int} est le volume et S la surface de la goutte et V_{ext} le volume extérieur à la goutte. On a $dV_{int}/dR = -dV_{ext}/dR$ et dans le cas de la goutte sphérique, $dV_{int}/dR = 4\pi R^2$ et $dS/dR = 2\pi R$. En résulte l'équation d'équilibre mécanique :

$$P_{int} - P_{ext} = \frac{2\gamma}{R} \tag{1.4}$$

FIGURE 1.8 – *Schéma d'une goutte de rayon R .*

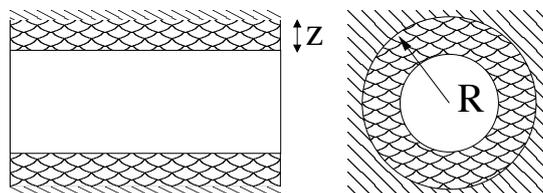
L'équation 1.4 est appelée équation de Laplace. Elle peut être généralisée à une interface de courbure \mathcal{K} quelconque ($\mathcal{K} = 2/R$ dans le cas de la sphère) :

$$P_{int} - P_{ext} = \gamma\mathcal{K}$$

Par la suite, nous étudierons préférentiellement des interfaces à géométrie cylindrique, la courbure s'écrivant $\mathcal{K}_{cyl} = 1/R$.

La différence de pression donnée par l'équation de Laplace est à l'origine de la *remontée capillaire* dans les tuyaux de faibles sections. La différence de pression induite par la courbure de l'interface compense le poids de la colonne de liquide, la courbure étant créée par l'attraction du liquide par le substrat.

1.2.3.2 Équilibre thermodynamique

FIGURE 1.9 – *Pore cylindrique. Schéma d'un pore cylindrique de rayon R avec un film liquide d'épaisseur z .*

Dans le cas de la condensation capillaire, la seule donnée de l'équation de Laplace ne suffit pas à déterminer complètement le système. Il faut tenir compte de l'

interaction entre le substrat et le fluide qui modifie la pression du gaz. Cette interaction est modélisée par un potentiel attractif $-U$ ($U > 0$) dont l'intensité dépend de la distance au substrat⁶. L'équilibre thermodynamique se traduit par l'égalité des potentiels chimiques d'un côté et de l'autre de l'interface :

$$\mu_l(T, P_l) = \mu_g(T, P_g) \quad (1.5)$$

Mais aussi au sein de la phase gazeuse entre l'intérieur du pore et l'extérieur :

$$\mu_g(T, P_g) = \mu_g(T, P_g^\infty) + U(z) \quad (1.6)$$

où $U(z)$ est la valeur du potentiel à la distance z de la paroi et P_g^∞ la valeur de la pression loin du potentiel. En pratique, la valeur de la pression accessible expérimentalement est précisément P_g^∞ .

Pour aller plus avant dans l'analyse, il est nécessaire de spécifier une expression pour le potentiel chimique dans le gaz et le liquide. L'approximation la plus courante pour le liquide est de le considérer incompressible (équation 1.7). Pour le gaz, on peut soit le considérer incompressible si le décalage avec la pression de vapeur saturante P_{sat} est faible (équation 1.8), soit comme un gaz parfait dans le cas contraire (équation 1.9) :

$$\mu_l(T, P_l) = \mu_l(T, P_{sat}) + \frac{P_l - P_{sat}}{\rho_l} \quad (1.7)$$

$$\mu_g(T, P_g) = \mu_g(T, P_{sat}) + \frac{P_g - P_{sat}}{\rho_g} \quad (1.8)$$

$$\mu_g(T, P_g) = \mu_g(T, P_{sat}) + R_{gp} T \ln \left(\frac{P_g}{P_{sat}} \right) \quad (1.9)$$

1.2.3.3 L'équation de Kelvin

L'équilibre des potentiels chimiques et l'équation de Laplace nous permettent d'exprimer la pression à l'extérieur du pore, P_g^∞ , en fonction de la position de l'interface z , de la pression de vapeur saturante P_{sat} , de la tension de surface γ et du potentiel U .

En tenant compte de l'équation de Laplace (1.4) avec un rayon de courbure $R - z$, l'équilibre des potentiels chimiques s'écrit :

$$\mu_g(T, P_g) = \mu_l(T, P_l) = \mu_l \left(T, \left(P_g - \frac{\gamma}{R - z} \right) \right)$$

6. Généralement l'expression du potentiel est celle du potentiel de Van der Waals : $U(z) \propto z^{-3}$. La géométrie adoptée (plan, cylindre, sphère...) change toutefois la forme du potentiel.

Pour obtenir une relation dépend de la pression à l'infini, il faut tenir compte de l'équation 1.6. Dans l'hypothèse gaz incompressible, que nous utilisons pour les aérogels⁷, l'équation de Kelvin s'écrit :

$$\Delta P = P_g^\infty - P_{sat} = -\rho_g \left[\frac{\gamma}{(R-z)(\rho_l - \rho_g)} + U(z) \right] \quad (1.10)$$

Elle lie la pression à l'extérieur du pore P_g^∞ et la position z de l'interface dans le pore.

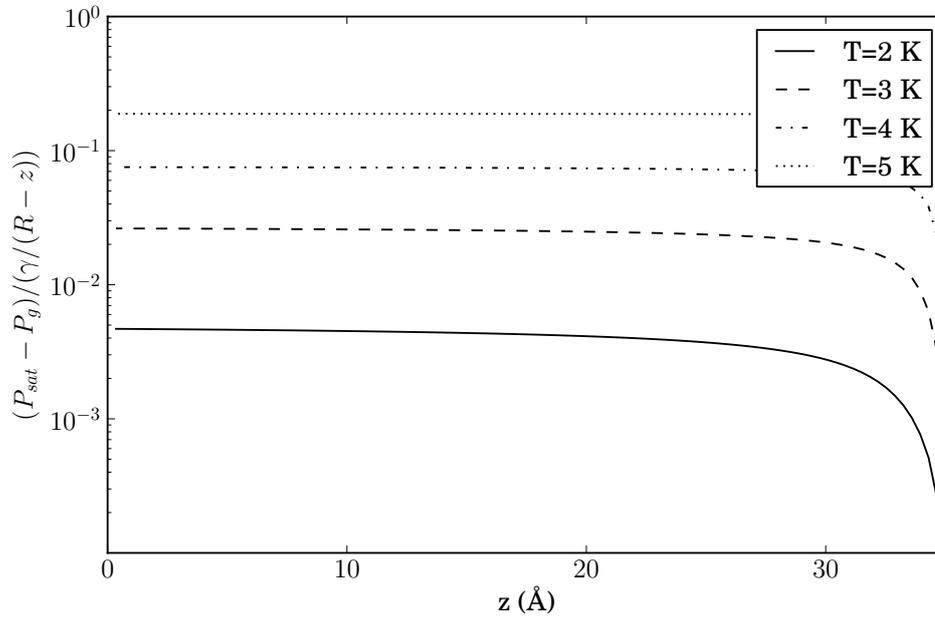


FIGURE 1.10 – **Validité de l'approximation.** Validité de l'approximation $P_{sat} - P_g \ll \gamma/(R-z)$ proposée par Saam et Cole [10] dans un pore cylindrique de rayon $R = 35 \text{ \AA}$. Pour calculer P_g , on utilise la formule $P_g = P_{sat} \exp(-\gamma/(RT\rho_l(R-z)))$ d'après les équations 1.6, 1.9 et 1.11. L'approximation est valable à froid, Saam et Cole étudiant l'adsorption à 2.02 K, et devient fautive au dessus de 5 K.

Dans l'hypothèse gaz parfait, l'expression et la résolution analytique sont plus complexes. Saam et Cole [10] proposent une approximation $P_{sat} - P_g \ll \gamma/(R-z)$. Cette approximation donne une version simplifiée de l'équation de Laplace : $P_l - P_{sat} \approx \gamma/R$. L'équation de Kelvin s'écrit alors :

7. Les écarts de pression à la pression de vapeur saturante sont très faibles lors de nos expériences dans les aérogels, de l'ordre de 1%.

$$R_{gp}T \ln \left(\frac{P_g^\infty}{P_{sat}} \right) = -\frac{\gamma}{\rho_l(R-z)} - U(z) \quad (1.11)$$

La validité de l'approximation de Saam et Cole est testée sur la figure 1.10 pour différentes températures. Pour évaluer la pression du gaz, nous utilisons les équations 1.6, 1.9 et 1.11. La validité est indiscutable à basse température, ce qui est le cas dans l'étude de Saam et Cole (2.02 K). L'approximation ne devient fautive que lorsque l'on s'approche suffisamment de T_c ($(P_{sat} - P_g)/(\gamma/(R-z)) = 0.1$ à 5 K).

1.2.3.4 Origine de l'hystérésis dans un pore unique

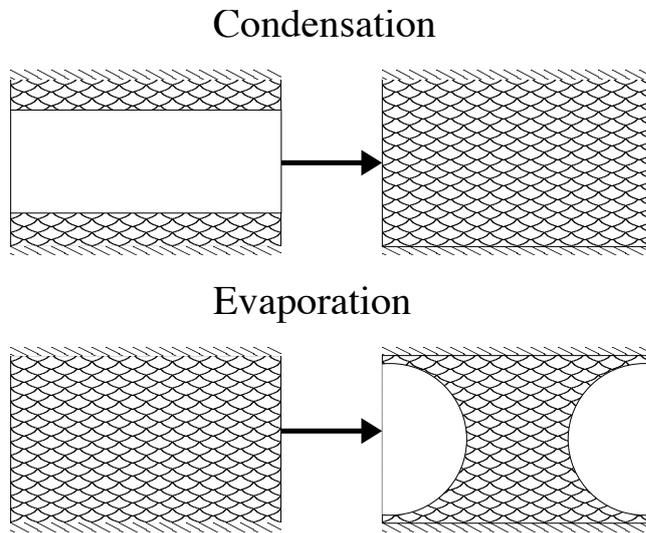


FIGURE 1.11 – **Scénario.** Scénario expliquant l'hystérésis entre condensation et évaporation avec l'équation de Kelvin seule.

L'équation de Kelvin est suffisante pour expliquer le comportement hystérétique entre condensation et évaporation dans un pore cylindrique débouchant des deux côtés. Pour ce faire, il faut que la courbure de l'interface ne soit pas la même entre la condensation et l'évaporation. C'est bien le cas dans le scénario classique représenté sur la figure 1.11 [10].

Lors de la condensation, un film liquide se forme sur le substrat. Le film grossit jusqu'à remplir tout le pore, mais ceci implique des pressions infiniment négatives dans le liquide lorsque le rayon de l'interface tend vers zéro. Saam et Cole mettent en évidence la présence d'une instabilité qui force le pore à condenser complètement pour une position critique z_c de l'interface. La relation $P_g^\infty(z)$ de l'équation 1.11 présente un maximum pour la valeur z_c . Au delà de z_c , dP_g^∞/dz devient négatif,

correspondant à une compressibilité négative, ce qui rend les solutions de l'équation 1.11 non-physiques. Le pore doit donc être plein. La figure 1.12 représente la fonction $P_g^\infty(z)$ avec la branche interdite et l'épaisseur du film à l'instabilité pour un pore de rayon 35 \AA à 3.16 K . La valeur de l'épaisseur critique est très importante, 20 \AA , ce qui représente près de 82% du volume du pore. La condensation capillaire correspond donc à une fraction faible de fluide, par rapport à l'adsorption en surface.

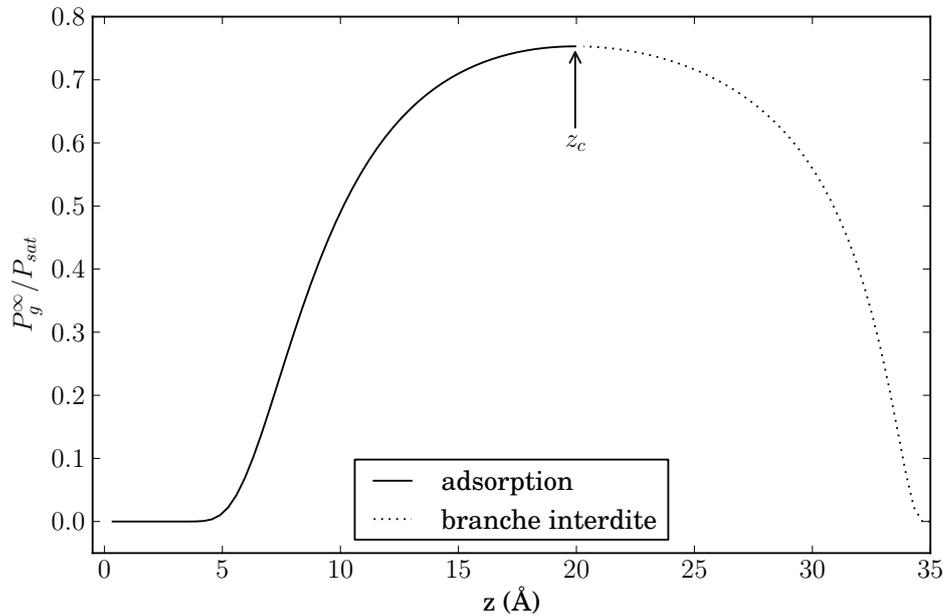


FIGURE 1.12 – **Instabilité capillaire.** Courbe $P_g^\infty(z)$ d'après l'équation 1.11 à 3.16 K pour un pore de rayon 35 \AA . Quand l'épaisseur du film croît à partir de zéro la pression augmente et atteint un maximum pour $z = z_c$. Au delà, la pression baisse, ce qui correspond à une compressibilité négative du fluide. z_c marque donc l'épaisseur critique du film où se produit la transition vers l'état complètement liquide. La valeur de z_c à 3.16 K est de 20 \AA , ce qui représente 82% du volume du pore.

Lors de l'évaporation, le pore peut se vider en partant de ses deux extrémités qui possèdent déjà des interfaces libres. Le processus se déroule donc à l'équilibre et aucune instabilité n'est nécessaire. La pression à laquelle se produit la transition liquide/film est entièrement déterminée par la courbure de l'interface sphérique qui progresse dans le pore, donc par l'épaisseur du film qui subsiste après. Le choix de l'épaisseur est déterminante pour prédire une pression d'évaporation. L'épaisseur stable est l'épaisseur critique z_c^* pour une interface sphérique (courbure $2/(R - z_c^*)$).

$P(z_c^*)$ est donc la pression à laquelle le système peut se vider en formant un film stable.

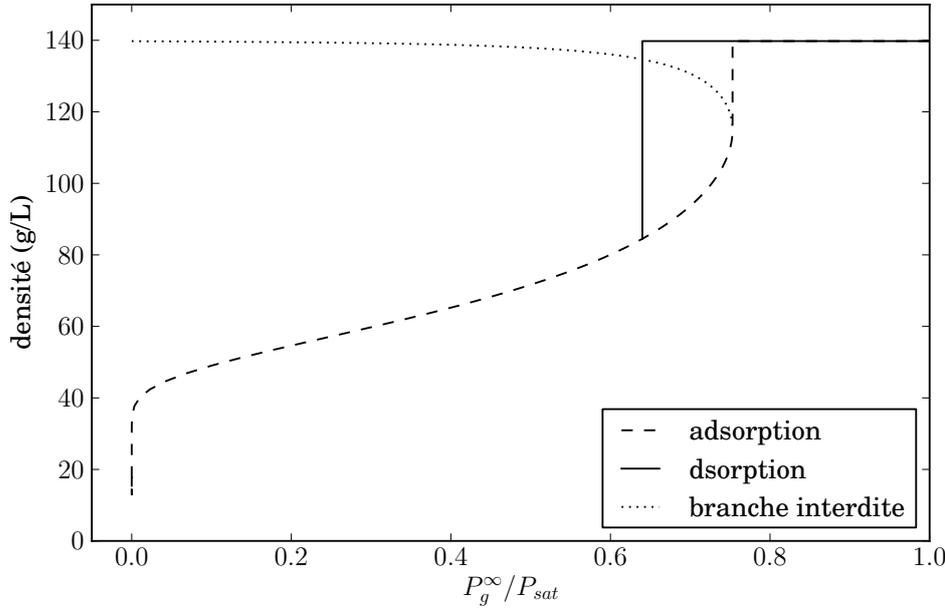


FIGURE 1.13 – **Isotherme théorique.** Isothermes d'adsorption calculées selon le scénario proposé par Saam et Cole [10], pour un pore de rayon 35 \AA et une température de 3.16 K . La condensation capillaire se produit quand l'épaisseur du film atteint la valeur critique z_c pour une interface de courbure $1/(R - z)$. L'évaporation est ici un processus à l'équilibre dans lequel deux interfaces sphériques de rayon $R - z'_c$ partent des bords libres du pore, z'_c correspondant au film stable le plus épais avec une courbure $2/(R - z)$.

À partir de ce scénario il est possible de reconstruire une isotherme complète avec un cycle d'hystérésis, comme le font Saam et Cole dans [10]. L'équation d'état du fluide est de type *incompressible*⁸. La densité moyenne dans un pore s'écrit $\langle \rho \rangle = \phi \rho_l + (1 - \phi) \rho_g$, avec la fraction condensée $\phi = 1 - r^2/R^2$ et $r = R - z$. Il est donc possible d'obtenir une courbe $\rho(P_g^\infty)$ correspondant à l'isotherme. La figure 1.13 montre l'isotherme calculée grâce à cette méthode à 3.16 K . La pression de condensation capillaire à l'adsorption est donnée par la valeur z_c de l'équation 1.11 pour une courbure $1/(R - z)$, tandis que celle de l'évaporation est donnée par la valeur z_c^* pour une courbure $2/(R - z)$.

8. Pour une température donnée, la densité du liquide $\rho_L(P)$ est celle du liquide au point de rosée ρ_l , quelle que soit la pression, *idem* pour le gaz.

1.2.3.5 Limites du modèle

La modélisation de la condensation capillaire proposée par Saam et Cole permet, en partant de concepts simples, de prédire l'existence d'un cycle d'hystérésis dans les isothermes. Dans [10], Saam et Cole montrent aussi qu'il est possible de tenir compte de la distribution de tailles de pores pour rendre qualitativement compte des résultats expérimentaux. Comme nous le verrons dans le chapitre 4, une version modifiée de ce modèle permet de prédire quantitativement la densité et la compressibilité du liquide confiné.

Par contre, les limites du modèle sont rapidement atteintes, notamment pour la prédiction quantitative de la forme et de la position de l'hystérésis. De plus, ce modèle ne prédit de fermeture du cycle qu'à la température critique de l'hélium pur T_c . Or, expérimentalement, les cycles d'hystérésis se ferment systématiquement à plus basse température. Pour expliquer ces limites, il faut revenir sur les hypothèses fortes qui ont permis de construire ce modèle. Tout d'abord, le matériau poreux est modélisé par un pore unique, ou une assemblée de pores indépendants. Aucun effet collectif n'est pris en compte. Ensuite, les grandeurs caractérisant le fluide sont celles du fluide pur idéal (liquide incompressible, gaz parfait), avec notamment une interface entre les deux phases infiniment fine. Or, l'épaisseur de l'interface diverge à l'approche du point critique et peut atteindre la taille du pore. Il semble donc nécessaire de construire un modèle plus sophistiqué, rendant compte des propriétés du fluide confiné plutôt qu'utilisant celles du fluide pur, pour répondre aux questions que soulève l'hystérésis.

1.2.4 Approche microscopique

Une approche nécessitant moins d'approximations et de connaissances *a priori* sur le fluide est proposée par Ball et Evans [11]. L'idée est d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer les propriétés du fluide confiné dans un pore en présence d'un potentiel attractif. L'objectif est de faire naître les propriétés du confinement à partir d'ingrédients microscopiques réalistes.

La DFT suppose l'existence d'une fonctionnelle $F[\rho]$ pour l'énergie libre du fluide, ne dépendant que de la densité $\rho(r)$. L'expression $F[\rho]$ est obtenue grâce à une série d'approximations, elle permet alors de calculer le grand potentiel :

$$\Omega[\rho] = F[\rho] + \int dr \rho(r)V(r) - \mu \int dr \rho(r)$$

où $V(r)$ est le potentiel extérieur et μ le potentiel chimique. A l'équilibre thermodynamique, le système doit vérifier $\delta\Omega/\delta\rho(r) = 0$. Ceci permet de remonter à la densité moyenne dans le pore (cylindrique de rayon R) $\langle \rho \rangle = \int_0^R \rho(r)rdr$ qui est la grandeur recherchée.

L'avantage de cette approche est que toute la physique du fluide est contenue dans l'expression de $F[\rho]$. Si les approximations sont raisonnables, le fluide confiné aura des propriétés proches de la réalité. Dans la pratique $F[\rho]$ contient une partie attractive et une autre répulsive (de type coeur dur par exemple). Tout le travail consiste donc à choisir la bonne forme pour ces deux parties. Une fois une expression pour $F[\rho]$ adoptée, l'ensemble des propriétés du fluide en découle. Notamment, il n'est plus nécessaire de connaître l'expression de la tension de surface comme dans l'approche macroscopique de l'équation de Kelvin. Autre avantage de la DFT par rapport à l'approche macroscopique, l'interface possède une épaisseur, ce qui est beaucoup plus proche de la réalité. Ce point devient important quand le rapport de la taille des molécules à la taille des pores tend vers 1 ou que le fluide est proche du point critique⁹.

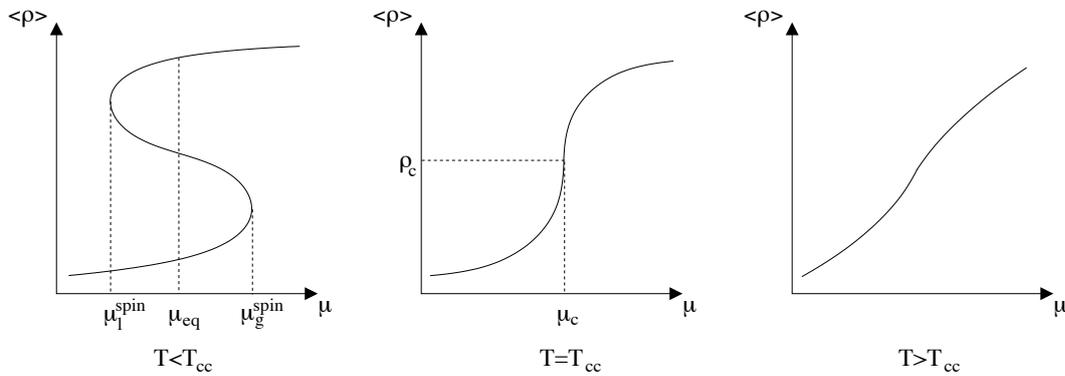


FIGURE 1.14 – **Allure des isothermes d'adsorption prédites par Ball et Evans [11] par DFT.** La température critique capillaire T_{cc} correspond à la température de disparition de la partie instable ($d\rho/d\mu < 0$). μ_l^{spin} et μ_g^{spin} sont respectivement les potentiels chimiques des spinodales liquide et gazeuse (correspondant à la disparition des minimums locaux métastables) et μ_{eq} le potentiel chimique à l'équilibre.

Les isothermes d'adsorption calculées par Ball et Evans [11] sont reproduites schématiquement sur la figure 1.14. On retrouve une allure semblable au fluide de Van der Waals, avec une boucle dans l'isotherme pour des températures plus petites que la température critique (confinée) T_{cc} . Les états à l'intérieur de la boucle ont une compressibilité négative et sont donc instables. Le système transite donc directement d'un état à l'autre. Dans leurs calculs, Ball et Evans choisissent de placer la désorption à l'équilibre (à μ_{eq}) et l'adsorption à la spinodale gazeuse (à

9. L'épaisseur de l'interface varie comme la longueur de corrélation ξ , qui diverge au point critique.

μ_g^{spin}). Comme dans l'approche macroscopique, la justification est que la désorption ne nécessite pas d'instabilité (surfaces libres existantes aux surfaces), contrairement à l'adsorption.

Les hystérésis obtenues par Ball et Evans sont reproduites sur la figure 1.15. Le cycle d'hystérésis se ferme à une température plus basse que T_c . Les calculs de Ball et Evans montrent que la température de fermeture est celle où la distinction entre les deux phases disparaît, à savoir T_{cc} . La fermeture du cycle est associée à un point critique confiné, même si les auteurs discutent ce point avec prudence. Ce point critique a le même sens que celui du fluide pur, mais n'a *a priori* aucune raison d'être confondu avec ce dernier.

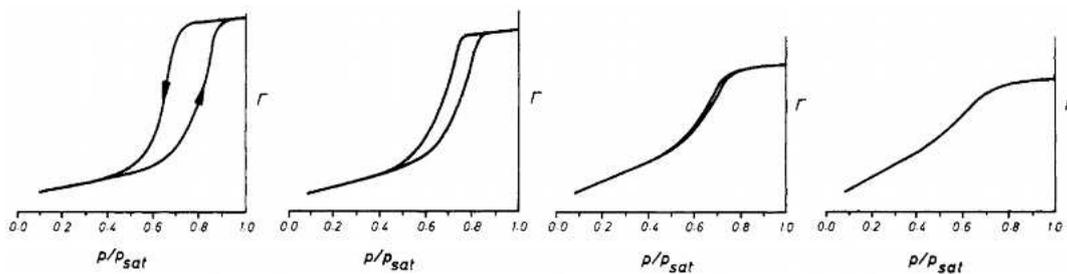


FIGURE 1.15 – **Isothermes numériques de Ball et Evans obtenues par DFT [11] pour le xenon dans le modèle de pores indépendants.** Elles montrent l'évolution de la quantité de matière adsorbée (Γ équivaut à $\langle \rho \rangle$) en fonction du rapport P/P_{sat} . De gauche à droite la température vaut $T/T_c=0.63$, 0.70 , 0.87 et 0.90 .

1.2.5 Prise en compte de l'interconnectivité

L'indépendance des pores est une approximation très forte et discutable pour de nombreux matériaux poreux tels que le Vycor ou les CPG. Il est donc important de rajouter au modèle des effets collectifs dus à l'interconnectivité.

Dans les modèles de pores indépendants vus ci-dessus, la condensation capillaire survient lorsque le film adsorbé devient instable, cette condition dépendant juste de la taille du pore. L'évaporation, quant à elle, se déroule à l'équilibre depuis les surfaces libres aux extrémités du pore. L'ajout du réseau ne va pas modifier le comportement à la condensation, chaque pore continuant à se condenser à la pression de l'instabilité. Par contre l'évaporation va être fortement influencée par le réseau, via le processus de blocage de pore (ou *pore blocking*).

1.2.5.1 Blocage de pore

À la désorption, en faisant l'hypothèse que la nucléation est impossible, un pore ne peut se vider que si une interface est déjà présente sur sa frontière. En d'autres termes, pour qu'un pore sans contact direct à la surface se vide, il faut que la pression soit assez basse pour que le film soit stable, et qu'il ait un voisin déjà vide. Un pore environné de liquide ne peut se vider.

Avec cette contrainte, qualifiée de blocage de pores, l'évaporation pour un réseau de pores connectés de tailles différentes se fait par percolation à partir des surfaces. Ce mécanisme est introduit et expliqué en détail par Mason dans [12]. Mason fait la distinction entre "pores" et "cols", les premiers étant les grosses cavités sous-saturées qui nécessitent juste une interface libre pour se vider, les seconds étant les constriction entre les "pores" qui limitent la pénétration de l'interface libre dans le matériau. La géométrie du matériau proposée par Mason est reproduite sur la figure 1.16. De façon équivalente, on peut considérer des pores interconnectés de tailles différentes. Lorsqu'on abaisse la pression, la proportion de pores qui pourraient se vider augmente. Pour une pression assez faible, cette proportion devient assez grande pour que les pores ayant une pression d'évaporation supérieure à la pression extérieure forment un réseau percolant jusqu'à la surface de l'échantillon. La désorption peut alors avoir lieu en bloc dans l'amas percolant, ce qui explique le coude prononcé de l'isotherme de désorption.

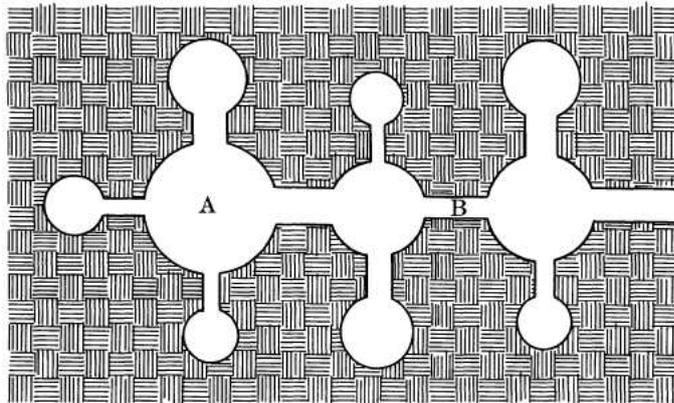


FIGURE 1.16 – *Schéma du réseau de pores selon Mason [12]. Les grosses cavités (A) ne peuvent se vider que lorsque qu'un ménisque peut traverser les cols (B). La pression de désorption n'est pas directement déterminée par les caractéristiques des pores mais par celles des cols.*

1.2.5.2 Traduction expérimentale

Certains matériaux poreux présentent une géométrie très proche du schéma proposée par Mason (*cf.* figure 1.16). c'est le cas du SBA-16 qui est constitué de cavités sphériques reliées entre elles par des canaux plus étroits. Morishige *et al.* proposent dans [13] une étude d'un SBA-16 disposant de cavités de 9.5 nm reliées entre elles par des canaux de 2.3 nm. Les mesures réalisées avec de l'argon sont reproduites sur la figure 1.17. Alors que l'adsorption est douce, le coude à la désorption, suivi d'un palier de pression, est identifié comme étant la trace du blocage de pore.

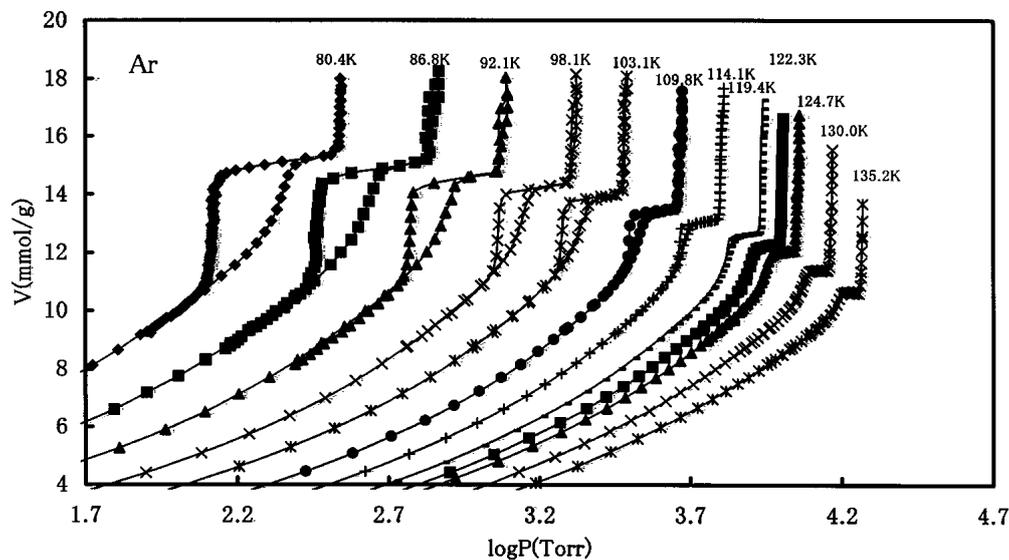


FIGURE 1.17 – *Isothermes de l'argon dans un SBA-16 faites par Morishige et al. [13]. Le matériau dispose de cavités sphériques de 9.5 nm reliées entre elles par des canaux de 2.3 nm. Le coude et le palier de pression à la désorption est habituellement interprété comme la preuve du blocage de pore.*

Dans le mécanisme de percolation, on s'attend à ce que la vapeur juste au seuil d'évaporation soit distribuée sur un amas percolant, donc fractal. Page *et al.* [14] en ont fait la démonstration directe dans le Vycor. L'idée est d'utiliser la diffusion de la lumière pour différencier les mécanismes à la condensation et à l'évaporation d'hexane. Cette dernière via la percolation doit montrer des corrélations à longue distance juste après le coude (après le seuil de percolation), alors qu'il ne doit pas y en avoir à la condensation. Ceci se traduit expérimentalement par une plus forte diffusion de la lumière lors du palier de pression à l'évaporation, donc une transmission de la lumière moindre. Les résultats obtenus par Page *et al.* (figure 1.18) montrent une chute brutale de la transmission lors du palier de pression à l'évaporation alors qu'il ne se passe rien de particulier à la condensation. Soprunyuk *et al.* [9] avaient

déjà rapporté un résultat similaire pour l'argon dans le Vycor, mais l'apport de Page *et al.* est la mise en évidence d'une diffusion aux petits angles en loi de puissance, avec l'exposant caractéristique d'un amas de percolation.

1.2.6 Scénarios pour la fermeture de l'hystérésis

1.2.6.1 Les différents scénarios

Point critique confiné : Maintenant que nous avons différents outils théoriques pour comprendre l'origine de l'hystérésis et son comportement, il est possible de se pencher sur les raisons de sa fermeture à une température T_h plus basse que la température critique du fluide T_c . Ceci n'est *a priori* pas possible dans l'approche macroscopique que nous avons étudiée au paragraphe 1.2.3, puisque l'hystérésis existe tant que la tension de surface est non nulle. Pour concevoir la fermeture avant T_c , il faut que la tension de surface s'annule à T_h .

L'approche microscopique de Ball et Evans détaillée dans le paragraphe 1.2.4 prédit directement la fermeture de l'hystérésis à une température $T_h < T_c$. Le point de fermeture correspond à la disparition de l'existence de deux phases distinctes au profit d'une phase unique. Il s'agit donc d'un point critique. Cette interprétation a été utilisée par Burgess *et al.* [15] pour expliquer la fermeture du cycle et Morishige *et al.* [16] pour expliquer l'évolution de T_h avec la taille des pores dans les MCM-41.

On peut donner une interprétation physique du point critique confiné. Lorsque la température se rapproche de T_c , la longueur de corrélation ξ du fluide diverge. Il existe une température pour laquelle ξ est de l'ordre du rayon du pore¹⁰. Au delà de cette température, il devient impossible de distinguer deux phases dans le pore alors même qu'elles sont bien définies dans le fluide pur.

Cependant, il est difficile de trouver des preuves directes de la criticalité du point de fermeture. Compte tenu des échelles de longueur, la mesure directe de la tension de surface, ou de toute autre grandeur présentant un comportement critique, n'est pas facile.

Cavitation : Une autre interprétation de la fermeture a été proposée par Machin [17] et Morishige *et al.* [13]. Elle fait intervenir un nouveau mécanisme : la cavitation. La cavitation consiste à faire germer une bulle de gaz dans le liquide sous-saturé. Pour cela, il faut que le système passe par dessus une barrière d'énergie correspondant à la nucléation de la bulle de gaz dans le pore. L'hystérésis disparaît lorsque la pression de cavitation est égale à la pression de transition à l'équilibre. Cette approche est radicalement différente de celles exposées ci-dessus. Elle fait intervenir les

10. Il est possible de considérer l'épaisseur de l'interface plutôt que la longueur de corrélation, néanmoins les deux grandeurs sont proportionnelles.

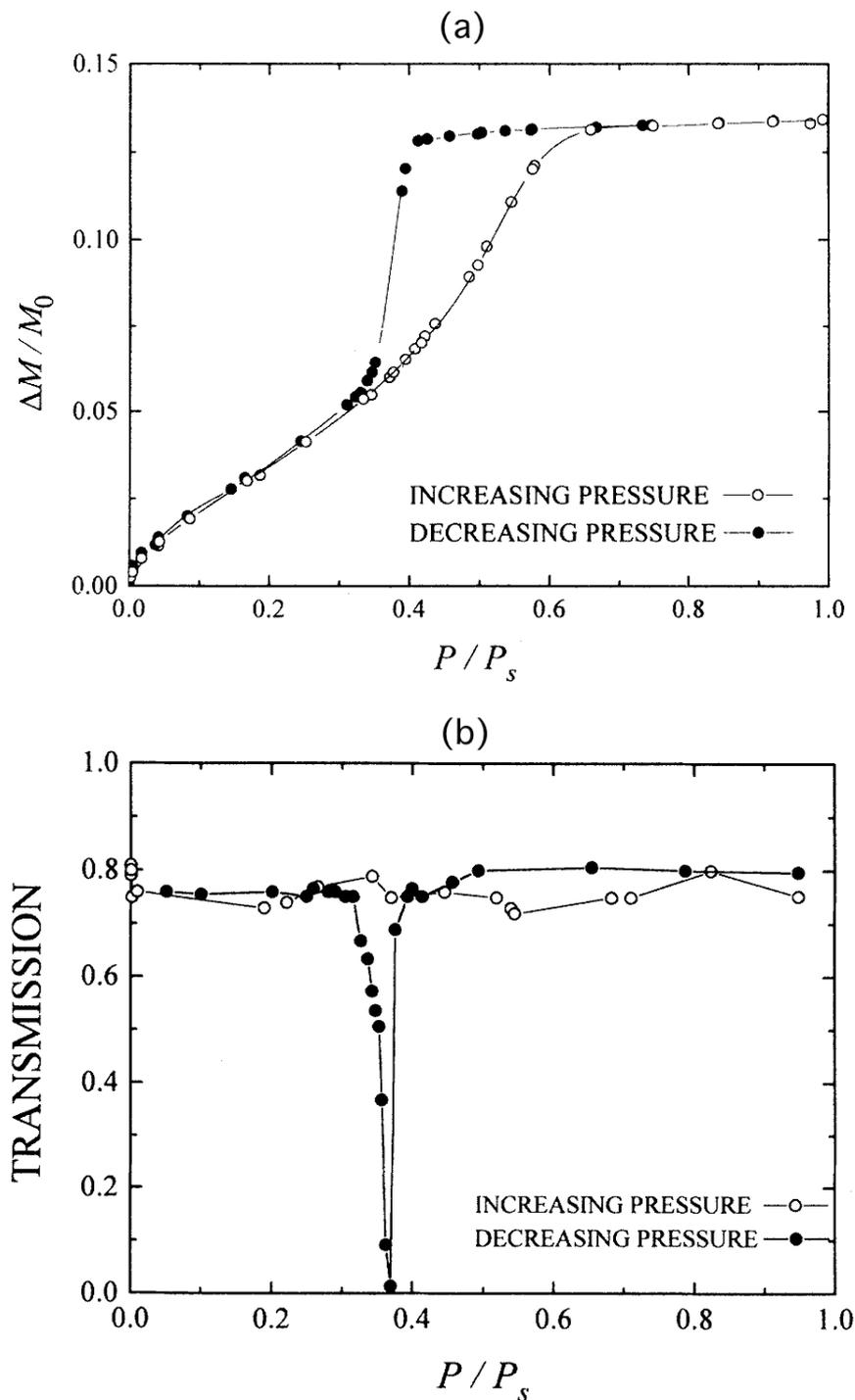


FIGURE 1.18 – *Expériences dans le Vycor réalisées par Page et al. [14]. (a) Isotherme de l'hexane dans le Vycor. (b) Mesure de la transmission de la lumière durant l'isotherme. La chute brutale de l'intensité transmise durant le palier de désorption traduit la présence de corrélations à longue distance dans le matériau et est interprétée comme une trace du blocage de pore.*

fluctuations thermiques et une évolution cinétique là où les approches précédentes sont purement classiques et où les barrières de potentiels sont infranchissables.

1.2.6.2 Modèle de cavitation

Principe : À la suite de leurs travaux dans les SBA-16, Morishige *et al.* ont été amenés à proposer la cavitation comme mécanisme pour expliquer leurs observations. Le scénario proposé est le suivant :

Condensation : La condensation est la courbe d'équilibre, contrairement à ce qui est proposé dans les modèles présentés précédemment. Pour justifier cette analyse, Morishige *et al.* comparent l'évolution en température des points caractéristiques de l'hystérésis (reproduite sur la figure 1.19) et observent que la condensation prolonge continûment le comportement au delà de la fermeture. Les isothermes dans cette gamme de températures, ne présentant plus d'hystérésis, sont supposées à l'équilibre et, par continuité, la branche de condensation de l'hystérésis est aussi supposée représenter l'équilibre.

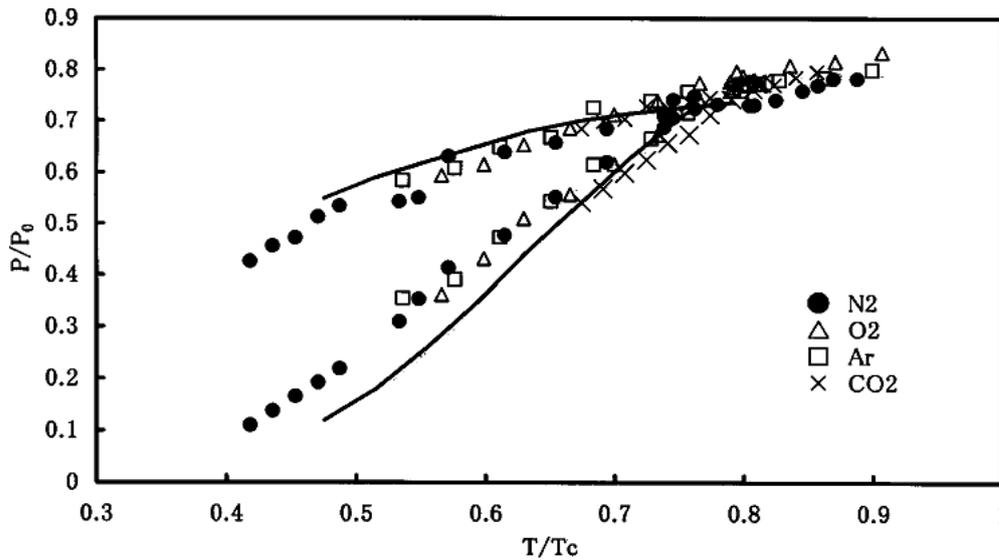


FIGURE 1.19 – **Cavitation selon Morishige et al.** Points caractéristiques des isothermes du diazote, dioxygène, argon et dioxyde de carbone dans un SBA-16 faites par Morishige et al. [13]. Le point caractéristique de la condensation (branche du haut) est déterminé au point de pente maximale et le point de l'évaporation (branche du bas) est déterminé au milieu du palier de désorption. Les isothermes brutes pour l'argon sont représentées sur la figure 1.17. La branche d'évaporation est en accord avec le modèle de cavitation (ligne continue).

Évaporation : L'évaporation suit deux mécanismes selon la température :

- Si la température est suffisamment haute, la cavitation dans les grosses cavités se produit à des décalages de pression plus faibles que la percolation au travers des cols. C’est donc ce mécanisme qui l’emporte ;
- Si la température est plus basse, le phénomène s’inverse et les cols se vident avant que la cavitation ne soit possible dans les grosses cavités.

La température de transition entre les deux régimes dépend de la taille des cols (qui détermine le blocage de pore) et de la hauteur de la barrière de potentiel de cavitation et du temps de mesure (qui déterminent le processus de cavitation).

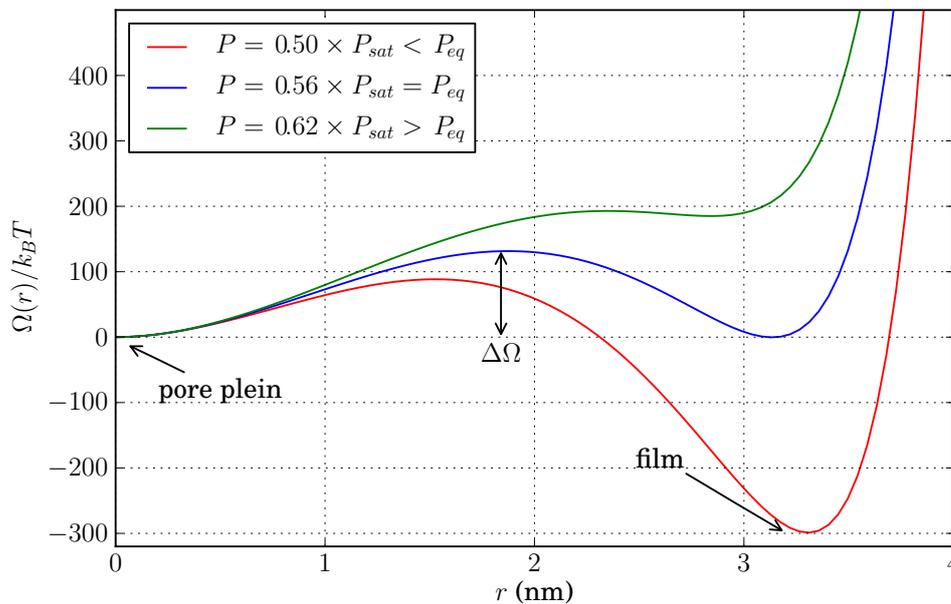


FIGURE 1.20 – **Profil du grand potentiel Ω .** Représentation de $\Omega(r)$ dans une cavité sphérique de rayon 4.6 nm dans l’azote pour une température de 75 K, d’après [13]. Ω possède deux états métastables, l’état de film et le pore plein. Pour $P = P_{eq}$ les deux états ont le même niveau d’énergie, pour $P > P_k$ le pore plein est l’état stable et pour $P < P_k$ le film est l’état stable. À $P = P_{eq}$, pour passer de l’état métastable à l’état stable le système doit franchir la barrière de potentiel $\Delta\Omega$.

Cavitation dans un pore sphérique : Pour étayer ce scénario, Morishige *et al.* s’appuient sur un modèle quantitatif qui prédit non seulement la pression de cavitation (qui peut être comparée à la pression de condensation et d’évaporation calculée par l’équation de Kelvin), mais aussi la température de fermeture de l’hy-

térésis. Pour cela, les auteurs utilisent une expression pour le grand potentiel Ω donnée par Celestini [18] qui permet de calculer l'énergie totale du fluide contenu dans une cavité sphérique. Ils peuvent alors calculer la barrière de potentiel que le système doit franchir pour faire nucléer une bulle au sein de la cavité initialement pleine de liquide. L'expression du potentiel est la suivante :

$$\Omega(r) = \Omega_0 + \frac{4\pi r^3}{3} k_B T (\rho_l - \rho_g) \ln \left(\frac{P}{P_{sat}} \right) + 4\pi\gamma r^2 + V(r) \quad (1.12)$$

où r est le rayon de la bulle et $V(r)$ le potentiel de la paroi. Le deuxième terme de l'équation traduit le gain d'énergie à former une bulle de rayon r et le troisième terme le coût de créer une interface entre les deux phases. L'expression de V doit rendre compte de l'attraction des parois et du confinement. Morishige *et al.* donnent l'expression $V(r) = 4\pi(\gamma_{gm} - \gamma_{lm} - \gamma)R^2 \exp((r - R)/\xi)$, où R est le diamètre de la cavité, γ_{gm} et γ_{lm} les tensions de surface gaz/matrice et liquide/matrice et ξ la longueur caractéristique de l'interaction fluide/paroi¹¹. La justification de cette expression¹² est donnée par Celestini [18].

Cette expression du grand potentiel permet de trouver les états stables aux différentes position de l'interface. La première se trouve à $r = 0$ et correspond au pore plein, la seconde se trouve proche de la paroi et correspond au film adsorbé. Suivant la valeur de la pression l'une représente l'état stable, l'autre l'état métastable. La pression où les deux états ont la même énergie est équivalente à la pression donnée par l'équation de Kelvin avec une interface sphérique, on la note P_{eq} . Pour $P < P_{eq}$ l'état stable est le film (pore vide) et pour $P > P_{eq}$ c'est le pore plein. La figure 1.20 reproduit différentes courbes de Ω dans une cavité sphérique de rayon 4.6 nm, d'après les travaux de Morishige *et al.* dans l'azote.

Fermeture de l'hystérésis : Le mécanisme proposé par Morishige *et al.* pour la condensation et l'évaporation est schématisé sur la figure 1.21. Dans l'état métastable, le système peut franchir la barrière de potentiel qui le sépare de l'état stable seulement si celle-ci est inférieure à une valeur $\Delta\Omega_{max}$, qui correspond à la barrière maximale franchissable par le système. Quand la pression change, la courbe de potentiel se déforme et la barrière s'abaisse, autorisant le système à transiter pour une certaine valeur de la pression (P_{cond} et P_{evap}). De manière générale on a $P_{evap} < P_{eq} < P_{cond}$, ce qui explique l'existence de l'hystérésis. Cependant, si la barrière à franchir à P_{eq} est inférieure à $\Delta\Omega_{max}$ la condensation et l'évaporation se dérouleront à cette pression. En d'autres termes l'isotherme est réversible.

11. La notation ξ vient du fait que Morishige *et al.* associent cette longueur à la longueur de corrélation du fluide et utilisent l'expression en loi de puissance pour déduire une valeur.

12. Il n'est pas tout à fait clair que cette expression rende bien compte du potentiel attractif du substrat.

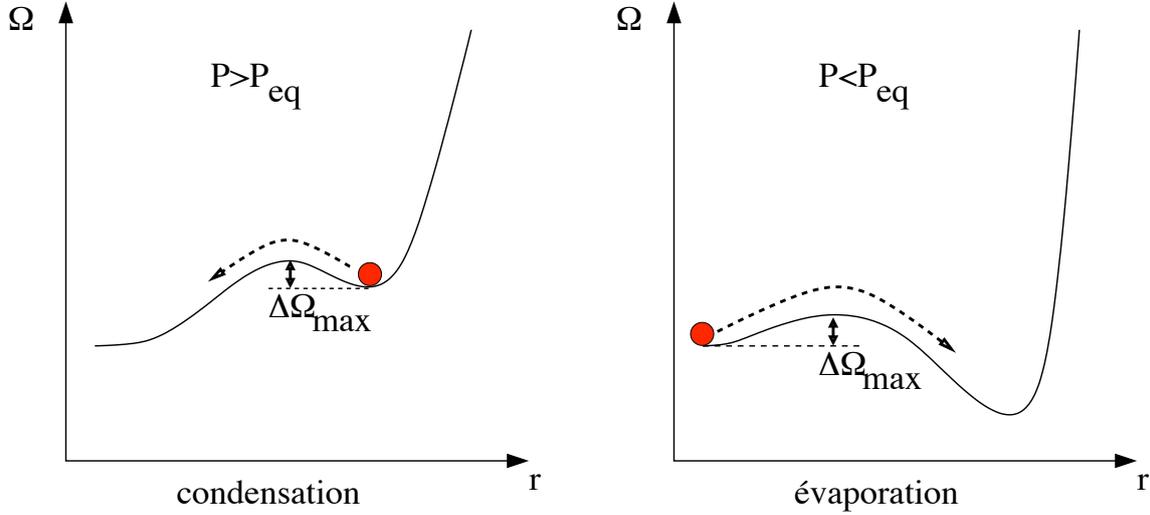


FIGURE 1.21 – **Mécanismes de condensation et d'évaporation.** À la condensation le pore se remplit depuis le régime de film quand la barrière de potentiel est suffisamment petite : $\Delta\Omega < \Delta\Omega_{max}$. Cela se produit quand $P > P_{eq}$. De même, à l'évaporation, le pore plein transite vers l'état de film quand $\Delta\Omega < \Delta\Omega_{max}$. Dans ce cas $P < P_{eq}$. L'isotherme est réversible quand $\Delta\Omega < \Delta\Omega_{max}$ à $P = P_{eq}$.

La fermeture de l'hystérésis intervient donc quand la barrière de potentiel pour la pression d'équilibre entre le film et le pore plein devient inférieure à $\Delta\Omega_{max}$.

1.2.6.3 Évaluation de la barrière de potentiel

La difficulté maintenant est d'estimer la valeur de Ω_{max} . De ce paramètre va dépendre la température à laquelle va se fermer l'hystérésis. Morishige *et al.* estiment la hauteur maximale que peut franchir le système en fixant le taux de nucléation Γ à un germe par seconde et prennent l'expression de Blander and Katz [19] pour Γ :

$$\Gamma = 3.73 \cdot 10^{-35} \left(\frac{\rho_l^2 \gamma}{M^3} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{\Delta\Omega}{k_B T} \right) \quad (1.13)$$

où M est la masse molaire. Ils déduisent une hauteur de barrière valant $36k_B T$.

Accord expérimental : La donnée de $\Delta\Omega_{max}$ permet de calculer la pression d'évaporation ainsi que la température de fermeture de l'hystérésis. La pression de condensation correspond à la pression telle que la courbe de grand potentiel présente une barrière d'énergie égale à $\Delta\Omega_{max}$ pour sortir de l'état métastable (pore plein). La

température de fermeture est celle qui donne une barrière d'énergie égale à $\Delta\Omega_{max}$ pour la courbe de grand potentiel à P_{eq} (égalité des énergies des deux états).

L'accord avec les données expérimentales est montré sur la figure 1.19 où sont représentées les mesures pour quatre fluides (diazote, dioxygène, argon et dioxyde de carbone) dans du SBA-16.

1.2.6.4 Expériences réalisées par Machin

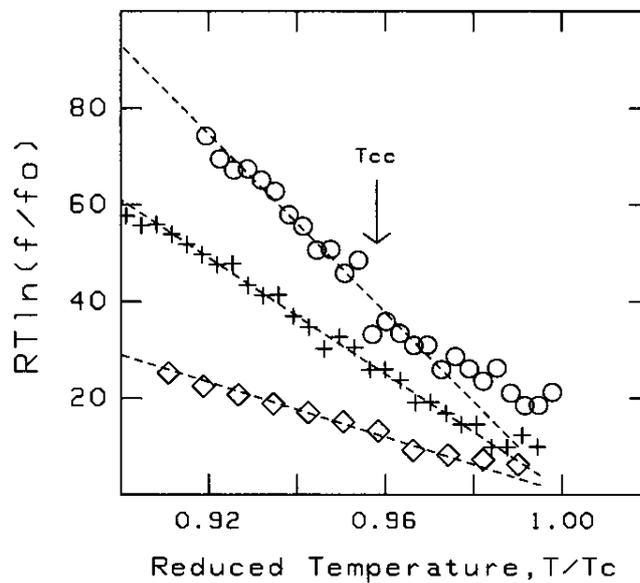


FIGURE 1.22 – **Évolution de la tension de surface.** Représentation de $RT\ln(f/f_0)$ contre la température réduite, où f est la fugacité égale à la pression pour un gaz parfait. Pour $T < T_{cc} = T_h$, f repère le coude de la désorption et pour $T > T_{cc}$, f repère le palier de pression. Le fait que $RT\ln(f/f_0)$ ne s'annule pas à T_{cc} mais à T_c est interprété par Machin comme une preuve que la tension de surface ne s'annule pas à T_{cc} . Cette conclusion s'appuie sur un raisonnement discutable.

Preuve contre le point critique confiné : Machin propose une interprétation similaire de ses résultats expérimentaux [17]. L'analyse de l'évolution en température d'un point caractéristique des isothermes (coude de la désorption puis palier de pression subsistant après la fermeture de l'hystérésis) ne présente pas de changement de comportement à la température de fermeture de l'hystérésis T_{cc} , comme le montre la figure 1.22. Dans le cadre de l'équation de Kelvin (*cf.* paragraphe 1.2.3.3), Machin interprète ce résultat comme la preuve que la tension de surface ne s'annule pas à T_{cc} mais bien à T_c .

Cependant le raisonnement que tient Machin semble entaché d'une erreur, puisque l'équation de Kelvin qu'il utilise ne tient pas compte du potentiel attractif dû au substrat. En effet, il écrit :

$$R_{gp}T \ln \left(\frac{f}{f_0} \right) = -\frac{2\gamma}{r(\rho_l - \rho_g)} \quad (1.14)$$

où r est le rayon de l'interface et f la fugacité, qui dans le cas du gaz parfait est équivalent à la pression. Or l'équation de Kelvin effective pour une interface sphérique avec les approximations gaz parfait, liquide incompressible et $P_{sat} - P_g \ll \gamma/r$ s'écrit :

$$R_{gp}T \ln \left(\frac{f}{f_0} \right) = -\frac{2\gamma}{r\rho_l} - U(R - r)$$

où R est le diamètre du pore. Or, si la tension de surface s'annule à T_c , le terme de potentiel U reste non nul quelle que soit la température. Le potentiel chimique du point caractéristique de la condensation capillaire n'a donc pas plus de raison de s'annuler à T_c qu'à T_{cc} , sauf si, pour les fluides étudiés, le terme de potentiel est négligeable devant celui de tension de surface dans l'équation de Kelvin, ce qui mériterait alors d'être précisé.

Cavitation à la fermeture de l'hystérésis : Machin propose alors pour expliquer la fermeture de l'hystérésis de comparer la pression d'évaporation par cavitation dans les pores à une certaine température à celle d'évaporation à l'équilibre dans les cols entre pores. La pression de cavitation est calculée grâce à l'équation donnée par Fischer [20] :

$$\Delta_{hn} = P_{sat} - P_{cav} = \left[\frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T \ln(k_B T n s / h)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

où n est le nombre de molécules dans le pore, s la durée de l'expérience et h la constante de Planck.

Lorsque l'évaporation démarre dans les cols, la pression du liquide P_l est liée la pression du gaz à l'extérieur (ou sa fugacité) par

$$\Delta P_l = P_g - P_l = R_{gp}T(\rho_l - \rho_g) \ln \left(\frac{f}{f_0} \right)$$

Ceci revient à calculer le décalage de pression à l'interface grâce à l'équation de Laplace pour une courbure sphérique correspondant au rayon extrait de l'équation 1.14.

Si on suppose que l'approximation proposée par Saam et Cole $P_{sat} - P_g \ll 2\gamma/r$ est justifiée¹³, on a $\Delta P_l \simeq P_{sat} - P_l$, ce que suppose implicitement Machin. Dans ce cas, la cavitation a lieu avant l'évaporation pour $\Delta P_l > \Delta P_{hn}$.

L'évolution en température du rapport $\Delta P_{hn}/\Delta P_l$ est représentée sur la figure 1.23. À basse température ($T < T_h = T_{cc}$), le rapport est plus grand que 1, ce qui signifie que l'évaporation dans les pores est le mécanisme prévalant à la désorption lorsqu'il y a hystérésis. À haute température ($T > T_h$) le rapport est plus petit que 1, la cavitation est donc le mécanisme dominant et l'isotherme est réversible. Machin interprète cette évolution comme la preuve que la fermeture de l'hystérésis est effectivement causée par l'apparition de la cavitation¹⁴.

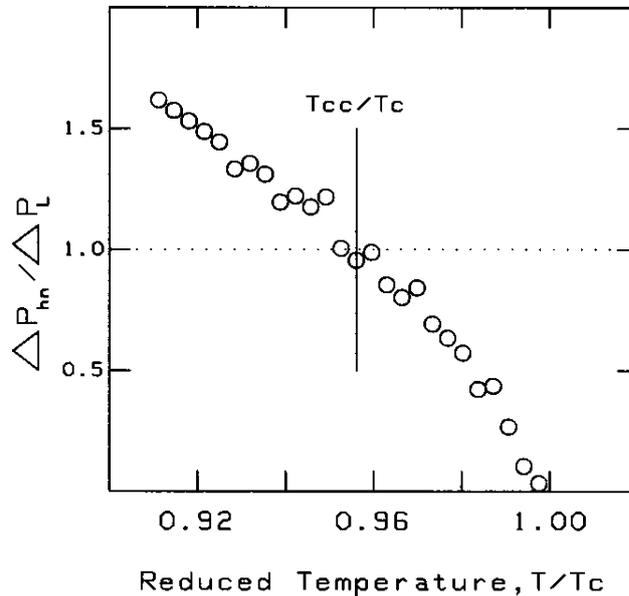


FIGURE 1.23 – **Cavitation selon Machin.** Évolution en température du rapport de la pression de cavitation ($\Delta P_{hn} = P_{cav} - P_{sat}$) à la pression de l'instabilité de l'équation de Kelvin ($\Delta P_l = P_g - P_l$). Le rapport vaut 1 à la fermeture de l'hystérésis ($T_{cc} = T_h$). Quand le rapport est plus grand que 1 l'isotherme est réversible (la cavitation l'emporte) et inversement quand il est plus petit que 1.

À la différence de Morishige *et al.*, la cavitation n'intervient qu'au point de fermeture de l'hystérésis, la branche de désorption du cycle ayant un comportement prédit par l'équation de Kelvin.

13. Mais nous avons vu que près de T_c (cas des mesures de Machin) elle devenait fausse (*cf.* figure 1.10 page 19).

14. Cette approche serait équivalente à celle de Morishige, si la pression de cavitation de ce dernier était donnée par l'expression en l'absence de milieu poreux, i.e. par la formule de Fisher.

1.3 Désordre et transition hors d'équilibre

Dans les deux approches précédentes, les nouveaux ingrédients par rapport au fluide seul sont le potentiel attractif et la présence d'une interface liquide-gaz courbée à l'échelle nanométrique. Cette description reste classique, et nous n'avons pas eu recours à des outils statistiques. Ceux-ci s'avèrent pourtant extrêmement puissants et le développement de modèle pour expliquer le ferromagnétisme en présence d'impuretés semble tout indiqué pour le traitement de notre problème. C'est ce que proposent Brochard et de Gennes dans deux articles [21, 22] consacrés aux mélanges binaires proches du point critique en présence d'un gel. Il y est suggéré qu'un tel système puisse être une réalisation expérimentale du modèle d'Ising en champ aléatoire (RFIM). La transition liquide-gaz appartenant aussi à la classe d'universalité d'Ising, il est naturel de voir si le RFIM peut rendre compte des phénomènes observés dans les milieux poreux désordonnés.

Dans une telle approche, le concept physique important n'est plus le *confinement* mais le *désordre*. Elle est tout à fait adaptée à une comparaison aux mesures expérimentales dans les aérogels de silice, mais semble plus controversée pour les matériaux poreux classiques, tel que le Vycor, où le confinement est souvent interprété comme l'effet dominant. Pour cette raison, nous ferons par la suite référence uniquement aux aérogels.

1.3.1 Modèle d'Ising en champ aléatoire

Le modèle d'Ising en champ aléatoire ou RFIM (pour Random Field Ising Model) est un raffinement du modèle d'Ising simple pour tenir compte de la présence d'impuretés dans le système. Si l'on prend la représentation classique ferromagnétique, on imagine un ensemble de spins couplés par interactions ferromagnétiques comme pour le modèle d'Ising simple. On y rajoute pour chaque site un champ aléatoire modélisant l'influence des impuretés magnétiques placées aléatoirement dans le système. L'énergie totale du système est modifiée par rapport à l'équation 1.3 :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j + \sum_i h_i S_i \quad (1.15)$$

où h_i représente le champ sur le site i . La distribution des champs aléatoires sur les sites est à définir, mais il est habituel en magnétisme de prendre

$$\overline{h_i} = 0 \quad \text{et} \quad \overline{h_i h_j} = R^2 \delta_{ij} \quad (1.16)$$

La valeur R caractérise l'intensité du champ aléatoire. On peut remarquer que la partie de gauche de l'équation 1.16 est pertinente dans le cas d'impuretés magnétiques dont le spin est distribué aléatoirement. Par contre, dans le cas qui nous concerne,

la silice stabilise toujours la phase liquide, ce qui correspond à une distribution non centrée sur 0.

Sans rentrer dans les détails du RFIM, qui sont très bien développés dans la thèse de François Detcheverry [23], nous allons donner quelques résultats qui sont intéressants pour nos travaux.

1.3.1.1 RFIM à l'équilibre

Le diagramme de phase du RFIM à l'équilibre en dimension $d > 2$ présente deux phases : l'une ordonnée (ferromagnétique) l'autre désordonnée (paramagnétique). Même près de la transition ferromagnétique-paramagnétique, les fluctuations thermiques restent dominées par les fluctuations du champ aléatoire, le système est de type *désordre fort*. Une représentation du plan $T - R$ est donnée sur la figure 1.24.

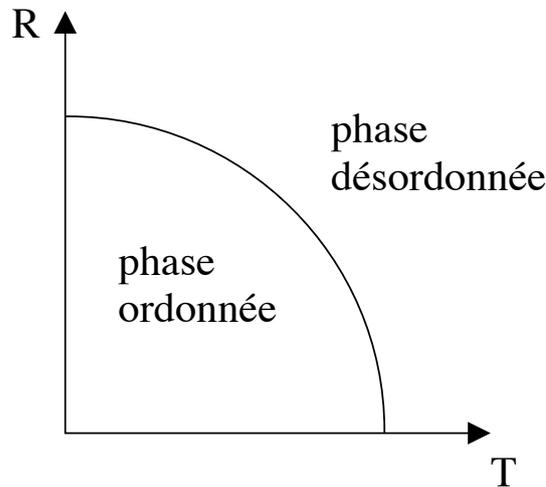


FIGURE 1.24 – **RFIM**. Diagramme de phase d'équilibre du RFIM, avec T la température et R l'amplitude du désordre.

1.3.1.2 Dynamique hors d'équilibre à $T = 0$

Même si le RFIM présente une vraie transition de phase à l'équilibre, celle-ci n'est jamais atteinte en pratique. Le comportement hors d'équilibre du RFIM domine la physique. Pour voir comment se comporte le système lorsque le champ extérieur varie à température nulle, il faut se fixer une dynamique qui gère le retournement des spins. Deux dynamiques différentes ont été proposées :

- La première par Sethna *et al.* (par exemple [24]) dans laquelle n'importe quel spin peut se retourner lorsque cela est énergiquement favorable, c'est à dire quand le champ local (somme du champ extérieur, du champ de désordre, et

- du champ d'échange) a une direction opposée à celle du spin. Avec cette dynamique, on peut avoir de la nucléation au sein même d'une phase homogène ;
- La deuxième est proposée par Robbins *et al.* (par exemple [25]), dans laquelle un spin ne peut se retourner que s'il est en contact avec des spins opposés. Cette dynamique met l'accent sur la propagation d'une interface.

Dans les deux cas, les variations du champ extérieur sont supposées infiniment plus lentes que le temps de retournement d'un spin. Partant d'un état du système à un certain champ, on augmente le champ à une nouvelle valeur très proche. La condition pour qu'un spin se retourne est l'abaissement de l'énergie du système. Ce retournement peut ensuite induire le retournement d'autres spins alentour, créant ainsi un mécanisme d'*avalanches*, jusqu'à trouver un état où plus aucun spin ne peut se retourner. Ce mécanisme correspond au passage irréversible d'un état métastable à un autre.

1.3.1.3 Transition d'avalanche

La figure 1.25 montre que le modèle de Sethna prédit une hystérésis des courbes d'aimantation entre les variations croissante et décroissante du champ extérieur à température fixe¹⁵. La forme de la boucle dépend de l'intensité du désordre (du rapport R/J). Pour un désordre fort ($R > R_c$), l'aimantation varie continûment avec le champ, tandis que si le désordre est faible ($R < R_c$), l'aimantation présente une discontinuité. Sethna relie ce comportement à la divergence de la taille des *avalanches* à R_c . Le désordre critique R_c sépare le régime d'avalanches microscopiques du régime d'avalanches macroscopiques. Quand le désordre est fort, l'effet d'un spin sur ses voisins est faible, l'effet d'avalanche reste confiné et les avalanches sont microscopiques. Lorsque le désordre est faible, le retournement d'un spin entraîne ses voisins, qui, à leur tour font se propager le retournement, l'avalanche devient macroscopique.

1.3.2 Application à l'hélium dans les aérogels

L'idée de transposer la méthode du RFIM aux liquides dans les milieux désordonnés est naturelle. Néanmoins il est nécessaire de faire quelques adaptations pour la modélisation du fluide (gaz sur réseau) et pour la modélisation du milieu désordonné. Dans la suite, nous faisons référence aux travaux menés par l'équipe de E. Kierlik, G. Tarjus et M. L. Rosinberg à l'Université Pierre et Marie Curie à Paris (UPMC). Une description beaucoup plus détaillée est faite dans la thèse de F. Detcheverry [23].

15. Pour faire une analogie avec les isothermes d'adsorption, l'aimantation (le paramètre d'ordre) joue le rôle de la densité, le champ extérieur celui du potentiel chimique.

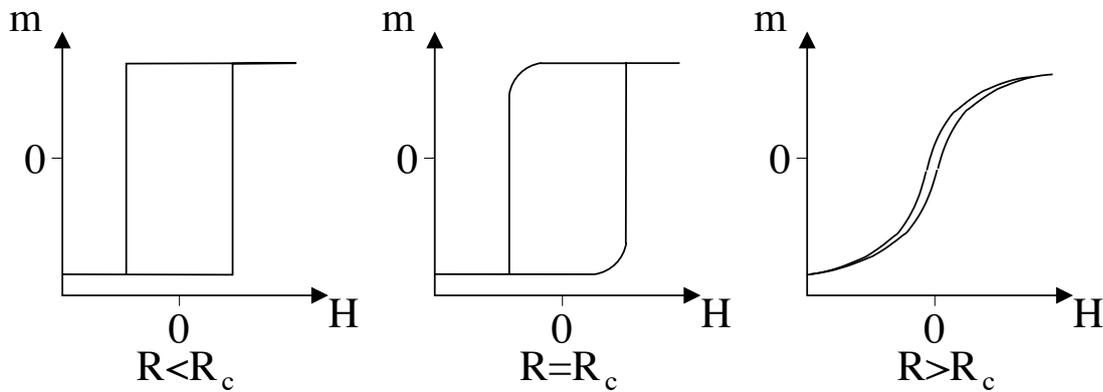


FIGURE 1.25 – **Boucle d’hystérésis pour le RFIM hors d’équilibre à température nulle.** L’hystérésis change de forme pour une valeur R_c du désordre. Pour des valeurs faibles du désordre ($R < R_c$) les avalanches sont macroscopiques et la boucle d’hystérésis est rectangulaire, pour des valeurs fortes du désordre ($R > R_c$) les avalanches sont microscopiques et la boucle d’hystérésis est inclinée.

1.3.2.1 Gaz sur réseau et aérogels modélisés

Pour réaliser des simulations numériques sur des fluides, il est courant d’utiliser un modèle discret, appelé *gaz sur réseau*, en lieu et place d’un modèle continu beaucoup trop gourmand en temps de calcul et en ressource informatique. Dans une telle approche, le fluide est réduit à un réseau de points où il peut y avoir soit du liquide (valeur +1), soit du gaz (valeur 0). Le pas du réseau doit être suffisamment petit pour que le caractère microscopique de la simulation soit pertinent, mais pas trop non plus pour que la discrétisation ait un sens. Les propriétés microscopiques sont en fait *étendues* à la taille du réseau (*coarse-graining*).

Le solide désordonné peut être modélisé de différentes manières. La plus simple est d’avoir un *solide aléatoire*. Ceci consiste à occuper un certain nombre de sites du réseau choisis aléatoirement pour être du solide, c’est-à-dire que ces sites ne pourront pas être occupés par du fluide et auront une interaction différente avec les sites voisins libres (pour tenir compte des interactions fluide/solide). Cependant, un solide aléatoire dilué n’a aucune chance d’avoir une existence physique, puisqu’un minimum d’arrangement microscopique est nécessaire pour que le solide ait une cohésion macroscopique. La géométrie microscopique a toutes les chances d’être à l’origine de certains comportements du fluide confiné. Dans cette optique, il est possible et même souhaitable de synthétiser numériquement des solides ayant une structure proche de celle des milieux poreux existants. Sur la figure 1.26 sont représentées deux modélisations numériques pour des verres poreux différents : le Vycor et l’aérogel.

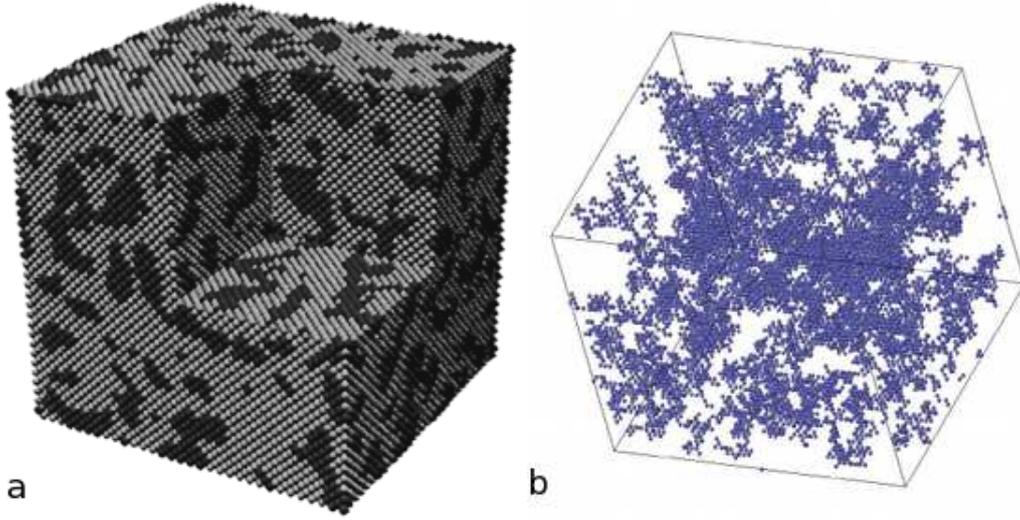


FIGURE 1.26 – **Matériaux poreux numériques.** **a** - Vycor. Les parties sombres représentent les pores (taille de l'échantillon environ 200nm) [26]. **b** - Aérojel basique de 94% obtenu par DLCA ($L=50$ sites). Les points bleus représentent les sites occupés par la silice [23].

La synthèse numérique des aérogels mime la synthèse chimique (*cf.* paragraphe 3.2 page 81). Le processus pour les aérogels numériques *basiques*, appelé algorithme d'agrégation d'amas (clusters) limitée par diffusion (DLCA), consiste à faire diffuser des particules dans un volume et à créer des liaisons définitives entre particules ou groupes de particules au premier contact. On réalise ainsi des structures ayant un facteur de structure comparable aux aérogels basiques [27].

La combinaison du gaz sur réseau et des aérogels numériques a permis à l'équipe de l'UPMC de réaliser des simulations d'isothermes. Les propriétés physiques du système sont traduites dans l'énergie totale dont l'expression est la suivante :

$$\mathcal{H} = -w_{ff} \sum_{\langle ij \rangle} \tau_i \tau_j \eta_i \eta_j - w_{sf} \sum_{\langle ij \rangle} [\tau_i \eta_i (1 - \eta_j) + \tau_j \eta_j (1 - \eta_i)] - \mu \sum_i \tau_i \eta_i \quad (1.17)$$

où $i = 1 \dots N$ est l'indice du site, w caractérise l'interaction fluide-fluide (*ff*) ou solide-fluide (*sf*), τ_i donne l'occupation en fluide du site i ($\tau_i = 1$ si le site est liquide, 0 s'il est gazeux) et η_i l'occupation en solide du site i ($\eta_i = 1$ si le site est libre, 0 s'il y a du solide). Le premier terme est l'équivalent du terme $-J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j$ du modèle d'Ising, le deuxième terme est l'équivalent du terme $\sum_i h_i S_i$ du RFIM et le troisième terme est l'équivalent du terme de champ extérieur $-H \sum_i S_i$ du modèle d'Ising (H est la valeur du champ magnétique extérieur).

La grandeur pertinente qui va être utilisée dans les calculs est le grand potentiel Ω . Il est obtenu à partir de l'équation 1.17, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité avec l'approximation de champ moyen. Le système est alors complètement décrit par la donnée de $\Omega[\{\rho_i\}]$, où $\rho_i = \langle \tau_i \eta_i \rangle$ est la moyenne thermique de la densité de fluide au site i . Le grand potentiel décrit une hypersurface que l'on peut se représenter comme étant le paysage énergétique dans lequel se trouve le système. Chaque changement du potentiel chimique, le paramètre de contrôle extérieur, implique une modification du paysage énergétique.

1.3.2.2 Processus d'avalanche

Techniquement, on ne calcule pas le potentiel pour toutes les configurations, mais on cherche les minima. Pour cela, on résout une équation auto-consistante dont les inconnues sont les variables en chaque site. Pour un μ donné, cette équation est résolue de façon itérative. On trouve alors une configuration qui minimise l'énergie, qui dépend de la configuration initiale choisie. Pour décrire une boucle d'hystérésis, on part d'une situation tout vide à μ faible, puis on itère pour trouver la solution à ce μ donné. Ensuite, on augmente légèrement le potentiel chimique, et on itère à nouveau, à partir de la configuration précédente. Puis, à partir de la nouvelle configuration, on incrémente encore le potentiel chimique, et ainsi de suite, jusqu'à trouver comme solution l'état plein. On a ainsi fabriqué une courbe de minima locaux, dont on intuite qu'elle correspond à la courbe d'adsorption. On répète ensuite la même procédure en décroissant le potentiel chimique pour décrire la courbe de désorption. On constate alors qu'on retrouve le processus d'avalanches discuté dans le paragraphe sur le RFIM 1.3.1.3. L'image physique associée à l'évolution constatée est la suivante :

1. Dans l'état initial, les sites sont tous gazeux ou tous liquides. Le grand potentiel est alors décrit par une fonction simple avec un seul minimum dans lequel se trouve le système. On est à l'équilibre ;
2. Si maintenant on fait varier le potentiel chimique, le paysage énergétique tend à se complexifier et pour une certaine gamme de potentiels chimiques, il présente un grand nombre de minima, correspondant à autant d'états métastables. Le minimum dans lequel se trouve le système dépend de l'histoire et il n'y a pas *a priori* de raisons pour que le système soit dans l'état d'équilibre. La physique qui se déroule est donc clairement hors d'équilibre. Dans cette approche, aucune activation thermique n'est prise en compte, le système reste donc piégé dans un état métastable tant que celui-ci existe. Cependant, avec les variations du potentiel chimique, le paysage continue à évoluer et les minima disparaissent et apparaissent. Deux évolutions sont alors possibles pour le système :

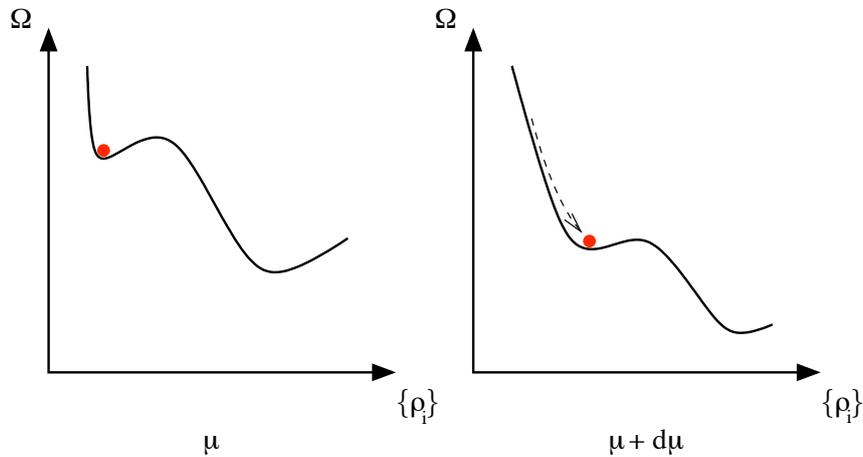


FIGURE 1.27 – **Évolution réversible.** Schéma de l'évolution du système sous une variation $d\mu$ du potentiel chimique. Dans ce cas le système reste dans le même état métastable.

- (a) Le minimum dans lequel se trouve le système bouge dans le paysage énergétique. Dans ce cas la densité moyenne va évoluer de manière continue et réversible. C'est ce que montre la figure 1.27. Le système évolue continûment et réversiblement dans un état métastable ;
- (b) Le minimum dans lequel se trouve le système disparaît. Dans ce cas, le système va transiter vers un état métastable voisin, de façon discontinue et irréversible¹⁶. C'est l'avalanche. Il semble clair que s'il l'on *joue à l'envers* le film de la figure 1.28, le système ne peut pas, en l'absence d'activation thermique, regagner l'état métastable du début.

L'irréversibilité naît des avalanches et l'hystérésis aussi. En effet, si le système évolue par avalanches d'un état μ_1 à un état μ_2 , le retour ne se fera pas par le même chemin, la densité moyenne ne sera donc pas la même entre le départ de μ_1 et le retour à μ_1 .

1.3.2.3 Prédications

Les résultats obtenus par l'équipe de l'UPMC sont en très bon accord avec les observations dans les aérogels. Leur méthode permet à la fois de prédire des isothermes, l'évolution de leur forme avec la température et la porosité¹⁷, mais aussi d'observer

16. Dans l'approche numérique décrite ci-dessus, on suppose que c'est bien ce nouvel état que la procédure d'itération engendre

17. La porosité est la variable quantifiant le désordre. Plus le matériau est poreux plus le désordre est faible.

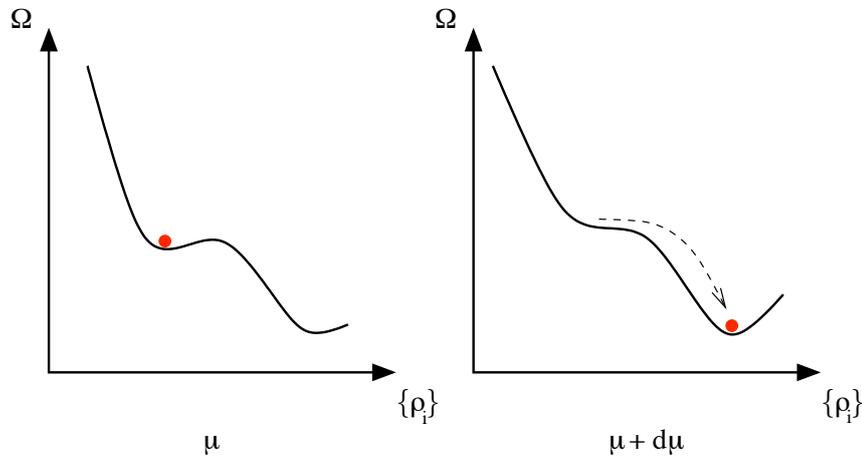


FIGURE 1.28 – **Évolution irréversible**. Schéma de l'évolution du système sous une variation $d\mu$ du potentiel chimique. Dans ce cas le système évolue d'un état métastable à un autre. L'évolution inverse ne permet pas de retrouver l'état initial.

numériquement le comportement microscopique lors de la transition liquide-gaz. Les prédictions obtenues en fonction des différents paramètres ajustables sont montrées sur la figure 1.29.

Effet de la porosité : Pour une même température, relativement loin de la température critique ($T^* = 0.45$), la porosité, donc le désordre, a un effet très important. En effet on remarque sur la deuxième ligne de la figure 1.29 que l'hystérésis passe d'une forme rectangulaire à grande porosité (faible désordre) à une forme triangulaire à porosité intermédiaire, puis à une forme réversible pour les faibles porosités (fort désordre). La forme rectangulaire à haute porosité implique un changement de densité discontinue pour une valeur donnée du potentiel chimique, de la même manière que pour la transition liquide-gaz du fluide seul. Si l'on se rappelle l'évolution prédite par Sethna [24] dans le cadre du RFIM, on peut conclure que le système présente un désordre critique R_c , correspondant à une porosité critique ϕ_c entre 95% et 87%, qui sépare une condensation par avalanches macroscopiques (porosités élevées) et une condensation par avalanches microscopiques (porosités faibles). Il est intéressant de noter que les isothermes pour les porosités $\phi = 75\%$ et 87% ressemblent beaucoup à celle obtenues dans le Vycor. On peut penser que la limite fort désordre rejoint le confinement dans des pores interconnectés.

Effet de la température : Si, maintenant, on analyse l'effet d'un accroissement de la température sur un échantillon de grande porosité (95%) présentant une forme rectangulaire à basse température, on observe une évolution similaire

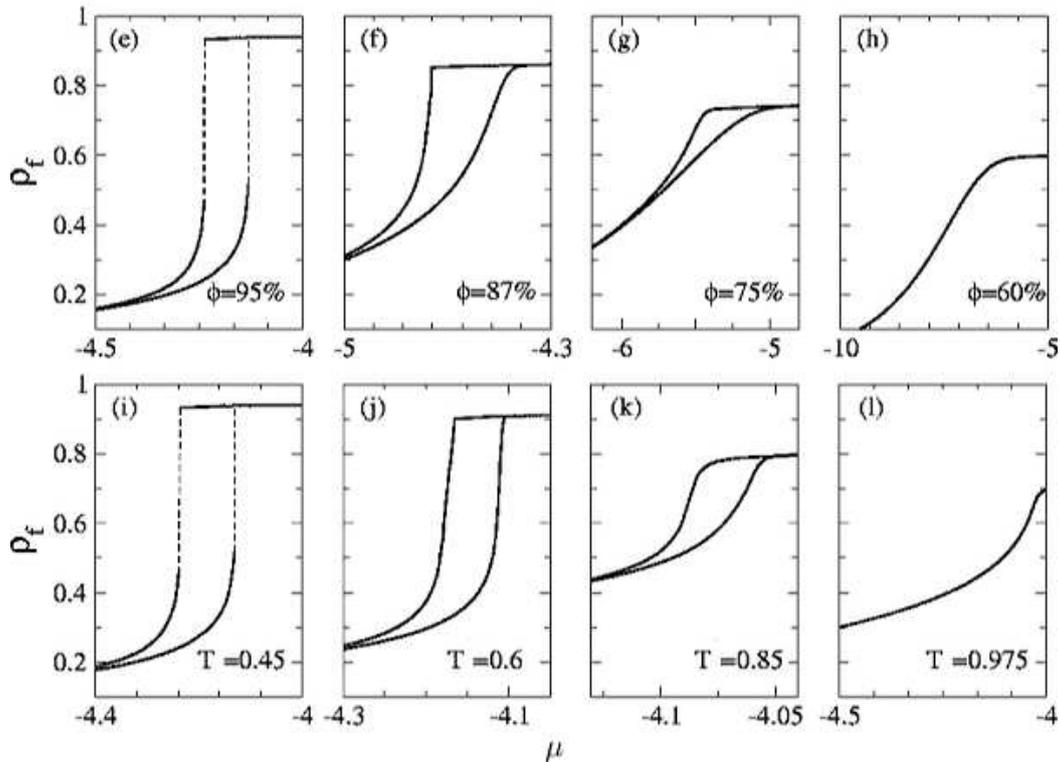


FIGURE 1.29 – **Isothermes numériques.** Évolution des isothermes calculés en fonction des différents paramètres ajustables que sont la porosité (ϕ) et la température (normalisée à T_c). Le solide étudié est un aérogel obtenu par DLCA. Les paramètres sont : $y = 2$ et $T = 0.45T_c$ pour la première ligne, $y = 2$ et $\phi = 95\%$ pour la deuxième ligne. D'après [28].

à une diminution de la porosité. Tout comme les faibles porosités, les hautes températures tuent l'hystérésis, et ce en-dessous de la température critique de l'hélium pur. Il existe une température $T_{ch} < T_c$ où l'hystérésis se ferme, mais qui, selon les auteurs, n'est associée à aucun comportement critique. Une autre température intéressante, T^* , ressort de l'analyse : celle au-dessus de laquelle le cycle n'est plus rectangulaire avec des bords verticaux. T^* marque la transition entre un régime d'avalanches macroscopiques et un régime d'avalanches microscopiques.

Une étude numérique directe de la taille des avalanches [23] montre que T^* dépend de la porosité, ce qui définit une ligne dans le plan (T, ϕ) séparant avalanches macroscopiques et microscopiques (figure 1.30). Cette ligne est la marque de la transition de phase induite par le désordre.

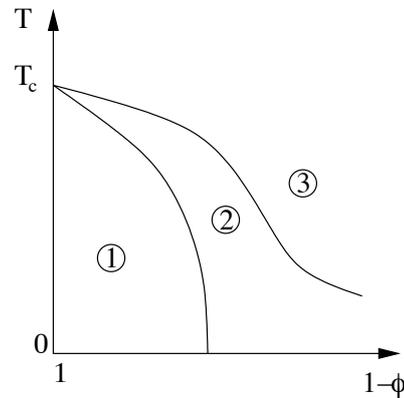


FIGURE 1.30 – **Diagramme de phase de la transition induite par le désordre.** Dans la partie 1, il y a hystérésis avec une transition discontinue (avalanches macroscopiques), dans la partie 2 il y a toujours hystérésis mais la transition est continue (avalanches microscopiques). Dans la partie 3, il n’y a plus d’hystérésis et l’isotherme est réversible [23].

Dans la suite de cette thèse, nous emploierons l’acronyme TID pour faire référence à la transition de phase induite par le désordre et au modèle qui la prédit.

1.3.3 L’hélium et les matériaux poreux

1.3.3.1 Pourquoi utiliser l’hélium ?

L’hélium 4 est un fluide modèle. De par son inertie chimique et sa petite taille atomique, il est un candidat idéal pour les expériences d’adsorption. Son point critique se trouvant à 5.19 K, son utilisation impose de travailler à basse température. Malgré cette forte contrainte, son utilisation est presque obligatoire pour l’étude des aérogels de silice. Lors des expériences de condensation, la présence d’interfaces entre liquide et gaz induisent des forces capillaires qui s’exercent sur le squelette et le déforment. Or, la structure extrêmement légère des aérogels ne leur donne pas une résistance à la déformation suffisante pour la plupart des fluides. Les travaux de Reichenauer [29] avec l’azote montrent une déformation importante due aux forces capillaires. L’hélium est une exception, car sa tension de surface très faible¹⁸ induit des déformations suffisamment faibles pour être négligées. On peut voir par exemple les travaux de T. Herman sur le sujet [30].

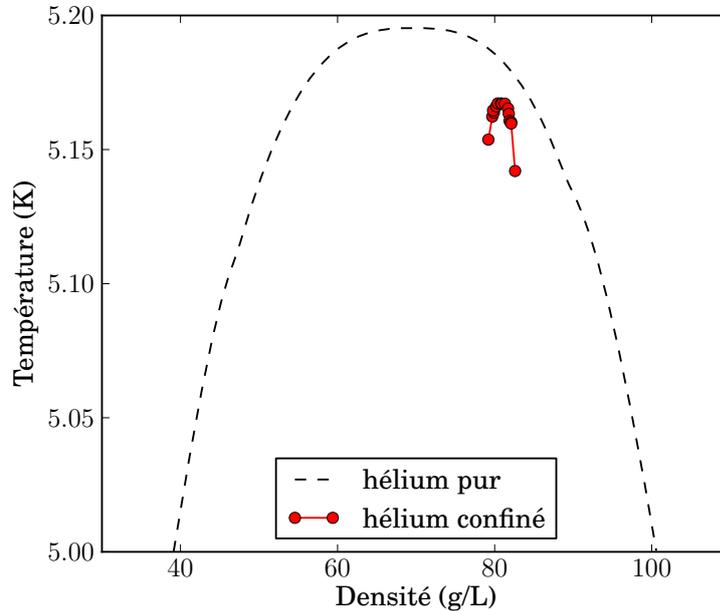


FIGURE 1.31 – **Diagramme de phase.** Courbe de coexistence liquide-gaz de l'hélium seul et dans un aérogel de porosité 95 % mesurée par Wong et Chan [31]. La courbe pour l'hélium confiné est beaucoup plus étroite que pour l'hélium seul. Les coordonnées du point critique sont modifiées : $T_c^{confinée} = 5.167$ K et $\rho_c^{confinée} = 80.8$ g/L.

1.3.3.2 Groupe de M. Chan

Les premières mesures réalisées avec de l'hélium 4 comme fluide et des aérogels de silice comme matériaux poreux ont été faites par M. Chan et A. Wong à l'université de Pennsylvania State en 1990 [31]. Les résultats obtenus étaient remarquables, puisque une nouvelle transition de phase liquide-gaz était mise en évidence, avec une courbe de coexistence extrêmement étroite.

La méthode utilisée pour sonder l'hélium était basée sur des mesures de chaleur spécifique. Pour une densité fixée du fluide dans l'échantillon, la chaleur spécifique est mesurée en fonction de la température. Une transition de phase se traduit par l'apparition d'un pic. Les mesures de Wong et Chan montrent un pic pour des températures systématiquement plus basses que la température de transition de l'hélium pur, qui n'est donc pas associé à la transition liquide-gaz de l'hélium hors du matériau. Les auteurs concluent à la présence d'une transition propre à l'hélium confiné

18. $\gamma \sim 1 \cdot 10^{-4}$ N/m à 4 K, soit 700 fois moins que l'eau à 293 K.

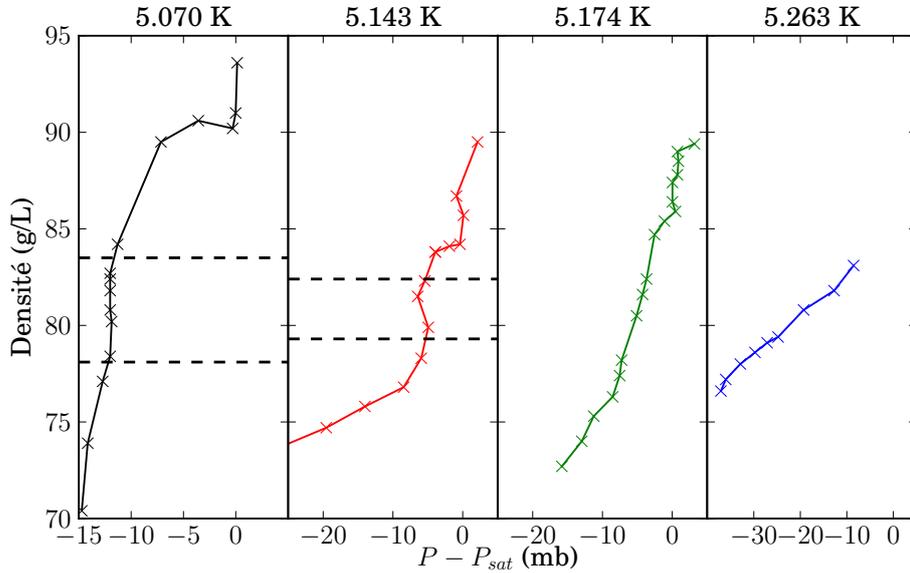


FIGURE 1.32 – **Isothermes**. Isothermes réalisées par Wong et al. dans un aérogel de porosité 95 %. Les ligne en pointillés correspondent à la courbe de coexistence. Dans ces gammes de densités, les auteurs identifient un palier de pression. Points expérimentaux extraits de [31].

possédant des caractéristiques différentes de la transition liquide-gaz classique. Tout d'abord, le point critique se trouve à plus basse température et à plus haute densité : $T_c^{confinée} = 5.167$ K et $\rho_c^{confinée} = 80.8$ g/L. Ensuite la courbe de coexistence, comparée à celle de l'hélium pur sur la figure 1.31, est très étroite et entièrement contenue dans celle de l'hélium seul. L'exposant critique β déduit de ces mesures vaut $\beta_{aero} = 0.28 \pm 0.05$, ce qui est relativement proche de celui de l'hélium $\beta_{He} = 0.355$.

Pour compléter les mesures de chaleur spécifique, les auteurs ont réalisé des isothermes d'adsorption pour quatre températures comprises entre 5.07 et 5.263 K. Elles sont reproduites sur la figure ???. L'existence d'une coexistence liquide-gaz est associée à la présence d'un palier de pression dans les mêmes gammes de pressions et de densités. Au delà de $T_c^{confiné}$ les isothermes ne présentent plus de palier de pression.

Les auteurs concluent de leur étude qu'il existe une "véritable" transition de phase de l'hélium confiné dans les aérogels, l'effet du désordre étant de modifier fortement le diagramme de coexistence. Dans ce travail, il n'est fait aucune mention de la présence d'hystérésis. Néanmoins, la même équipe a reporté ultérieurement la présence d'hystérésis dans des isothermes réalisées dans deux aérogels de porosité 87 et 98 % [32]. Les courbes sont reproduites sur la figure 1.32. Il s'agit de mesures

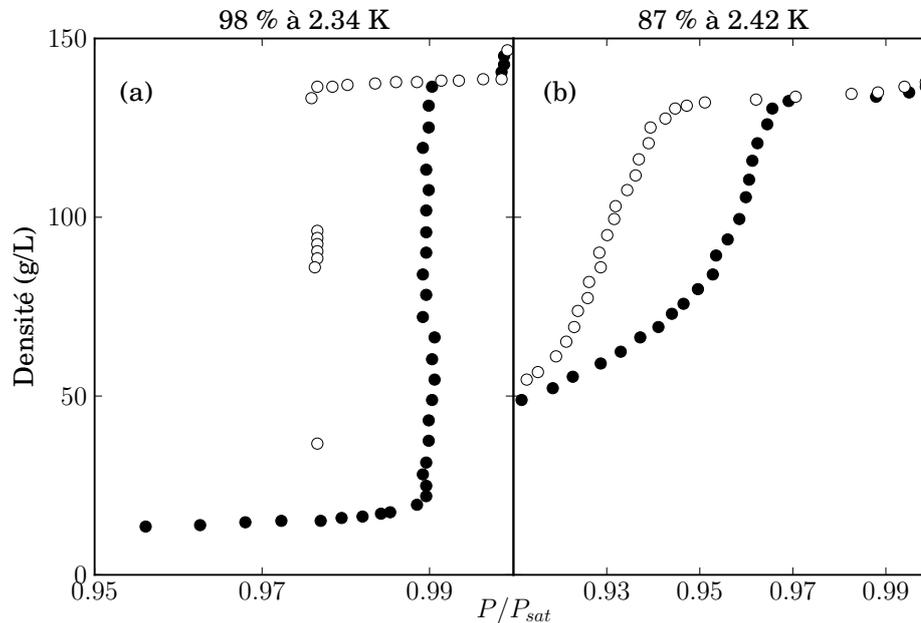


FIGURE 1.33 – **Cycles d’hystérésis.** Isothermes réalisées par Tulimeri et al. dans un aérogel de porosité 98 % à 2.34 K (a) et dans un aérogel de porosité 87 % à 2.42 K (b). Reproduites d’après [32].

à basse température (2.34 K pour l’aérogel 98 % et 2.42 K pour l’aérogel 87 %) qui montrent une évolution très intéressante en fonction de la porosité : L’hystérésis de l’aérogel léger est rectangulaire, avec des paliers de pression bien définis, tandis que celle de l’aérogel lourd est triangulaire avec une évolution beaucoup plus douce.

1.3.3.3 Groupe de J. Beamish

L’équipe de John Beamish à l’université d’Alberta a effectué une série de mesures sur plusieurs aérogels de porosités différentes et de synthèse connue [33]. Des mesures capacitives ont été réalisées pour accéder directement à la densité du fluide adsorbé le long des isothermes. Les deux principaux échantillons de cette étude, synthétisés au sein de l’équipe par T. Herman, sont des aérogels basiques de densité 110 et 51 g/L, soit une porosité de 95 et 98%. Les courbes de coexistence obtenues pour ces deux échantillons sont représentées sur la figure 1.34¹⁹. Elles sont très différentes

19. La densité de la phase liquide est bien définie, il s’agit de la densité maximale du cycle d’hystérésis (point d’ouverture haut). Par contre, le choix de la densité de la phase gazeuse est plus difficile. Herman *et al.* choisissent de prendre le point de fermeture bas, qui correspond approximativement à la phase de film.

de celle obtenue par Wong et Chan. La largeur est beaucoup plus importante et la densité de la phase liquide confinée est très proche de celle du liquide pur.

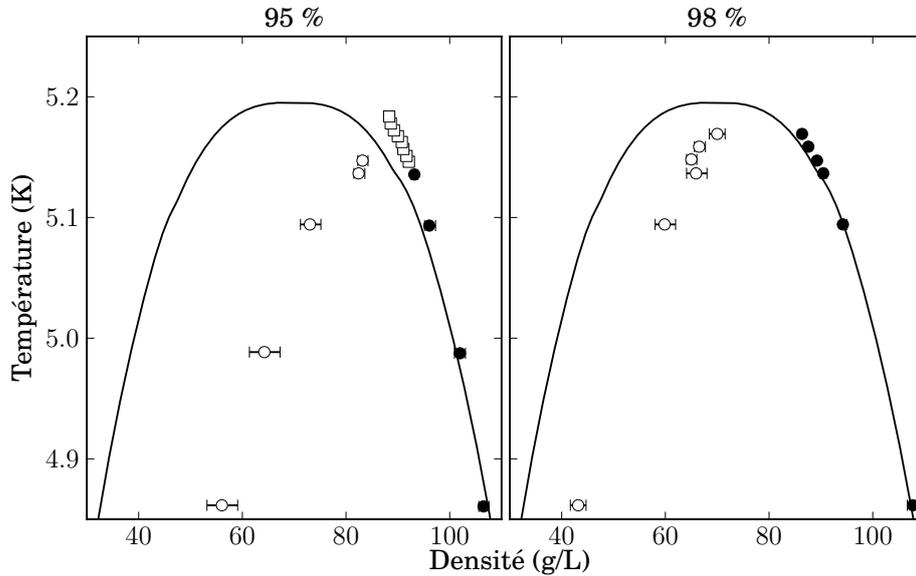


FIGURE 1.34 – *Courbe de coexistence de l'hélium dans les aérogels du groupe de J. Beamish.* La phase gazeuse correspond au point d'ouverture bas de l'hystérésis, la phase liquide au point d'ouverture haut. Les courbes de coexistence sont beaucoup plus large et proche de l'hélium pur que celle obtenue par Wong et Chan. Courbes reproduites d'après [33].

Quelques isothermes obtenues avec ces deux aérogels sont reproduites sur la figure 1.35. L'influence de la température et de la porosité y est tout à fait remarquable. À basse température (4.88 K), l'aérogel léger présente une hystérésis rectangulaire, avec des paliers de pression très bien définis ($\Delta P < 400\mu\text{b}$ pour l'adsorption) alors que l'hystérésis de l'aérogel lourd est plus triangulaire, avec une courbe d'adsorption penchée ($\Delta P \sim 1\text{ mb}$). Lorsque qu'on augmente la température (5.15 K), les boucles se réduisent pour les deux échantillons, mais de manière beaucoup plus marquée pour l'aérogel lourd, puisque ne subsiste qu'une petite hystérésis triangulaire. Pour l'aérogel léger, l'adsorption et la désorption restent très abruptes. Contrairement aux résultats obtenus dans le groupe de M. Chan, une hystérésis est observée pour tous les échantillons, ce qui exclut que la transition liquide-gaz dans les aérogels puisse être un processus à l'équilibre.

On remarque aussi que l'évolution de la forme des branches d'adsorption, raides à basse température et penchées à haute température, ne peut être expliquée par les modèles classiques de condensation capillaire, mais est très bien décrite par le

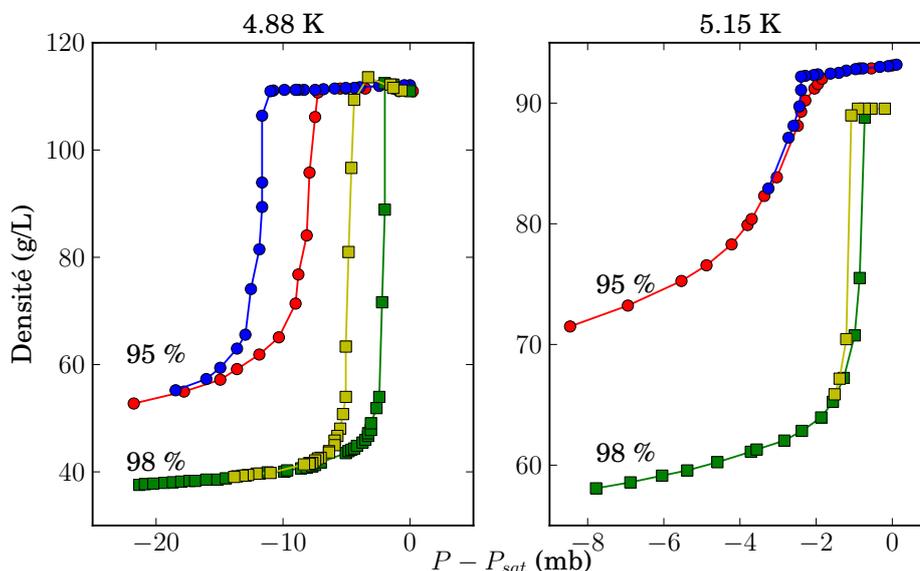


FIGURE 1.35 – *Isothermes obtenues dans le groupe de J. Beamish.* Dans deux aérogels de 95 et 98%, pour deux températures. Un cycle d’hystérésis est observé pour les deux échantillons aux deux températures. Courbes reproduites d’après [33].

modèle TID.

1.4 Motivations

Les résultats du groupe de J. Beamish confirment ceux obtenus dans notre groupe par Thierry Lambert et que nous rappellerons en introduction du chapitre 5 sur les résultats expérimentaux dans les aérogels. Ce travail de thèse a donc commencé dans un contexte où la transition de phase induite par le désordre était le modèle le mieux adapté aux aérogels. Il restait à réaliser des mesures précises sur la forme des isothermes pour établir un comportement critique près de la transition. Nous souhaitons aussi continuer à étudier le rôle de la porosité. Ces mesures devaient bénéficier d’un outil original pour chercher une signature de la transition, l’optique.

Au cours de ce travail, nous nous sommes rendus compte qu’il était indispensable d’étudier un système classique pour avoir une référence et mieux comprendre quelles sont les originalités des aérogels. Notre choix s’est porté sur le Vycor, pour lequel nous pensions que l’optique pourrait apporter des réponses sur le rôle de la percolation dans le processus de désorption.

Dans le prochain chapitre, nous donnerons un descriptif du dispositif expérimental, ainsi que des améliorations réalisées pour obtenir la précision nécessaire à l'étude de la TID. Dans le chapitre suivant, nous reviendrons sur les échantillons utilisés pendant cette thèse. Enfin, il sera temps de discuter des résultats expérimentaux, tout d'abord ceux obtenus dans le Vycor, puis ceux pour les aérogels.

Chapitre 2

Dispositif expérimental

2.1 Objectifs et principe de fonctionnement

2.1.1 Objectifs expérimentaux

L'étude de l'adsorption et de la désorption d'un fluide dans un matériau poreux est fondée sur la mesure d'*isothermes d'adsorption*. Elle consiste à obtenir la relation entre la pression (ou le potentiel chimique) et la densité (ou la quantité de matière ou la fraction condensée) du fluide dans l'échantillon pour des températures données.

Afin de réaliser une isotherme, il faut pouvoir contrôler la température de l'échantillon et du fluide, contrôler la quantité de matière adsorbée et mesurer la pression. Un de nos objectifs est d'avoir la plus grande précision possible pour étudier, par exemple, la fermeture du cycle d'hystérésis ou la divergence de la pente de la courbe d'adsorption. Ceci demande en particulier une très bonne stabilité de la température pour garantir une mesure de pression non entachée de bruit thermique sur la durée d'une mesure qui peut s'étaler sur plusieurs jours (*cf.* paragraphe 2.2). Un soin tout particulier a aussi été donné au dispositif de contrôle de la quantité de matière (*cf.* paragraphe 2.3).

Pour réaliser nos isothermes, nous utilisons un cryostat à hélium, dont le fonctionnement est détaillé dans la paragraphe 2.1.4. Enfin, la grande particularité de notre montage expérimental est de posséder des accès optiques qui permettent d'obtenir des informations optiques complémentaires à la mesures des isothermes (*cf.* paragraphe 2.4).

2.1.2 Faire une isotherme

La méthode classique pour réaliser une isotherme est de transférer de la matière dans l'échantillon tout en mesurant l'évolution de la pression. Il y a différentes techniques pour contrôler la matière transférée lors d'une isotherme :

Par doses : Un volume de référence est préalablement rempli de gaz à une pression donnée, puis ouvert sur la cellule qui se remplit. Une fois la pression stabilisée, on calcule ce qui reste dans le volume et on en déduit la quantité transférée. Pour la désorption, on procède exactement à l'inverse, en ouvrant la cellule sur un volume vide. Cette méthode est simple, mais peut être une source de perturbations pour le système, notamment à cause de l'apport d'une quantité de chaleur importante au moment de la condensation de la dose. De plus, le temps nécessaire pour réaliser un point dans l'isotherme est relativement long (temps de stabilisation de la pression). Par contre, c'est une méthode (au moins pour l'adsorption) qui marche quelle que soit la pression de travail.

Débit constant : Une autre méthode consiste à injecter l'hélium à débit constant dans la cellule. Celui-ci doit être petit pour perturber le moins possible le système. À faible débit, elle peut être vue comme la limite à dose nulle de la méthode précédente. On obtient ainsi beaucoup de points sur l'isotherme, le long de laquelle on peut s'arrêter à n'importe quelle position. C'est la méthode que nous employons, avec des débits de l'ordre de 0.1 à $1 \text{ ccTPN} \cdot \text{min}^{-1}$ ¹.

Contrôle de la pression : Une troisième méthode a été mise en place par Herman *et al.* [33]. Elle consiste à placer un réservoir à froid (4.2 à 5.2 K) contenant un mélange liquide / gaz. Un changement de la température du réservoir provoque un déplacement de la pression dans le système le long de la courbe de vapeur saturante et induit un transfert de matière entre la cellule et le réservoir. Le paramètre de contrôle n'est plus la quantité de matière transférée mais la pression.

Du fait de l'existence d'un cycle d'hystérésis dans l'isotherme, donc d'une différence entre condensation et évaporation, nous sommes obligés de faire l'isotherme dans les deux sens : remplissage et vidange. Notre objectif est de réaliser des isothermes avec la plus grande résolution possible, à la fois en pression et en densité. Ceci fixe un certain nombre de contraintes, tant au niveau du choix des capteurs (de pression, de température) qu'au niveau de la conception de la cellule et de l'ensemble du circuit contenant l'hélium expérimental.

Nous aborderons plus largement ces points dans les paragraphes 2.3 sur le contrôle de la densité.

2.1.3 Faire des mesures optiques

La possibilité de faire de l'imagerie en direct lors de la condensation et de l'évaporation est une particularité de l'hélium. Du fait de la faible différence d'indice de réfraction entre gaz et liquide, il diffuse peu la lumière. Paradoxalement c'est un

1. L'unité que nous utilisons pour les débits d'hélium est le $\text{ccTPN} \cdot \text{min}^{-1}$. Elle correspond au passage d'un cm^3 de fluide à température et pression normale (273 K et 1 atm).

avantage car cela limite la diffusion multiple. On est, en général, dans des conditions où le libre parcours moyen de la lumière reste plus grand que la taille de l'échantillon².

Pour donner une image, notre système se comporte comme un nuage au travers duquel on voit. Ceci nous permet d'accéder à ce qui se passe à l'intérieur. Cet avantage de l'hélium est par contre à mettre en balance avec les difficultés que posent la réalisation et le fonctionnement d'un cryostat optique. La présence de fenêtres dans le cryostat multiplie les chances de fuite vers le vide d'isolement et rend plus compliquée la protection contre le rayonnement.

L'objectif des mesures optiques est de comprendre comment l'hélium se répartit dans le matériau au cours de l'adsorption et de la désorption. On souhaite remonter à la fois à des informations macroscopiques : homogénéité, présence d'un ménisque macroscopique, et à des informations microscopiques : répartition de la matière à une échelle plus petite que la longueur d'onde. Un descriptif détaillé est donné au paragraphe 2.4.

2.1.4 Fonctionnement du cryostat

Le cryostat optique a été développé au sein de notre laboratoire en partant d'un cryostat initialement construit pour des mesures aux neutrons à l'Institut Laue Langevin à Grenoble. L'avantage de ce cryostat tient dans le fait que les fluides cryogéniques (azote et hélium) n'entourent pas la cellule expérimentale, mais se trouvent au dessus d'elle. Les accès optiques n'ont donc pas à traverser de liquides bouillants.

Une description très complète du cryostat est faite dans la thèse de Thierry Lambert [34], qui a construit l'ensemble du dispositif. Ici nous rappellerons brièvement le fonctionnement du cryostat pour mieux comprendre les enjeux de régulation de température de la cellule. Un schéma de principe du système de thermalisation de la cellule est représenté sur la figure 2.1. Le système de thermalisation possède deux circuits distincts suivant la gamme de températures désirées : le circuit du *pot 1K* pour les basses températures (1 à 4.2 K) et le circuit d'*hélium gazeux* pour les hautes températures (4.2 à 10 K).

Pot 1K Le circuit du *pot 1K*, représenté en rouge sur la figure 2.1 permet d'atteindre des températures comprises entre 1 et 4.2 K. Le principe de fonctionnement est de disposer d'un volume d'hélium liquide bouillant (le *pot*) dont les vapeurs sont pompées. On abaisse ainsi la pression de vapeur saturante et, par conséquent, la température. Le pot 1K doit être alimenté en liquide, soit directement par de l'hélium liquide du bain, soit par un capillaire d'injection connecté à l'extérieur.

2. On peut estimer le libre parcours moyen dans l'échantillon en mesurant l'atténuation d'un faisceau lumineux.

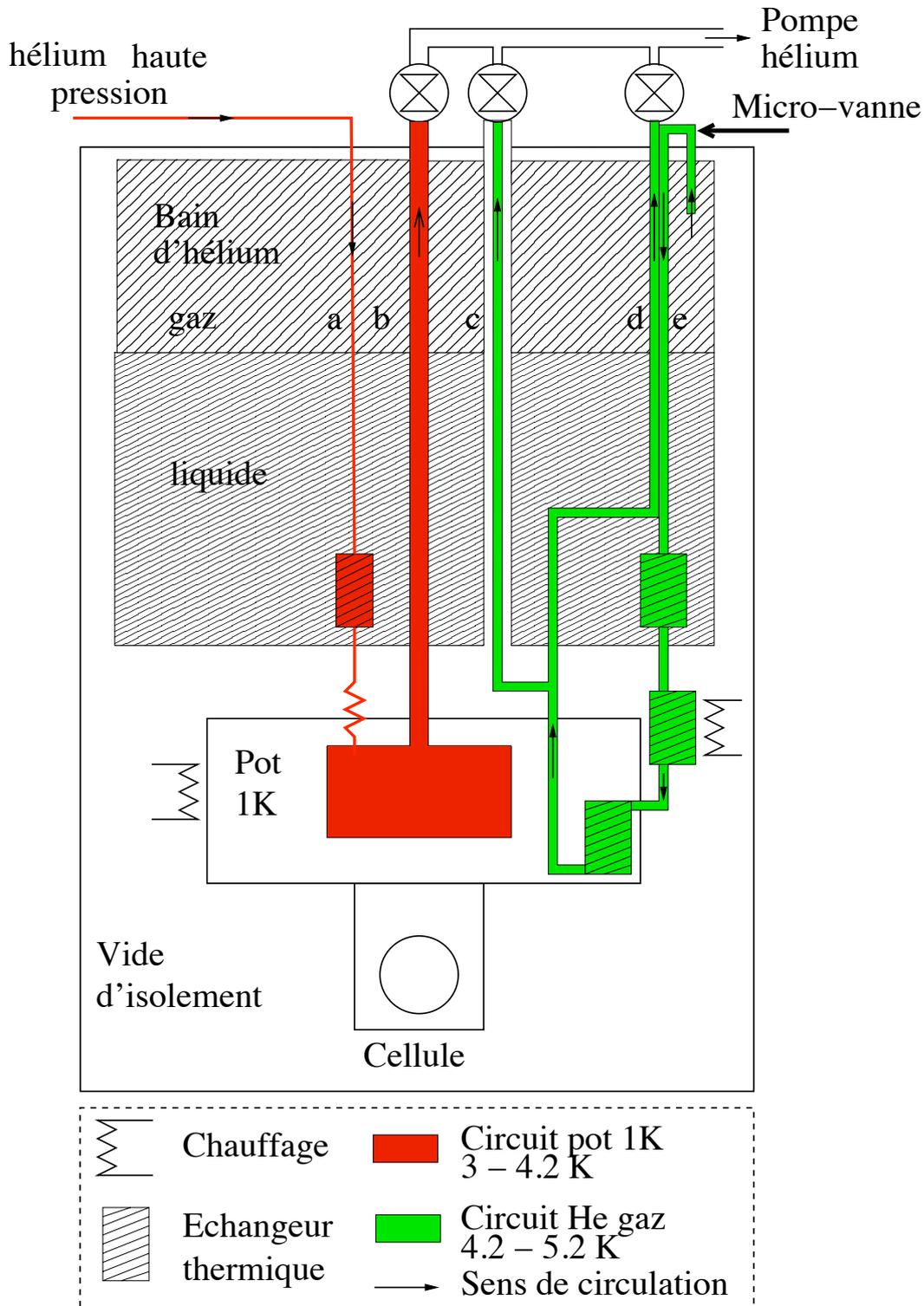


FIGURE 2.1 – *Schéma de principe des circuits de thermalisation du cryostat. a - l'injection du pot 1K, b - l'aspiration du pot 1K, c - l'aspiration initiale du circuit d'hélium gazeux, d - l'aspiration normale et e - l'injection du circuit d'hélium gazeux.*

Nous avons opté pour la deuxième solution pour avoir un contrôle sur le débit d'injection. Ainsi, l'hélium du pot 1K provient d'une bouteille d'hélium haute pression. Il passe au travers d'un piège à azote, puis d'un débitmètre de régulation (débitmètre massique BROOKS 0 - 300 ccTPN · min⁻¹), avant de descendre dans le cryostat où il est liquéfié dans le bain grâce à un échangeur. Dans notre cryostat, avec une pompe suffisamment puissante (30 m³h⁻¹) et des pertes thermiques raisonnables, nous arrivons à atteindre 1.6 K.

Un mauvais dimensionnement de l'impédance d'entrée du pot³ ne nous permet pas de faire fonctionner le pot 1K dans un régime stationnaire sur la durée d'une expérience (plusieurs jours). Cependant, dans la gamme 2.7 à 4.2 K, nous avons réussi à faire fonctionner notre pot 1K dans un régime *hybride*, plus proche d'une détente de Joule-Thomson. Dans ce régime, le pot est sec (il ne contient que du gaz) et le fluide injecté, un mélange de liquide et de gaz, se vaporise et se détend dans l'impédance d'entrée et le pot. Avec un tel fonctionnement et un débit proche de 100 μmol/s, nous avons réussi à stabiliser la température aux valeurs désirées sur des périodes longues (la semaine) à une précision de 1 mK.

Hélium gazeux Le fonctionnement habituel de notre cryostat repose sur une circulation d'hélium gazeux représentée en vert sur la figure 2.1. Son principe est relativement simple et très efficace : de l'hélium gazeux est aspiré à travers une micro-vanne depuis le haut du vase d'hélium du cryostat, il descend dans le bain d'hélium où il est thermalisé successivement sur les écrans puis dans l'hélium liquide, ensuite il passe dans un premier échangeur suspendu dans le vide d'isolement où l'on régule sa température grâce à un chauffage et un thermomètre, puis il passe à travers un deuxième échangeur solidaire de la cellule et enfin il remonte vers la pompe d'aspiration. Deux chemins d'extraction sont possibles. Le premier, dit *initial*, remonte jusqu'au sommet du cryostat dans un tube sous vide sans passer dans le bain d'hélium liquide. On l'utilise lors du refroidissement initial. Le deuxième suit le chemin d'injection, ainsi le gaz froid qui remonte de la cellule refroidit le gaz chaud qui est injecté et permet de faire baisser la consommation d'hélium. On l'utilise quand le cryostat est froid. Les pressions de fonctionnement usuelles sont comprises entre 0.2 et 1 mb. Le débit est fixé par l'ouverture de la micro-vanne et varie de 100 à 350 μmol/s⁴.

Contrôle de la température Pour réguler la température, nous disposons de deux couples chauffage/thermomètre. L'un se trouve sur l'échangeur suspendu du circuit d'hélium gazeux et l'autre sur le bloc cellule/pot 1K (le chauffage est sur le

3. L'impédance d'entrée est un petit capillaire dans lequel s'opère la chute de pression entre l'injection (1 à 5 bar) et le pot (quelques mb). Dans notre cas l'impédance est trop faible.

4. Le débit volumique de notre pompe d'aspiration est fixe et vaut 30 m³/h. La pression de fonctionnement, qui va fixer le débit massique, dépend de la chute de pression dans la micro-vanne.

pot 1K et le thermomètre sur la cellule). Dans le régime *pot 1K*, on n'utilise que le deuxième couple, la régulation se fait donc sur un seul étage. Dans le régime *hélium gazeux* la régulation se fait sur deux étages. la température de l'hélium gazeux est réglée à une valeur légèrement plus basse que la température visée ($T_0 - 150 \text{ mK} \pm 1 \text{ mK}$) avant de venir thermaliser la cellule. Cette dernière dispose de sa propre régulation qui permet d'obtenir une très bonne stabilité de température ($T_0 \pm 0.01 \text{ mK}$), comme nous verrons dans le paragraphe suivant. Les puissances délivrées sur les deux étages sont, respectivement, de l'ordre de 1 et 0.1 mW.

2.2 Contrôle de la température

Une isotherme se faisant à température constante, une régulation de la température est donc nécessaire. La précision requise dépend de l'influence de la stabilité de température sur les autres mesures. Dans notre cas, elle est très importante sur la mesure de pression. En effet, puisque nous sommes en permanence en présence d'un mélange liquide/gaz, la pression et la température ne sont pas deux grandeurs indépendantes. Ainsi, une variation de la température du système induit une variation de la pression de vapeur saturante, ce qui décale l'isotherme. Dans les gammes de températures explorées (3 à 5 K), la pente locale de la courbe de coexistence du fluide pur, $(\partial P/\partial T)_N$, est comprise entre 0.5 et 1.5. Une variation de 1 mK de la température du système provoque une variation de la pression de l'ordre de 1 mb. Si l'on souhaite que la précision sur la mesure de la pression ne soit pas limitée par la stabilité en température et sachant que la limite de précision de notre capteur de pression est de 10 μb , nous nous sommes fixés comme objectif d'atteindre une stabilité de température de l'ordre de 10 μK .

Nous avons réussi à atteindre cet objectif dans la gamme 4.2 à 5.2 K. Pour ce faire, nous avons apporté des améliorations sur deux fronts principaux : la thermalisation des thermomètres et la stabilité en température de l'électronique de mesure.

2.2.1 Les thermomètres

Une très bonne régulation nécessite une très bonne mesure de la température. Or à basse température, la mesure même de la température devient problématique. Les capteurs habituellement utilisés sont des résistances électriques dont la valeur de la résistance varie fortement dans la gamme de températures visée. Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser des résistances de germanium (LAKESHORE GR-200A-1000, faisant environ 1000 Ω à 4 K). Elles disposent d'une bonne réputation et se sont avérées de très bonne qualité. Il s'agit d'un cristal de germanium suspendu par ses quatre fils de mesure à l'intérieur d'une capsule contenant de l'azote gazeux pour la thermalisation. En fonctionnement normal, nous utilisons deux thermomètres de

ce type, l'un pour la régulation de la température et l'autre pour la mesure⁵.

La thermalisation d'un thermomètre passe par la thermalisation de la capsule, mais aussi par la thermalisation des fils de mesure (même si les thermomètres LAKESHORE utilisent des fils supraconducteur au bronze-phosphore). Pour garantir que tout le thermomètre soit à la même température, nous avons réalisé des supports en cuivre dans lesquels la capsule vient se loger et sur lesquels des rallonges aux fils de mesures (en cuivre) sont bobinées sur une longueur équivalente de 15 cm. Les supports disposent d'une surface de contact équivalente à la capsule et sont vissés sur la cellule. La mise en place de ce dispositif sur les thermomètres installés sur la cellule a réduit le bruit sur la mesure des thermomètres d'un facteur 2.

2.2.2 Stabilité de l'électronique

Pour la régulation de la température (de la cellule et de l'échangeur de la circulation d'hélium), nous utilisons des ponts 4-fils de marque Barras-Provence, conçus spécialement par le CRTBT pour la mesure de résistance à basse température. Malgré leur âge, ils disposent d'une excellente précision, difficile à égaler. Le principe de fonctionnement, les caractéristiques et les limites de cet appareil sont détaillés dans la thèse de J. Butterworth [35].

Malgré tout le soin apporté à la conception et à la réalisation des ponts 4-fils, la précision est limitée par la dérive en température de certains composants. La stabilité garantie par le fabricant est de 20 ppm/K. Pour atteindre la précision voulue, il nous faut donc réguler en température les parties sensibles aux dérives thermiques. Nous avons opté pour une climatisation de l'ensemble de la pièce. La régulation n'est pas optimale (± 0.5 K), mais elle nous permet de stabiliser toute l'électronique, ainsi que l'ensemble des tuyaux contenant de l'hélium expérimental qui relie les différentes parties du circuit.

2.2.3 Performances

La combinaison de ces deux améliorations nous a permis d'obtenir une très bonne stabilité de température sur plusieurs jours. Sur la figure 2.2 est représenté l'écart à la température de consigne sur la mesure du thermomètre de régulation de la cellule lors d'une série de mesures à 4.8K. Nous disposons d'un thermomètre non régulé sur la cellule, mesuré par un autre dispositif électronique (TRMC2, licence CRTBT) qui ne dispose que d'une précision de 17 ppm⁶.

5. Ce thermomètre a été calibré par LAKESHORE, pour avoir un autre point de référence que la pression de vapeur saturante de l'hélium.

6. La mesure est convertie sur 16 bits pour le traitement numérique, ce qui limite la précision à 17 ppm.

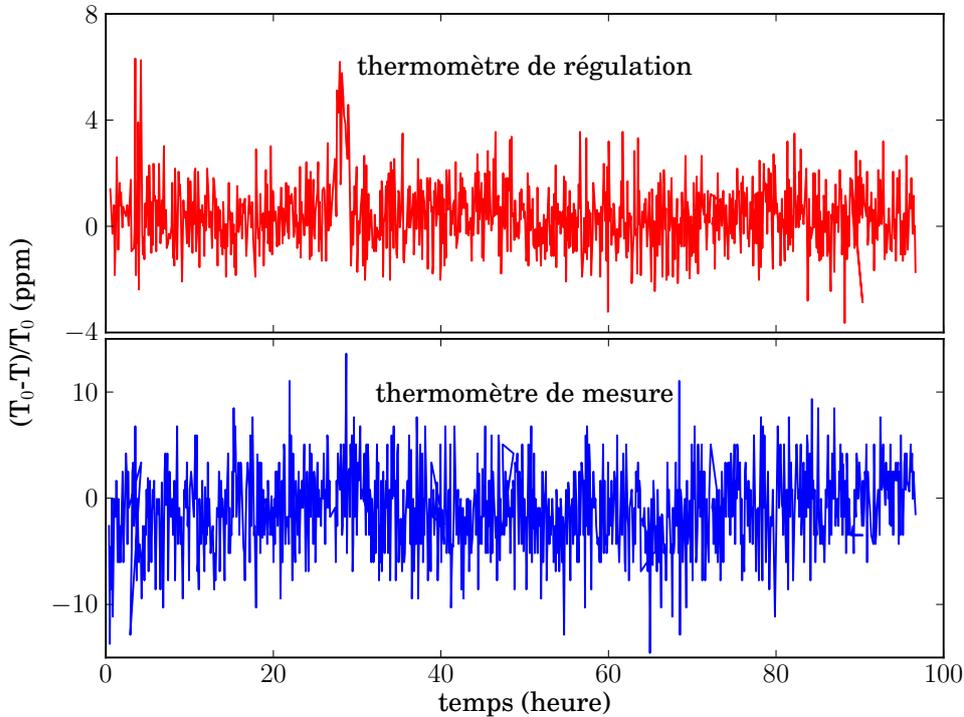


FIGURE 2.2 – **Stabilité en température.** *Ecart à la température de consigne en ppm à 4.8 K sur 4 jours. Le thermomètre de mesure est à la limite de précision de l'appareil de mesure (17 ppm).*

2.3 Contrôle de la densité

L'autre grandeur que l'on contrôle est la quantité de matière présente dans l'échantillon. Comme mentionné précédemment dans le paragraphe 2.1.2, nous avons opté pour une méthode où l'hélium est injecté continûment dans l'échantillon. Cette méthode permet une grande flexibilité, notamment en faisant varier le débit d'hélium. Cependant la connaissance de la quantité exacte d'hélium adsorbé demande beaucoup de soins. En effet l'hélium se trouve dans un circuit contenant à la fois l'échantillon, mais aussi le capteur de pression, le système d'injection et l'ensemble des tuyaux et vannes qui servent à relier les différentes parties. Il est nécessaire de connaître parfaitement quelle quantité de fluide est contenue dans chacune de ces parties et cela à chaque instant. Du soin apporté au circuit d'hélium expérimental dépend grandement la précision des mesures thermodynamiques.

Les principaux enjeux sont :

- Le contrôle du débit d'injection ;
- Le contrôle de la quantité de matière répartie dans les différentes parties du circuit et principalement celles à basse température.

2.3.1 Description du circuit d'hélium

Sur la figure 2.3 sont représentés les quatre grands ensembles du circuit : le circuit d'injection, le réservoir d'hélium, le circuit de mesure et le cryostat. Les circuits d'injection et de mesure sont souvent regroupés sous l'appellation *volumes chauds* (305 K), le réservoir est appelé *volume froid* (80 - 200 K) et le cryostat est réduit à la *cellule* et aux *volumes morts* (4 K).

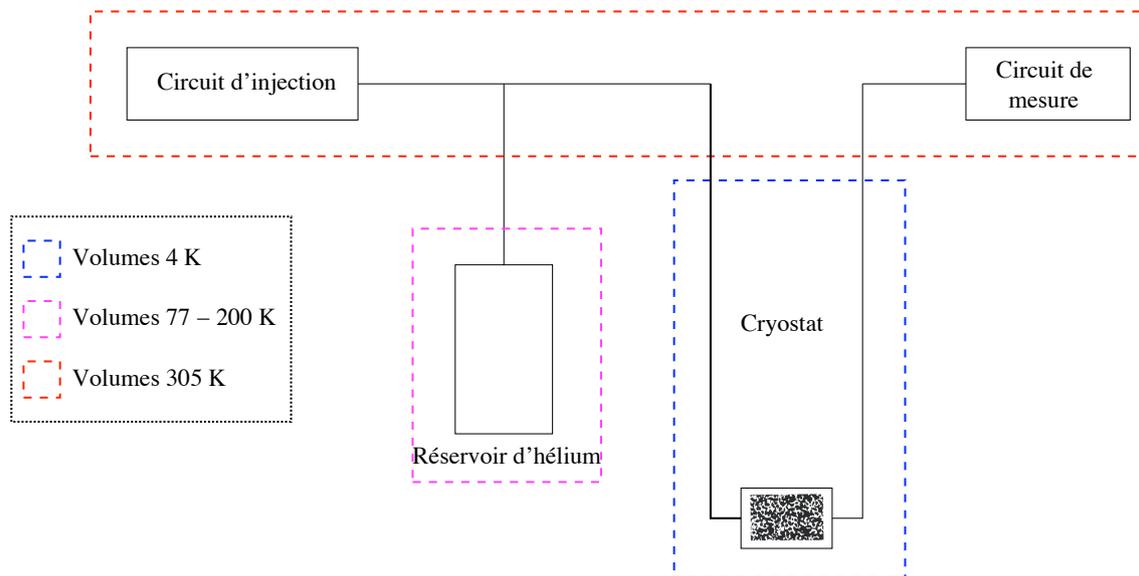


FIGURE 2.3 – Schéma de principe du circuit d'hélium expérimental.

2.3.2 Le réservoir d'hélium

Plutôt que d'assurer le contrôle de la quantité de matière adsorbée dans l'échantillon par un débitmètre massique (comme précédemment dans [34] et [36]), nous avons opté pour une solution originale constituée d'un réservoir externe de grand volume (223 cm³) plongé dans un bain d'azote liquide et dont on peut faire varier largement la température (de 80 K à 200K). Ce réservoir est relié directement à l'échantillon, comme le montre la figure 2.4. Le principe est de vider le réservoir en le chauffant ou au contraire de le remplir en le refroidissant. Ce système simple possède les avantages suivants :

- Contrôle plus fin de la quantité de matière transférée qu’avec un débitmètre;
- Large gamme de débits⁷;
- Permet de faire des arrêts n’importe où dans l’isotherme;
- Pas de manipulation de vanne pour les inversions de débit (pas de variation de volume);
- Automatisation facile.

Les inconvénients sont :

- Capacité de transfert limitée (dépend de la gamme de températures accessibles et de la pression de fonctionnement);
- Inefficace à basse pression, donc à basse température de la cellule⁸;
- Nécessite un chargement initial connu pour la mesure de la densité absolue, donc un circuit d’injection avec un débitmètre.

Pour un meilleur contrôle de la quantité transférée, nous avons un thermomètre servant à réguler la température du réservoir qui est solidaire du corps en cuivre et un autre se trouvant à l’intérieur de celui ci, qui nous sert à déterminer la température du gaz⁹. Celle-ci intervient dans la détermination de la quantité d’hélium contenue dans le réservoir.

Une description détaillée du principe et du fonctionnement du réservoir est faite dans [37].

2.3.3 La cellule et les volumes morts

Les parties du circuit se trouvant dans le cryostat sont très importantes car elles sont à très basse température, donc elles contiennent du liquide ou du gaz dense. Conventionnellement nous les séparons en deux parties distinctes : l’échantillon et l’ensemble des volumes froids restant : les *volumes morts*.

Les principales inconnues dans cette partie du circuit sont les volumes morts. Même s’ils sont petits, ils peuvent représenter une proportion non négligeable de la quantité d’hélium totale¹⁰. Un autre problème est la stabilité en température de ces volumes au cours de l’expérience, elle n’est bien souvent pas garantie et très difficile à connaître.

Les volumes morts étant l’une des principales sources de bruit sur la mesure de la pression (présence éventuelle d’une interface liquide/gaz dans les capillaires à température variable), nous avons procédé à une modification du parcours des

7. Débit maximal limité par la puissance du chauffage et la puissance froide ($\sim 1.5 \text{ ccTPN} \cdot \text{min}^{-1}$), débit minimal limité par la durée acceptable pour une isotherme (48 heures).

8. La quantité transférée devient négligeable à 3 K

9. Il peut y avoir une différence sensible entre la température du gaz et celle du réservoir lors des changements brutaux, le gaz ayant une dynamique thermique plus lente.

10. Pour l’aérogel B102, les volumes morts représentent 35 % des volumes à 4 K, dans le Vycor 44 % .

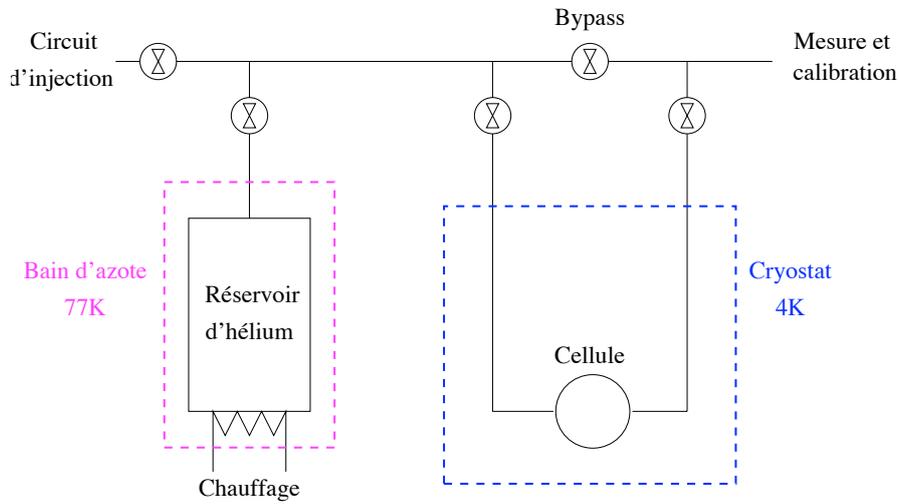


FIGURE 2.4 – En fonctionnement normal, la cellule est reliée d’un côté au réservoir d’hélium qui permet les transferts de matière et de l’autre au capteur de pression DigiQuartz.

capillaires d’amenée d’hélium expérimental. Ceux ci ne passent plus directement dans le bain d’hélium comme auparavant [34], mais descendent vers la cellule dans le circuit de thermalisation initial comme représenté figure 2.5. L’emploi d’un tube en laiton, sous vide, assure un gradient thermique linéaire entre 300 K et l’arrivée dans la partie utile du cryostat (température mesurée ~ 10 K). Ensuite les capillaires traversent, à *contre courant*, l’hélium gazeux ayant servi à thermaliser la cellule¹¹. Seuls les derniers centimètres peuvent être pleins de liquide à des pressions proches de la pression de vapeur saturante. Comme nous utilisons donc les capillaires de très petite section (diamètre intérieur 0,1 mm), les volumes contenant du liquide sont très petits (0.01 à 0.1mm^3) en comparaison au volume de l’échantillon (200 à 500mm^3). Ils introduisent néanmoins du bruit sur les isothermes car leur température n’est pas contrôlée et leur volume est variable.

Nous utilisons deux capillaires différents pour relier la cellule au réservoir d’une part, et la cellule au capteur de pression d’autre part. Ceci nous permet de minimiser le débit dans le capillaire de mesure et ainsi de minimiser les pertes de charge entre la cellule et le capteur de pression.

11. Le gaz de thermalisation est légèrement plus froid que la cellule, car l’échange n’est pas parfait. La différence de température est de l’ordre de 10 mK.

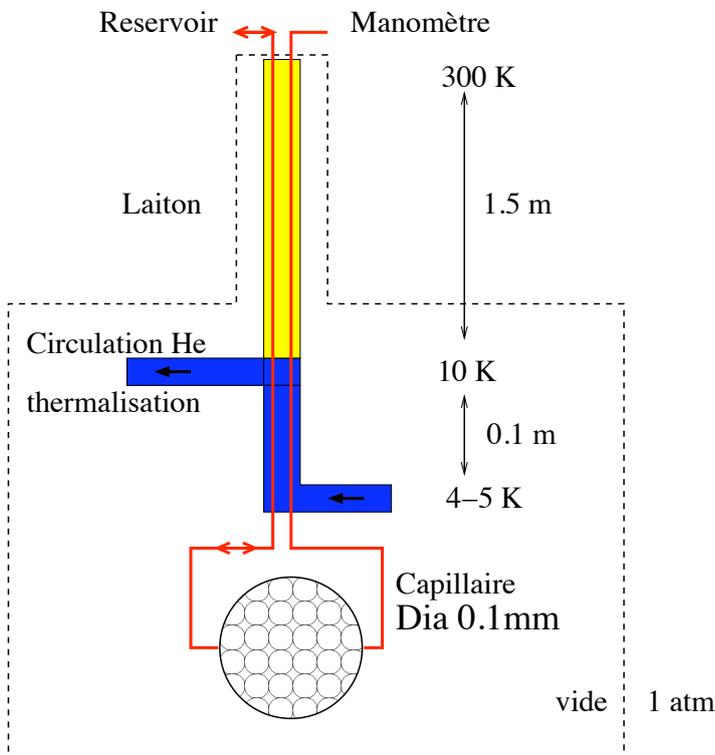


FIGURE 2.5 – Les capillaires d’amenée d’hélium expérimental à la cellule descendent de 300 K à la cellule dans le circuit de thermalisation *initial*. Ils ne passent jamais dans l’hélium liquide et le point le plus froid est l’endroit où ils sortent du circuit de thermalisation, qui se trouve à environ 150 mK sous la température de la cellule.

2.3.4 Les volumes chauds

Circuit de mesure et d’étalonnage : La cellule est reliée par un capillaire dédié à un circuit qui comporte le capteur de pression principal ainsi qu’un volume de référence, comme représenté sur la figure 2.6. Le tout se trouve dans une boîte en cuivre dont la température est réglée à $305 \text{ K} \pm 50 \text{ mK}$.

Le capteur de pression utilisé est une jauge Digiquartz de la marque PAROSCIENTIFIC. Il garantit une précision de $10 \mu\text{bar}$ sur une gamme de 0 à 3 bar, ce qui permet d’obtenir des isothermes de grande précision.

Enfin, le volume de référence (498.5 cm^3) sert à toutes les étapes de calibration des volumes ou du débit.

Circuit d’injection Le circuit d’injection, représenté sur la figure 2.7, a été conçu à l’origine pour assurer le remplissage et la vidange de la cellule grâce à un débitmètre massique. Depuis, il ne remplit cette fonction que si le débit désiré est supérieur à ce que peut faire le réservoir. Il sert principalement au remplissage initial de l’ensemble du circuit.

Nous utilisons un débitmètre massique de marque BROOKS, assurant un débit de 0 à $60 \text{ ccTPN} \cdot \text{min}^{-1}$. A chaque utilisation, nous calibrons le débit en remplissant le volume de référence et en mesurant la variation de pression.

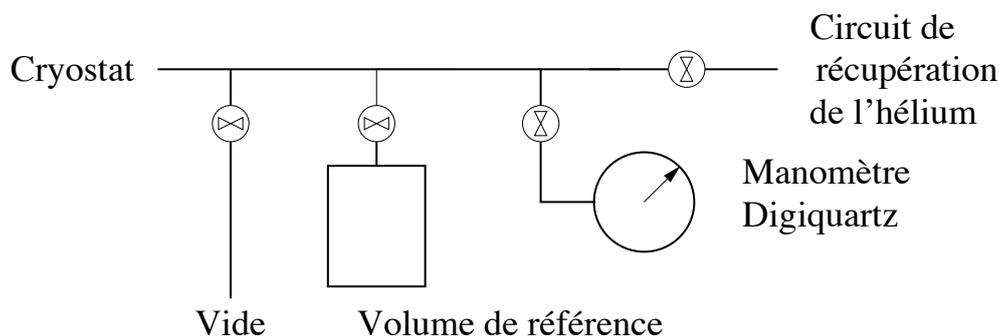


FIGURE 2.6 – Schéma du circuit de mesure. Il est entièrement contenu dans une boîte en cuivre régulée à 305 K.

Comme le montre la figure 2.7, le débitmètre peut fonctionner en mode *remplissage* et *vidange*. Cependant dans le deuxième mode, il faut que la différence de pression entre l'entrée et la sortie du débitmètre soit suffisante (quelques centaines de mbar), ce qui interdit les basses pressions à la vidange.

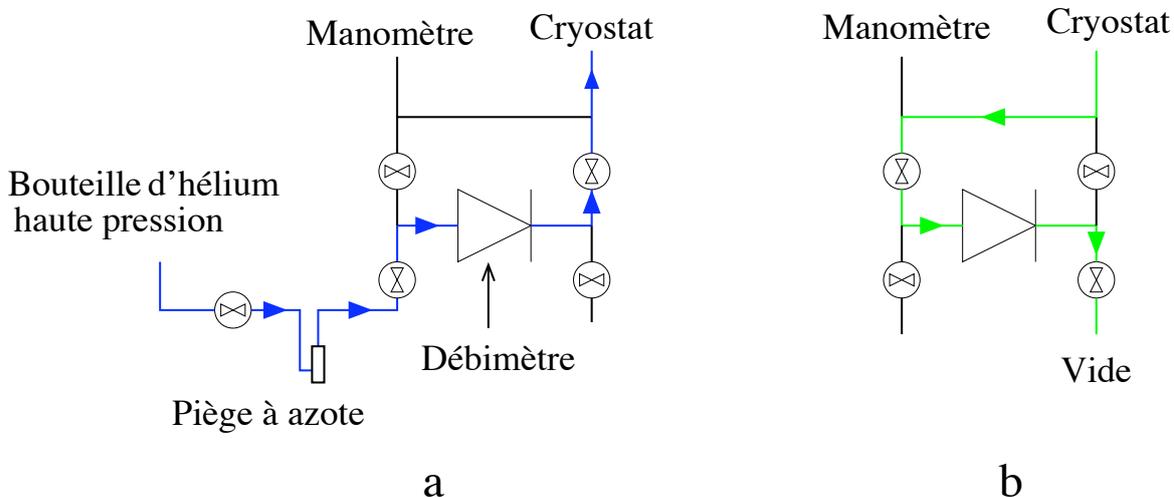


FIGURE 2.7 – Schéma du circuit d'injection. (a) Utilisation en débit positif (remplissage). (b) Utilisation en débit négatif (vidange) Il est entièrement contenu dans une boîte en cuivre régulée à 305 K.

Le débitmètre et les vannes se trouvent dans une boîte en cuivre dont la température est régulée à 305 K \pm 50 mK.

Performances Lors d’une isotherme, l’hélium est réparti dans les différentes parties du circuit. Pour connaître la quantité présente dans l’échantillon, nous soustrayons à la quantité totale ce qui se trouve dans les autres parties. Pour déterminer ces quantités, nous utilisons l’équation d’état du gaz parfait. Il nous faut donc connaître le plus précisément possible la pression ¹², les volumes et les températures. La figure 2.8 montre la très bonne précision que nous avons sur la détermination de la quantité de matière transférée dans le cryostat ¹³.

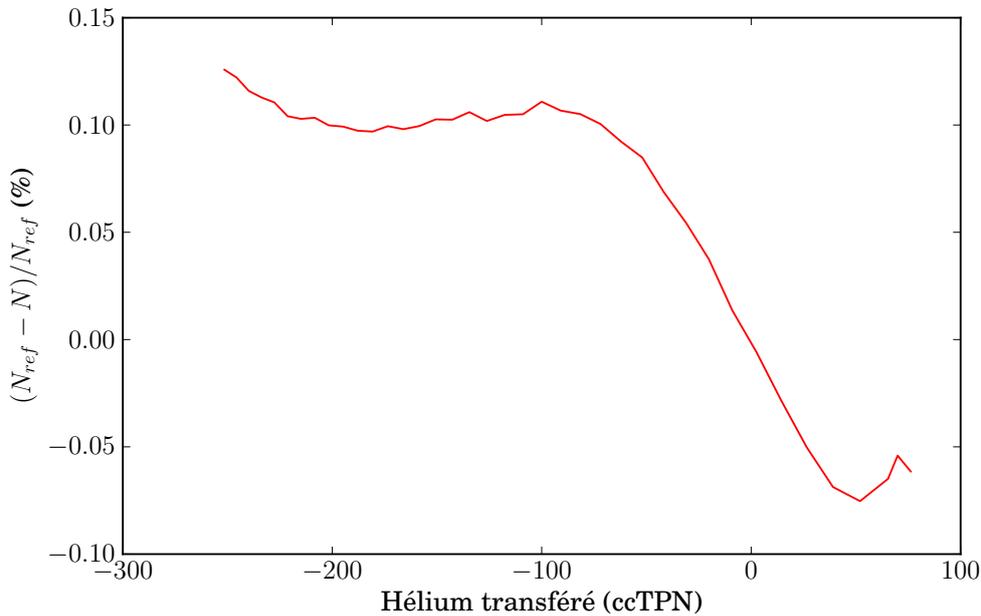


FIGURE 2.8 – Validité de notre méthode de détermination de la quantité de matière transférée. Le cryostat est ici remplacé par un réservoir calibré à 305 K, son contenu, N_{ref} , est mesuré via la pression. On mesure aussi le contenu des autres volumes (froid et chauds), et on en déduit le contenu du volume de référence : $N = N_0 - N_{chauds} - N_{froid}$, où N_0 est le chargement total. La différence $N_{ref} - N$ est tracée en fonction de la masse transférée pour une origine arbitraire (qui correspond au chargement des volumes chauds et froid au début de l’expérience). Le très faible écart nous permet de conclure à la fiabilité de notre méthode.

La mesure de pression est très fiable, grâce au capteur utilisé et à la géométrie adoptée, elle n’est donc pas le facteur limitant. De même, une erreur sur le volume

12. Elle est la même dans tout le circuit, aux effets de pertes de charge (côté injection) près, qui sont petits pour les débits usuels (à $0.33 \text{ ccTPN} \cdot \text{min}^{-1}$, $\Delta P < 1 \text{ mbar}$ pour une pression de travail de 1000 à 2000 mbar).

13. On ne tient pas en compte l’erreur due aux volumes morts qui est plus difficile à déterminer.

de référence¹⁴ introduit une erreur systématique qui n’affecte que la mesure absolue (quantité adsorbée et densité absolue de l’hélium dans le poreux), alors que nous travaillons habituellement sur des quantités adsorbées relatives (fraction de liquide adsorbée). Le point sensible est donc la stabilité en température des différents volumes, particulièrement ceux qui peuvent fluctuer sur les échelles de temps de l’expérience (de 1 minute à 1 mois). Pour cette raison, la majorité des *volumes chauds* se trouve dans deux boîtes régulées, la pièce elle-même est climatisée. L’ensemble des volumes, leur température et leur stabilité sont représentés dans le tableau 2.1.

| | Volume | Température | Stabilité |
|-----------------------------|-------------------------|--------------------------|--|
| Connexions vers le cryostat | $\sim 5 \text{ cm}^3$ | 295 K | $\pm 0.5 \text{ K}$ |
| Volumes chauds | 50 cm^3 | 305 K | $\pm 50 \text{ mK}$ |
| Volume froid | 223 cm^3 | 80 - 200 K | $\pm 1 \text{ mK}$ |
| Cellule | $\sim 0.5 \text{ cm}^3$ | 4.2 - 5.2 K 3 - 4.2 K | $\pm 10 \mu\text{K}$ $\pm 1 \text{ mK}$ |

TABLEAU 2.1 – Récapitulatif des différentes parties du circuit.

2.4 Mesures optiques

La possibilité offerte par notre dispositif de pouvoir faire de l’imagerie sous différents angles lors des isothermes d’adsorption est unique. Elle nous est d’un grand intérêt pour interpréter les observations thermodynamiques. A l’origine, l’idée de construire un cryostat optique était née de la détection d’une phase indéterminée lors des travaux de Claude Gabay [36] avec un pendule oscillant. Il était alors impossible de savoir si l’aérogel était rempli de liquide au moment où la pression de vapeur saturante était atteinte. Avec une visualisation directe de l’échantillon, on peut identifier ce qui se passe dans la cellule sans d’ambiguïté. Cependant, la réalisation d’un cryostat optique n’est pas une tâche légère et de nombreux problèmes apparaissent avec les accès optiques.

2.4.1 Le cryostat optique

La réalisation d’accès optiques dans un cryostat métallique¹⁵ consiste en pratique à percer de fenêtres les écrans qui entourent la cellule expérimentale. Dans notre cas,

14. Ce volume nous sert d’étalon pour mesurer les volumes chauds et froid.

15. Il existe des cryostats réalisés entièrement en verre qui permettent, en théorie, un accès optique total. Néanmoins, on dépose souvent un film métallique sur le verre pour couper le rayonnement.

nous avons voulu avoir accès à la lumière diffusée à différents angles (45° , 90° et 135°) et pas seulement à la lumière transmise (ce qui est plus souvent le cas). De ce fait notre cryostat dispose de 8 fenêtres comme le montre la figure 2.9. La cellule dispose de deux fenêtres.

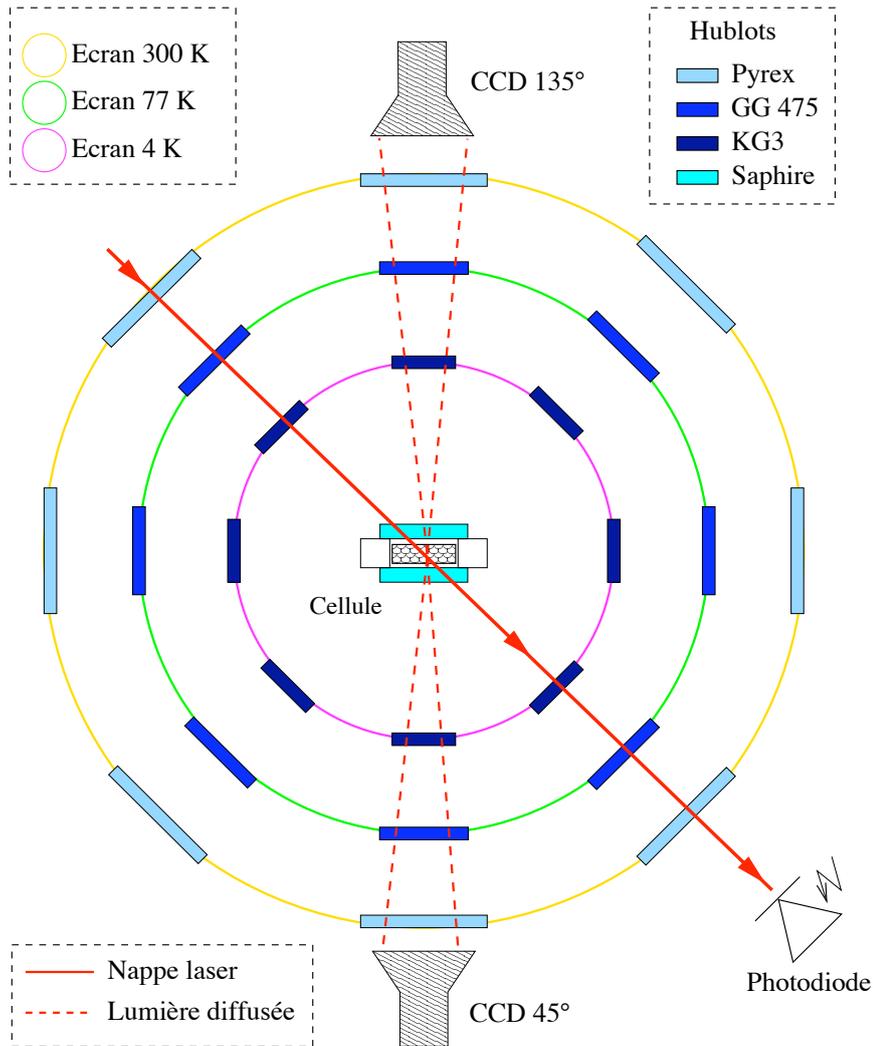


FIGURE 2.9 – Schéma représentant les accès optiques à l'échantillon au travers des écrans et de la cellule. La configuration de la nappe et des caméras CCD est celle utilisée couramment pour les études présentées dans cette thèse.

Les fenêtres des écrans : Les fenêtres des écrans doivent répondre à deux critères :

- Conserver l’angle solide accessible ;
- Limiter le rayonnement arrivant sur la cellule.

Le premier critère fixe les dimensions des différents fenêtres. Elles sont toutes circulaires et leurs dimensions sont données dans le tableau 2.4.1.

Le deuxième critère est plus contraignant. En effet, le rayonnement est une source de perte thermique non négligeable dans un cryostat. Il est en effet usuel d’entourer le dispositif expérimental d’écrans métalliques refroidis pour couper le rayonnement émis par l’enceinte extérieure qui est à température ambiante. Dans notre cas, ces écrans sont percés de trous qui doivent laisser passer la lumière. Il faut donc limiter la quantité de rayonnement arrivant sur la cellule si l’on veut disposer d’une puissance froide raisonnable. Un autre problème survient si l’on considère que nos échantillons absorbent le rayonnement dans le proche infrarouge (1 - 5 μm), encore présent dans le spectre d’un corps noir à 300 K. Il est donc crucial de stopper ce rayonnement avant l’échantillon.

| Ecran | Matériau | Diamètre | Epaisseur |
|---------|----------|----------|-----------|
| 300 K | Pyrex | 35 mm | 3 mm |
| 77 K | GG 475 | 32 mm | 3 mm |
| 4K | KG3 | 25 mm | 2 mm |
| Cellule | Saphir | 25 mm | 2 mm |

TABLEAU 2.2 – Types et dimensions des fenêtres utilisées.

Pour ce faire, nous utilisons des filtres sur les écrans à 77 et 4 K. Ceux ci ont pour rôle de couper le proche infrarouge et de laisser passer la lumière visible (dont le rouge du laser He-Ne). Nous avons opté pour des filtres fabriqués par SCHOTT : le GG 475 pour l’écran 77 K (remplacé ultérieurement par du KG3) et le KG3 pour l’écran 4 K. Nous avons vérifié avec un spectromètre infrarouge que, conformément aux données constructeur, les fenêtres KG3 sont plus efficace que les GG 475 dans la gamme qui nous intéresse.

Il faut aussi prendre en compte que le verre constituant ces filtres conduit très mal la chaleur et que, si la puissance absorbée est grande, un gradient de température va apparaître dans le hublot. Le centre de celui ci réémet alors un rayonnement correspondant à sa température. La thermalisation des fenêtres est donc très importante.

Les fenêtres extérieures du cryostat sont en Pyrex. La seule contrainte est qu’elle assure l’étanchéité entre le vide et l’extérieur.

Les fenêtres de la cellule : Le choix des fenêtres de la cellule répond à d’autres critères. En effet, les problèmes qui se posent ici sont sensiblement différents. Il n’est plus question de couper le rayonnement infrarouge, mais d’assurer une bonne

thermalisation de l'échantillon et une bonne étanchéité de la cellule. Celle-ci est construite en cuivre, métal largement utilisé en cryogénie pour sa très bonne conductivité thermique, mais présentant une contraction à froid importante.

Il nous faut donc des fenêtres qui conduisent aussi bien que possible la chaleur pour garantir une cellule isotherme. Un tel cahier des charges oriente obligatoirement vers le saphir. Celui-ci présente une conductivité thermique bien supérieure à celle du verre¹⁶. Il est à noter que le saphir est transparent jusqu'à $5 \mu\text{m}$, ce qui en fait un très mauvais filtre pour les infrarouges.

2.4.2 Montage optique :

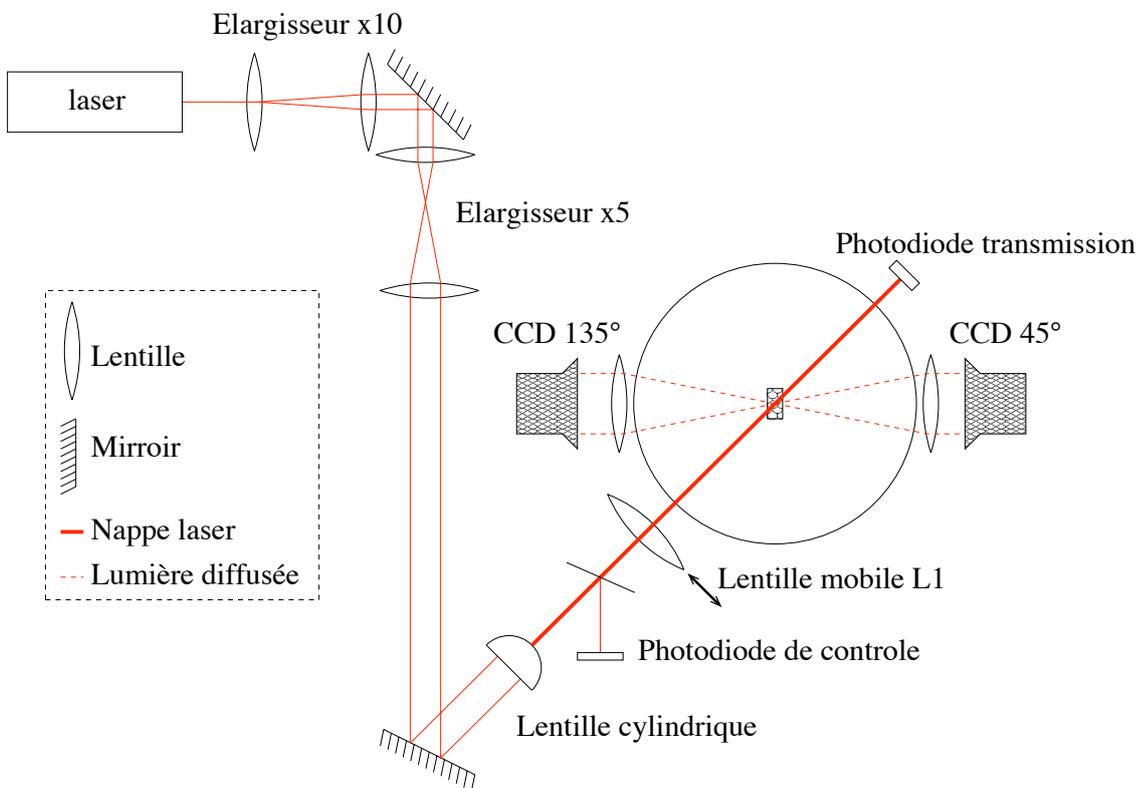


FIGURE 2.10 – Schéma général du dispositif optique. Mise en forme de la nappe et disposition des caméras CCD.

La géométrie choisie pour les accès optiques nous donne plusieurs possibilités pour éclairer nos échantillons ainsi que pour les observer. En fonctionnement standard, nous éclairons l'échantillon à 45° par rapport à ses faces avec une nappe laser.

16. Ceci est dû à la structure cristalline du saphir.

Celle-ci illumine une tranche de l'échantillon que l'on peut observer sous différents angles, correspondant aux différentes fenêtres.

La mise en forme du faisceau laser en nappe est représentée sur la figure 2.10. La nappe qui traverse l'échantillon fait $40\ \mu\text{m}$ de largeur et éclaire l'échantillon sur toute sa hauteur. La polarisation du laser est choisie verticale pour que le signal diffusé soit maximal¹⁷. La position de la nappe dans l'échantillon est fixée par la lentille L1. Celle-ci est montée sur une platine mobile, ce qui permet de déplacer la nappe dans l'échantillon.

Il est parfois très intéressant d'observer le signal en transmission en plus du signal diffusé, par exemple, pour observer l'échantillon dans son ensemble. Pour cela, on prélève une partie du faisceau laser avant la lentille cylindrique et on le fait entrer dans le cryostat par la fenêtre de la caméra 135° comme sur la figure 2.11.

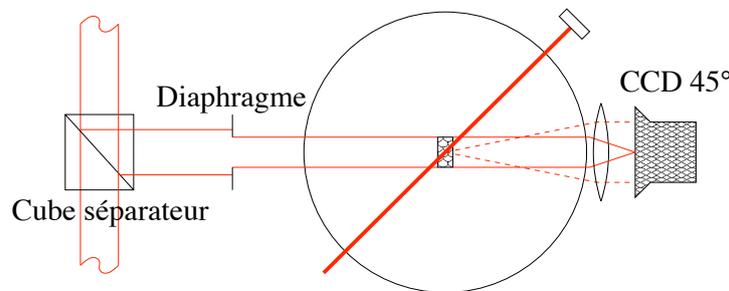


FIGURE 2.11 – Schéma du montage optique avec un éclairage en transmission en plus de la nappe.

2.4.3 Modes d'observation

Lumière diffusée : Les images réalisées pendant les expériences représentent la tranche formée par la nappe laser dans l'échantillon vue sous un certain angle (45° ou 135° suivant la caméra). Cette méthode présente l'avantage de montrer ce qui se passe au sein même de l'échantillon tout en gardant une définition spatiale de la zone observée très bonne. En effet, si l'on compare avec un signal en transmission, celui-ci contient de l'information sur ce qui se passe dans l'échantillon, mais intégré sur toute l'épaisseur traversée. Dans le cas de la lumière diffusée, si l'on reste dans un régime de diffusion simple, c'est-à-dire si le libre parcours moyen de la lumière est grand devant l'épaisseur traversée, la zone observée est un plan dont l'épaisseur est celle de la nappe laser. On garde ainsi une définition tridimensionnelle sur la position du diffuseur. La figure 2.12 montre le principe de cette méthode et une image réelle, prise dans un aérogel, est représentée sur la figure 2.13-a. La présence

17. La direction de polarisation doit être perpendiculaire au plan de diffusion.

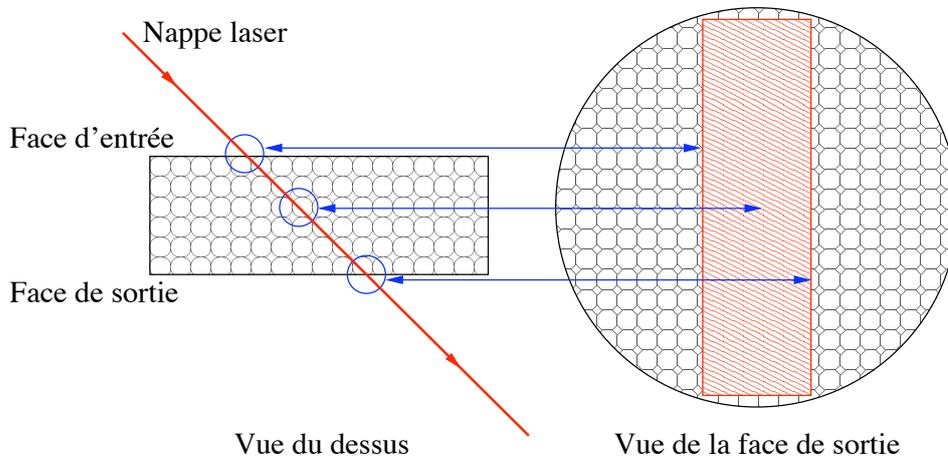


FIGURE 2.12 – Schéma de la nappe et de l'échantillon. La vue de face est l'image obtenue sur la caméra (celle à 45° sur le schéma). Ce qui se trouve au centre de la tranche éclairée est bien au centre de l'échantillon comme le montre la vue de dessus.

d'hétérogénéités de densité se traduit par une intensité diffusée plus grande. En d'autres termes, les zones brillantes sont caractéristiques de la présence de gouttes ou de bulles d'hélium à l'échelle sub-micronique. On remarque aussi sur l'image que les faces d'entrée et de sortie de l'échantillon sont plus brillantes que l'intérieur. Ceci traduit la diffusion de l'aérogel près des surfaces.

Un autre avantage de cette méthode est d'avoir un degré de liberté supplémentaire : l'angle. En effet, puisque l'on observe un point particulier du facteur de structure, on peut, en faisant varier l'angle, avoir accès à différents points du facteur de structure. Dans notre cas, la géométrie du cryostat réduit très fortement les angles accessibles, néanmoins, on dispose de 3 angles particuliers : 45° , 90° et 135° . Dans l'ensemble de cette thèse, seuls les angles 45° et 135° sont étudiés, car ils présentent un bon angle de vue sur l'échantillon (perpendiculaire aux faces) et minimisent les reflets gênants (principal problème à 90°). De plus l'un caractérise la diffusion vers l'avant (45°) et l'autre celle vers l'arrière (135°), ce qui nous permet de mesurer un facteur d'anisotropie du signal diffusé, dépendant de la taille des objets diffusants.

Tomographie : La tomographie est une technique pour accéder à l'information globale sur tout l'échantillon. Elle permet la localisation tridimensionnelle des diffuseurs. Cette technique consiste à faire une série de tranches parallèles dans tout l'échantillon et à reconstruire celui-ci en trois dimensions. Cette méthode est rendue possible par le montage d'une platine mobile motorisée à la base de la lentille L1 (*cf.* figure 2.12). En déplaçant cette lentille latéralement, on déplace la nappe dans l'échantillon. On peut alors faire autant de tranches que l'on désire et reconstruire

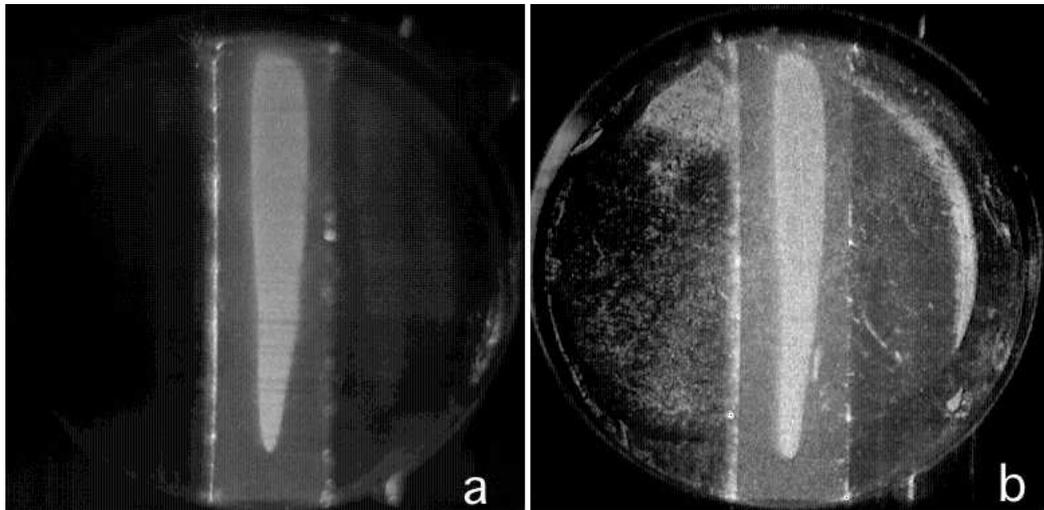


FIGURE 2.13 – a - Image prise lors de la condensation dans une isotherme à 4.5 K dans un aérogel par la caméra à 45° avec la nappe seule. b - Image à la même position de l'isotherme avec la superposition de la nappe et d'un faisceau en transmission. On voit la correspondance entre la zone brillante dans la nappe et une zone délimitée par une frontière en transmission.

une image tridimensionnelle de l'échantillon. Nous réalisons la reconstruction grâce au logiciel ImageJ¹⁸. La figure 2.14 montre trois vues de la reconstruction sous des angles différents lors d'une condensation à 4.5K.

Cette technique nous a été fort utile pour déterminer si, lors de l'évaporation, les zones brillantes observées dans l'aérogel étaient connectées, ou non, aux surfaces, signant la présence de nucléation. Par contre, elle présente l'inconvénient de nécessiter un arrêt sur l'isotherme. Une tomographie prend environ 30 minutes pour être réalisée.

Lumière transmise : Dans certaines conditions, il est aussi intéressant de mesurer le signal transmis pour disposer d'une information optique globale et instantanée sur tout l'échantillon et non seulement sur une seule tranche. Dans ce cas, nous sacrifions la caméra à 135° pour faire rentrer dans la cellule un faisceau laser étendu, qui vient se superposer à la lumière diffusée par la nappe sur la caméra à 45° . Ce montage est illustré sur la figure 2.11 et une image est représentée sur la figure 2.13-b. Par exemple, nous avons mis en place ce dispositif dans le cas de l'aérogel B102

18. ImageJ est un logiciel libre développé par la branche Image du National Institutes of Health aux USA. Il dispose d'un grand nombre d'extensions pour le traitement d'images et notamment de plusieurs extensions pour la reconstruction tridimensionnelle.

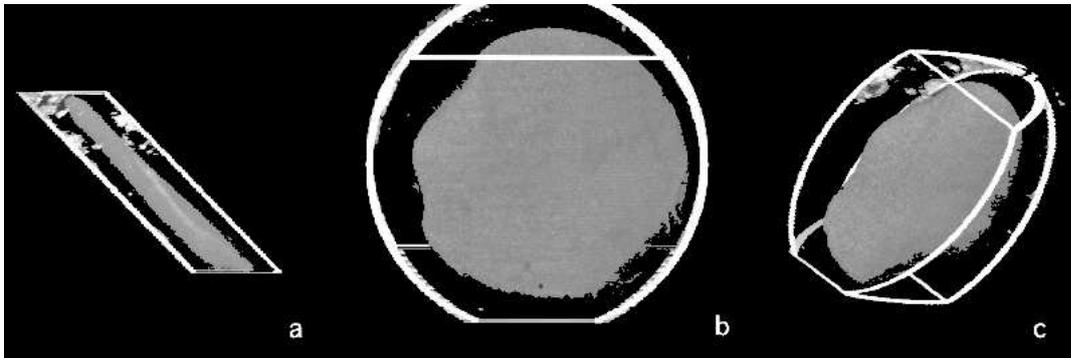


FIGURE 2.14 – Tomographie lors d’une condensation à 4.5 K dans l’aérogel B102. La partie visible de l’échantillon est matérialisée par les traits blancs, les zones diffusant la lumière par la partie sombre au centre de l’échantillon. **a** - Vue de face. **b** - Vue de côté. **c** - Vue en perspective.

pour identifier ce qui nous semblait être un ménisque. Dans ce cas, la crainte est de voir se remplir les parties de la cellule extérieure à l’échantillon (volumes morts) avant ou en même temps que celui-ci. Grâce à la combinaison des deux techniques, nous avons pu nous convaincre que le liquide apparaissait, hors de l’échantillon, une fois que celui-ci était plein.

2.4.3.1 Analyse de l’intensité diffusée

Régime de Rayleigh : Comme nous l’avons déjà mentionné, l’étude de la lumière diffusée permet d’obtenir des informations sur la répartition de la matière à l’échelle microscopique. Pour obtenir des informations quantitatives de la diffusion, il faut néanmoins que nous fassions un certain nombre d’hypothèses sur les diffuseurs. Tout d’abord nous devons estimer leur taille typique a pour savoir dans quel régime de diffusion nous sommes. Au regard des tailles typiques des mesoporeux que nous étudions, de 1 à 10 nm, on peut penser que les diffuseurs ont une taille bien inférieure à la longueur d’onde ($ka \ll 1$, avec k le vecteur d’onde), ce qui nous place dans le régime de diffusion *Rayleigh*. Ensuite, il faut faire des hypothèses sur leur forme et sur leur corrélation. Pour simplifier notre analyse, nous supposons que les diffuseurs sont sphériques de rayon a et indépendants. Nous discuterons plus tard la validité de ces hypothèses.

Sous ces hypothèses, l’intensité diffusée est isotrope et inversement proportionnelle au libre parcours moyen l de la lumière dans le milieu. l est relié à la section efficace de diffusion σ et la densité de diffuseurs N :

$$I \propto \frac{1}{l} = N\sigma$$

En diffusion *Rayleigh*, la section efficace s'écrit [38] :

$$\sigma = \frac{32}{27}(ka)^4 \cdot \Delta n^2 \cdot \pi a^2 \quad (2.1)$$

où Δn est le contraste d'indice¹⁹. Dans le cas nous concernant, il s'agit de la différence d'indice entre le gaz et le liquide $\Delta n = n_l - n_g$.

Nous pouvons donc écrire une relation liant l'intensité diffusée I , la densité de diffuseurs N et leur taille a . Cependant, N n'est pas un paramètre accessible de notre système. On lui préfère la fraction condensée ϕ , qui dépend à la fois de N , mais aussi de a :

$$\phi = \frac{4}{3}\pi a^3 \cdot N$$

dans le cas de gouttes de liquide dans la vapeur (représentation classique pour $\phi < 0.5$). Ou :

$$1 - \phi = \frac{4}{3}\pi a^3 \cdot N$$

dans le cas de bulles de vapeur dans le liquide (représentation classique pour $\phi > 0.5$). Pour tenir compte à la fois des deux cas, nous utiliserons l'approximation $\phi(1 - \phi) \simeq 4/3\pi a^3 \cdot n$. Ce qui permet d'écrire une relation liant le libre parcours moyen à la taille des diffuseurs et à la fraction condensée :

$$\frac{1}{kl} = \frac{8}{9}\phi(1 - \phi)(ka)^3 \Delta n^2 \quad (2.2)$$

Par la suite, nous ferons référence à cette équation sous l'appellation *équation de Rayleigh*.

Le libre parcours moyen étant inversement proportionnel à l'intensité diffusée, l'équation de Rayleigh nous permet d'obtenir une information sur la taille des diffuseurs, connaissant la fraction condensée.

Régime de Rayleigh-Gans : Le régime de *Rayleigh* suppose que les diffuseurs sont petits devant la longueur d'onde. De ceci découle l'isotropie de la diffusion. Cependant, comme nous le verrons dans le chapitre 5 sur les aérogels, l'intensité diffusée est anisotrope (facteur 5 entre 45° et 135°). Ceci montre que nous sommes à la limite de validité du régime de *Rayleigh* et que les diffuseurs ont une taille comparable à la longueur d'onde.

Heureusement, l'hélium a un indice de réfraction très faible et nous assure la validité du régime de *Rayleigh-Gans*, qui prolonge celui de *Rayleigh* pour les plus gros diffuseurs. En effet, la condition y est moins restrictive et s'écrit $ka(1 - \Delta n) \ll 1$.

19. La dépendance de la section efficace en fonction du carré du contraste d'indice n'est pas une spécificité du régime *Rayleigh*, mais reste valable au delà dans le régime *Rayleigh-Gans* où les diffuseurs deviennent comparables à la longueur d'onde.

Pour l'hélium, la différence $1 - \Delta n$ vaut 0.0028 à 2 K et diminue quand la température augmente. Nous sommes donc assurés d'être dans ce régime, tant que les diffuseurs restent plus petits que le micron.

Il est possible d'écrire une équation analogue à l'équation 2.2, liant le libre parcours moyen à la taille des diffuseurs et à la fraction. Cependant, il faut en plus tenir compte de l'angle de diffusion θ ²⁰. La relation s'écrit :

$$I \propto k\phi(1 - \phi)(ka)^3 \Delta n^2 \cdot G^2 \left[2ka \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] \quad (2.3)$$

où G est une fonction qui traduit l'anisotropie de la diffusion. Son expression est la suivante [38] :

$$G(x) = \frac{3}{x^3} (\sin x - x \cos x)$$

On remarque que G est égale à 1 quand les diffuseurs sont petits devant la longueur d'onde, ce qui correspond au régime de *Rayleigh*.

Dans le régime de *Rayleigh-Gans*, on peut mesurer a , indépendamment de ϕ , à partir du rapport d'anisotropie. En effet le rapport des intensités diffusées à 45° et 135° s'écrit directement :

$$\frac{I_{45}}{I_{135}} = \left(\frac{G(a, \theta = 45)}{G(a, \theta = 135)} \right)^2 \quad (2.4)$$

Le rapport d'anisotropie théorique pour des diffuseurs de 0 à 200 nm est reporté sur la figure 2.15.

20. L'angle de diffusion est l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffusé. Dans notre cas il vaut 45° ou 135° .

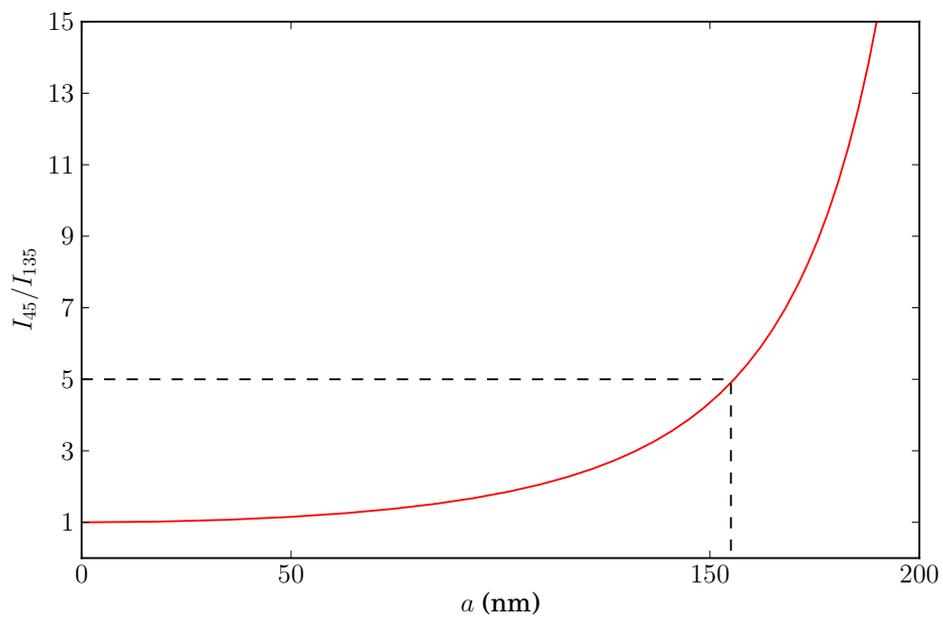


FIGURE 2.15 – **Rapport d'anisotropie.** Rapport d'anisotropie théorique en diffusion de Rayleigh-Gans pour des diffuseurs de rayon a . Nous verrons au chapitre 5 que nous observons un rapport d'anisotropie de 5 dans l'hélium à 4.8 K dans l'échantillon B102. La taille des diffuseurs correspondant est alors de 150 nm.

Chapitre 3

Les échantillons

Une large gamme de matériaux poreux existe, avec différents composants pour la matrice (silice, carbone...) et une grande variété de tailles, de géométries et d'organisations des pores. Parmi ces différents matériaux, nous avons choisi deux verres poreux massifs, le Vycor et les aérogels de silice.

Ce choix a été fait selon deux critères :

- Le premier est dicté par les objectifs physiques visés. Le Vycor est un matériau classique pour l'étude du confinement des fluides, grâce à ses pores cylindriques et son étroite distribution de tailles. Les aérogels sont les bons candidats pour l'étude du désordre dans les matériaux poreux.
- Le second critère, commun aux deux matériaux, est imposé par l'étude optique du comportement de l'hélium. Il est nécessaire que le signal de l'hélium soit supérieur à celui du matériau, ce qui exclut de fait les poudres ou les matériaux très diffusants.

Malgré leur appartenance aux verres de silice, ces deux matériaux présentent une structure microscopique et des propriétés macroscopiques très différentes. Pour bien comprendre ces différences, nous donnons un descriptif de la synthèse et des propriétés générales des deux matériaux. Après avoir brièvement exposé le cas du Vycor, nous reviendrons plus longuement sur les aérogels de silice, en détaillant notamment les méthodes développées pendant cette thèse pour améliorer la qualité des échantillons.

3.1 Le Vycor

Le Vycor est une famille de verres commerciaux, fabriqués par la société CORNING Incorporated, qui comporte à la fois des poreux et des verres normaux. Du fait de sa grande surface spécifique ($250 \text{ m}^2/\text{g}$), le Vycor poreux a beaucoup été utilisé comme piège à gaz, notamment dans les transistors à lampe. Il est aussi utilisé comme membrane perméable dans des électrodes électro-chimiques. C'est un

poreux classique, utilisé dans de nombreuses expériences de physique nécessitant, par exemple, de confiner un fluide ou de séparer la phase superfluide de la phase normale dans l'hélium.

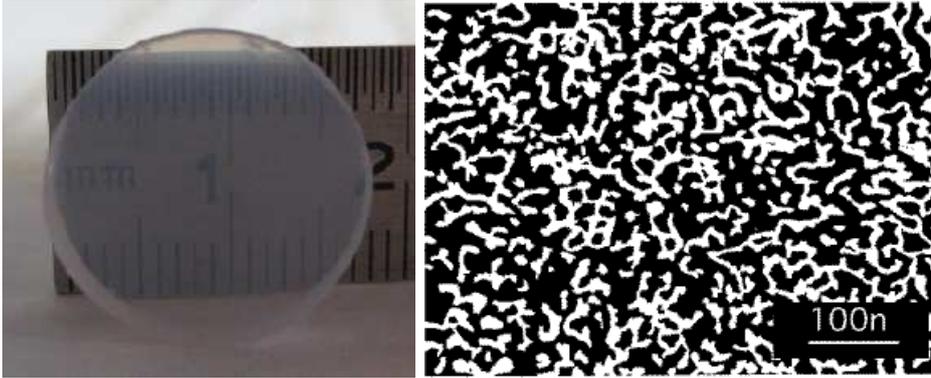


FIGURE 3.1 – Photographie de l'échantillon de Vycor étudié, ainsi qu'une image TEM d'une tranche de Vycor 7930 réalisée par Levitz [5].

Nous avons utilisé du Vycor 7930 que l'on retrouve dans les expériences de Brewer *et al.* [39]. L'échantillon, ainsi qu'une image en microscopie électronique en transmission (TEM) du Vycor 7930 faite par Levitz [5], sont représentés sur la figure 3.1. La photographie montre que le Vycor diffuse la lumière, mais reste, néanmoins, transparent pour une épaisseur de 4 mm. L'image TEM donne une représentation de l'organisation des cavités en réseau interconnecté de pores de tailles équivalentes.

3.1.1 Synthèse

Le Vycor s'obtient à partir d'un verre alkali-borosilicaté. La synthèse se déroule en deux étapes :

1. Lors d'un traitement thermique, une séparation de phase se produit entre une phase riche en oxydes de bore et alcalin et une phase pauvre. Cette dernière contient 96% de silice et constituera le produit final, une fois la phase riche enlevée.
2. La première phase est soluble dans l'acide, tandis que la deuxième ne l'est pas. La seconde étape consiste donc à tremper le verre dans une solution acide chaude.

Une fois toutes ces étapes réalisées, il ne reste plus que la phase pauvre en oxydes, qui présente un réseau de pores ramifié. L'origine de cette organisation vient du type de séparation de phase. En effet, celle-ci ne se fait pas par nucléation, mais par décomposition spinodale.

3.1.2 Propriétés

Les pores sont approximativement sphériques, ont un diamètre moyen de 7 nm¹, avec une distribution de tailles étroite (environ 20%).

Les principales propriétés macroscopiques du Vycor 7930 sont représentées dans le tableau 3.1. Nos échantillons se présentent sous la forme de disques légèrement opalescents de 16 mm de diamètre et d'épaisseur 1, 2 et 4 mm. Contrairement aux aérogels, le Vycor n'est pas un matériaux fragile et nous avons pu polir les surfaces de nos échantillons avec une méthode classique (drap de polissage à l'alumine avec une taille de grain de 1 µm).

| | |
|--------------------------|-----------------------|
| Densité | 1.5 kg/L |
| Surface spécifique | 250 m ² /g |
| Porosité | 30 % |
| Diamètre moyen des pores | 40 / 70 Å |

TABLEAU 3.1 – Principales propriétés du Vycor 7930.

3.2 Les aérogels de silice

Sous l'appellation *aérogels de silice* est regroupée une famille de verres poreux de structures similaires, mais de porosités très différentes, allant de 85 à 99.9%, dont le premier échantillon a été synthétisé par Steven Kistler en 1931. Outre de possibles utilisations comme matériaux isolants, les aérogels sont utilisés dans des détecteurs Čerenkov en physique des particules. Ils étaient aussi au cœur du système de récupération de la sonde *Stardust* de la NASA [40], qui a permis de récolter des poussières dans la queue de la comète *Wild 2*.

Il existe plusieurs types d'aérogels de silice, classés en fonction du pH de la solution durant la synthèse : les acides, les neutres et les basiques. Ces derniers étant les plus transparents, ils ont notre préférence.

En collaboration avec Florence Despetis, du laboratoire GES de l'université Montpellier II, nous avons synthétisé deux des trois échantillons étudiés pendant cette thèse, .

La synthèse des aérogels se déroule en trois étapes : la gélification, le vieillissement et le séchage. Les deux premières influencent fortement les propriétés microscopiques du matériau. Néanmoins, l'étape délicate de la synthèse est le séchage. En effet, la

1. Il semble toutefois exister deux sortes de Vycor 7930. La première présente des pores de 7 nm, tandis qu'une autre, plus récente, présente des pores de 4 nm. D'après nos mesures d'adsorption, nous pensons que nos échantillons ont des pores de diamètre supérieur à 4 nm, mais nous n'avons pas réalisé de mesure pour connaître la valeur exacte.

structure fragile des aérogels ne supportant pas les forces capillaires induites par la présence d'un ménisque², il est nécessaire de procéder à un séchage supercritique.

3.2.1 Synthèse

3.2.1.1 Les réactifs

Les différents réactifs utilisés pour la synthèse d'un aérogel sont :

Le précurseur : Un alcoxyde de silicium, le tétraméthoxysilane (**TMOS**, $Si(OCH_3)_4$) ou le tétraéthylloxysilane (**TEOS**, $Si(OC_2H_5)_4$) qui va être hydrolysé puis polymérisé ;

Le catalyseur : Une solution aqueuse qui va participer à l'hydrolyse et à la polymérisation de la silice. Nous verrons au paragraphe 3.2.1.3 comment elle influence la microstructure. Dans notre cas il s'agit d'une solution d'ammoniac 0.1 M (basique) ;

La réaction a lieu en solution et le solvant utilisé est un alcool³.

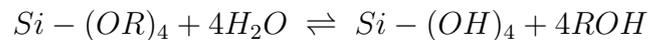
Les concentrations respectives en réactifs fixent les propriétés physiques de l'aérogel :

- Le rapport entre réactif et solvant fixe la porosité, plus il sera petit, plus l'aérogel sera léger ;
- Le choix du pH joue sur la cinétique de réaction et *in fine* sur la structure finale de l'aérogel.

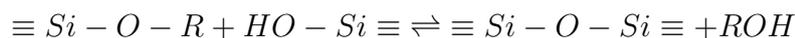
3.2.1.2 La gélification

La première étape de la synthèse consiste à former le gel. Les réactions chimiques qui se déroulent dans la solution sont :

- L'hydrolyse :



- La condensation :



2. Sauf dans le cas de l'hélium dont la tension de surface est très faible.

3. En principe, l'alcool utilisé correspond au groupement organique du précurseur, méthyl- ou éthyl-. Dans notre cas, Florence Despetis préfère utiliser de l'éthanol au méthanol pour des raisons de sécurité, même si le précurseur est le TMOS.

3.2.1.3 Influence du catalyseur

Le pH de la solution aqueuse joue un rôle très important. La réaction de condensation est fortement dépendante du pH, elle est favorisée par une catalyse basique, alors que l'hydrolyse l'est peu.

Dans des conditions de catalyse acide, l'hydrolyse est complète avant que la condensation commence, entraînant la formation d'une structure très ramifiée constituée d'entités élémentaires de petites tailles (de l'ordre du nanomètre). On parle d'agrégation limitée par la diffusion (DLA).

Par contre, une catalyse basique va favoriser la condensation et l'étape limitante est l'hydrolyse. Les monomères, peu nombreux, se lient entre eux, conduisant à la formation de particules élémentaires denses (quelques nanomètres). On parle d'agrégation d'amas limité par la diffusion (DLCA).

Une description détaillée est donnée dans la thèse de Sylvie Calas [41].

3.2.1.4 Le vieillissement

Une fois le gel synthétisé, c'est-à-dire la structure de brins de silice interconnectés formée dans la solution, une autre étape de la synthèse commence : le vieillissement. Pendant cette étape, le gel reste en solution et continue d'évoluer.

De nouvelles liaisons siloxanes se créent, ce qui a pour effet d'augmenter la rigidité du réseau mais aussi de diminuer la taille du gel, par contraction du réseau.

Cette étape est importante si l'on veut sécher le gel sans l'endommager et peut prendre plusieurs semaines dans le cas des aérogels légers.

3.2.1.5 Le séchage supercritique

La dernière étape est spécifique à l'aérogel⁴. Pour enlever l'éthanol et l'eau encore présents dans le gel, un séchage classique n'est pas envisageable. Les forces capillaires détruiraient la structure fragile du matériau. Il faut contourner le point critique, on procède donc à un séchage supercritique.

Le séchage supercritique, illustré sur la figure 3.2, consiste à chauffer le gel avec un excès d'alcool dans un autoclave jusqu'à une température et une pression au delà de point critique (isochore 1), puis à dépressuriser à température constante (isotherme 2) et enfin à refroidir jusqu'à la température ambiante le produit sec.

Pour ne pas détruire le gel, chaque étape doit être faite lentement : 24 heures pour le chauffage et 24 heures pour la dépressurisation. Les principaux problèmes à éviter sont :

- La présence de gradients thermiques dans le gel ;

4. On parle de gel pour la structure en solution. Les produits secs sont les xérogels et aérogels. Le premier se trouve sous forme de poudre et résulte d'un séchage classique, le second conserve la structure du gel et est un solide.

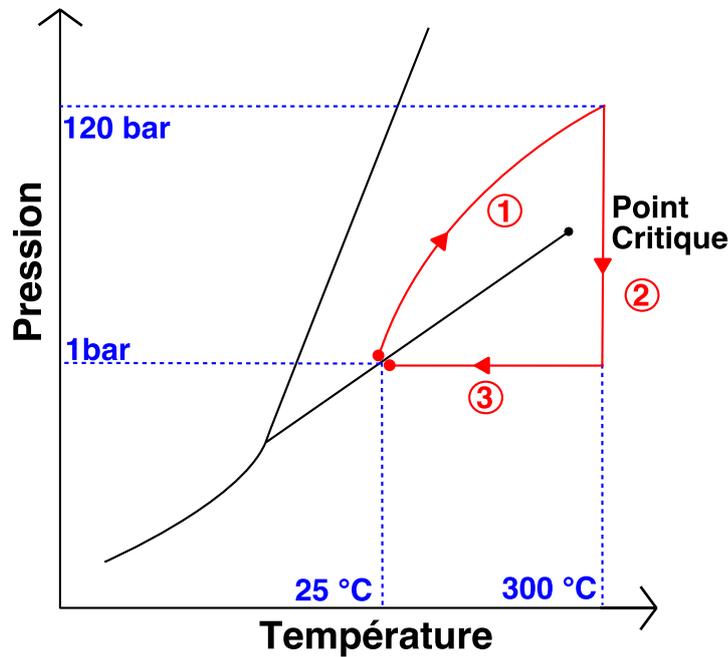


FIGURE 3.2 – Courbe d'un séchage supercritique dans le schéma du diagramme de phase de l'éthanol

– La reconcondensation de l'alcool lors de la dépressurisation. Ils sont à l'origine des fractures et des défauts sur la surface. En pratique, beaucoup d'échantillons ne passent pas cette étape.

3.2.2 Structure

Une particularité des aérogels est de présenter une structure fractale. Elle est due à la grande distribution de tailles obtenue durant la synthèse.

Une image prise en microscopie électronique en transmission par Florence Despetis d'un aérogel basique de 95% issu de la même synthèse que notre échantillon B102, est représentée sur la figure 3.3. Les brins de silice sont visibles, ainsi que les différentes tailles de pores que l'on peut rencontrer. Il faut préciser que l'image a été prise sur une poussière d'aérogel et qu'elle ne représente pas nécessairement la structure exacte d'un échantillon massif. Elle reste, néanmoins, l'une des meilleures représentations visuelles de la microstructure.

Pour aller plus loin dans la description microscopique, il faut étudier les aérogels en diffusion aux petits angles. La figure 3.4 montre les observations faites avec des neutrons par Vacher *et al.* pour des échantillons de synthèses différentes. Le régime

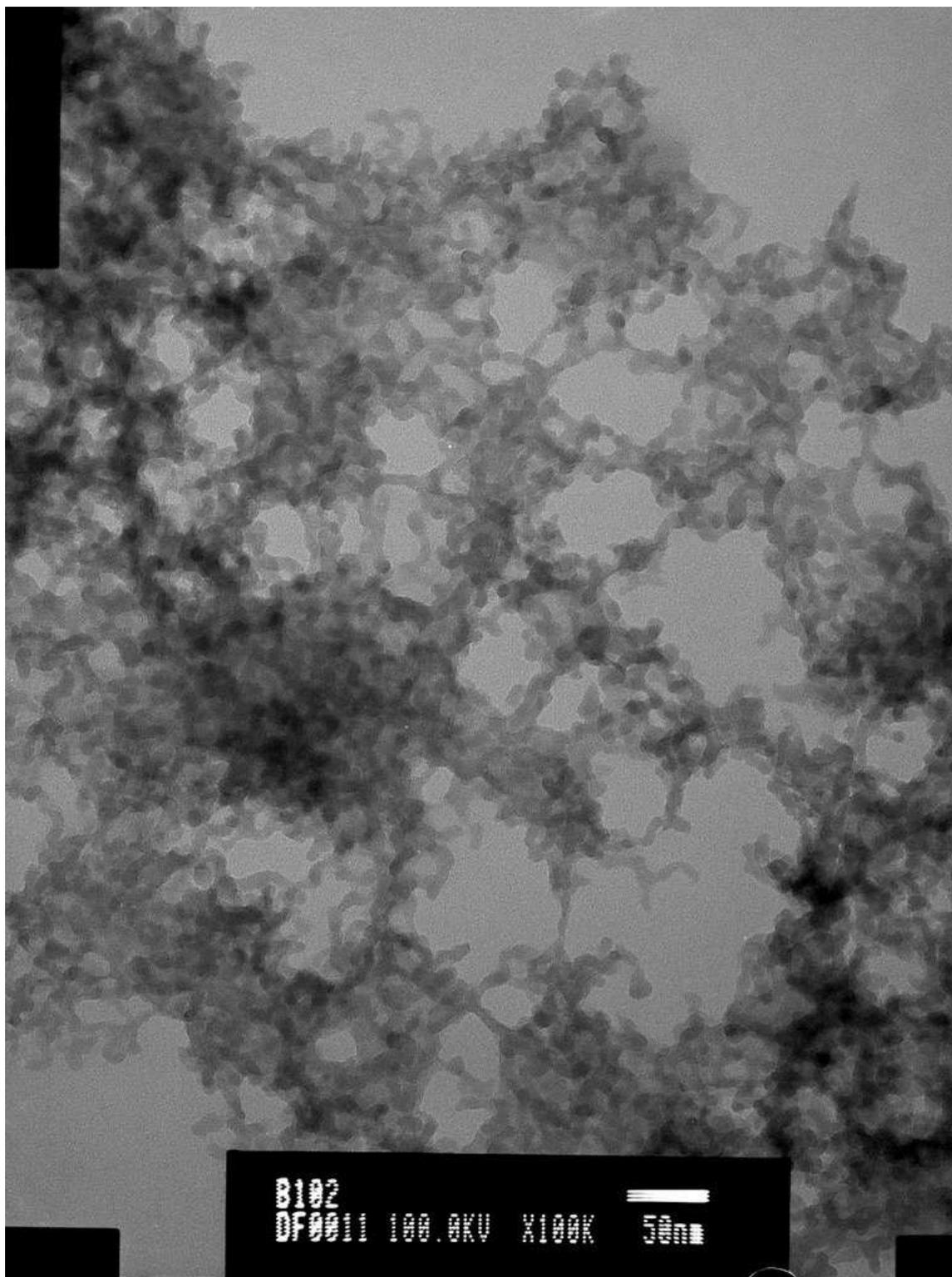


FIGURE 3.3 – *Structure d'un aérogel.* Image TEM d'un aérogel basique 95% issu de la même synthèse que notre échantillon B102. Image et synthèse faites par Florence Despetis.

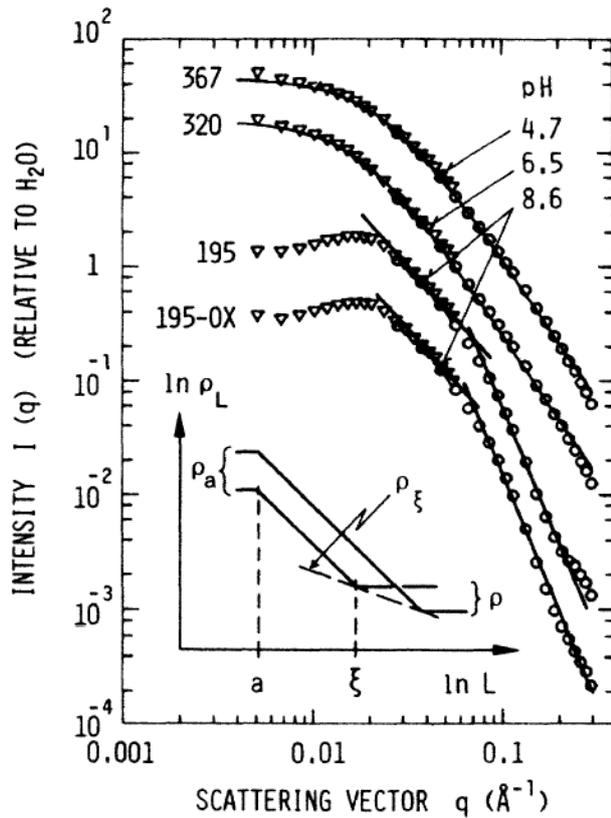


FIGURE 3.4 – *Diffusion de neutrons dans les aérogels.* Diffusion de neutrons aux petits angles dans des aérogels de synthèses différentes. Des aérogels pour trois pH différents sont présentés, une version oxydée de l'échantillon basique (195-OX) est aussi montrée. L'étendue du régime fractal diminue quand le pH augmente, ce qui traduit une distribution de tailles de cavité plus resserrée. Reproduit d'après [7].

intermédiaire, entre la saturation aux petits vecteurs d'onde et l'évolution en q^{-4} aux grands vecteurs d'onde⁵, correspond au régime fractal. Ce régime est moins étendu pour les aérogels basiques que pour leurs équivalents acides. Néanmoins les aérogels basiques présentent des *pores* de taille supérieure [?].

3.2.3 État de surface

Nous avons été confrontés, plus particulièrement, au problème de la diffusion spécifique des surfaces des échantillons. Elle est causée par l'état de surface des bords éclairés par la nappe laser. Ceci se traduit sur nos images par deux zones brillantes sur les bords de la tranche éclairée par la nappe. Le problème se pose surtout dans les échantillons fins, pour lesquels les zones brillantes deviennent de l'ordre de l'épaisseur de l'échantillon. Nous avons donc essayé d'améliorer la qualité de surface de nos échantillons. Dans les premiers échantillons, la qualité de surface

5. La saturation aux petits vecteurs d'onde intervient quand q correspond à des longueurs supérieures à la longueur de corrélation du gel. Le régime en q^{-4} , dit régime de Porod, correspond à la diffusion par la surface des brins de silice, donc quand q correspond à des longueurs inférieures au diamètre des brins.



FIGURE 3.5 – *Photographie de deux moules à aérogel.* Les échantillons sont directement synthétisés dans des moules de la bonne dimension (diamètre 14 mm et épaisseur 4 mm). Un moule est composé d'une bague en verre et de deux plaques en téflon pour assurer le meilleur état de surface possible des faces du cylindre. La photo montre deux moules partageant une même plaque. La solution est injectée dans une encoche faite dans la bague en verre.

était dégradait par la découpe de l'échantillon⁶. Pour s'affranchir de la découpe, nous avons synthétisé des aérogels avec la forme et les dimensions de la cellule expérimentale. Nous avons réalisé, en collaboration avec Florence Despetis, des moules spéciaux, comme représenté sur la figure 3.5. Les deux extrémités du cylindre, qui sont les surfaces éclairées par la nappe, sont en contact avec des plaques en téflon polies, pour minimiser les risques de défaut et d'adhérence du gel. La différence obtenue est illustrée sur la figure 3.6 où sont représentées des images des aérogels B55 (découpe à la scie) et B102 (sans découpe). Les deux échantillons ont la même épaisseur, 4 mm, mais l'épaisseur de la zone diffusante en entrée et sortie du B55 est beaucoup plus importante.

Néanmoins, aux petits angles ($< 10^\circ$) les surfaces diffusent encore beaucoup par rapport au volume⁷. Il est difficile de réaliser des expériences de diffusion de lumière dans ces conditions.

6. Les échantillons, sont des cylindres de 2 à 4 mm d'épaisseur et de 1 à 2 cm de diamètre. Certains échantillons ont été découpés avec une fraise de dentiste dans des cylindres plus longs.

7. Ceci se traduit par le fait que l'on ne peut distinguer le centre de l'échantillon des surfaces lorsque l'on regarde la nappe à petit angle. De plus la diffusion des surfaces de l'échantillon sec est comparable à celle de l'hélium au cours d'une isotherme.

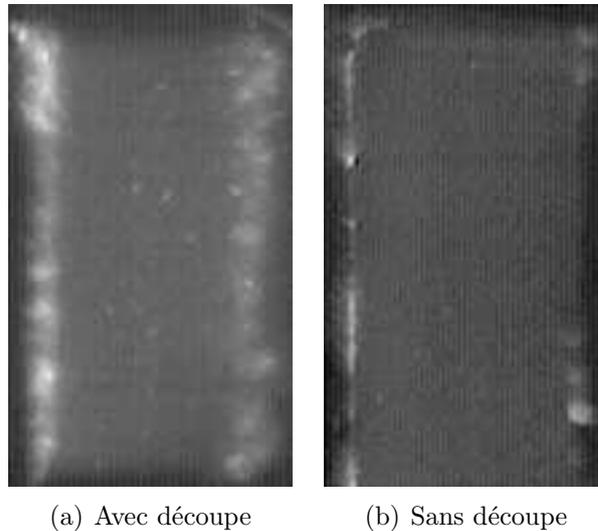


FIGURE 3.6 – **Amélioration de l'état de surface des échantillons.** L'échantillon **(a)** (B55) a été découpé dans un cylindre et présente un mauvais état de surface, visible par l'épaisseur de la zone diffusante de chaque côté de la tranche. L'échantillon **(b)** (B102) a été synthétisé directement aux bonnes dimensions et l'état de surface est bien meilleur. Les deux échantillons font 4 mm d'épaisseur.

3.2.4 Les échantillons étudiés

Nous avons réalisé des mesures sur trois aérogels différents. Nous rappelons ici leurs caractéristiques :

B55 est un aérogel de densité 55 g/L (porosité 97.5%) synthétisé à l'université NorthWestern à Evanston par J. Pollanen et qui nous a été gracieusement donné par W. Halperin. Il a été obtenu par la méthode 2-steps⁸. Nous disposons d'un barreau de diamètre 10 mm dans lequel nous avons découpé une tranche de 4 mm d'épaisseur ;

B35 est un aérogel de densité 35 g/L (porosité 98.5 %), synthétisé par F. Despetis, par une méthode 1-step. L'échantillon est directement synthétisé avec la bonne forme : diamètre 14 mm et épaisseur 4 mm ;

B102 est un aérogel de densité 102 g/L (porosité 95 %), synthétisé par F. Despetis, par une méthode 1-step. Une image de cet échantillon est montrée sur la figure 3.7.

8. La méthode 2-steps est différente de celle décrite ci-dessus et est utilisée pour obtenir des aérogels extrêmement légers (porosité supérieure à 98%). L'idée est de s'affranchir des problèmes de cinétique rencontrés pour les aérogels légers en combinant les avantages de la synthèse acide (favorisant l'hydrolyse) et de la synthèse basique (favorisant la polymérisation). La méthode consiste à changer le pH de la solution au cours de la gélification.

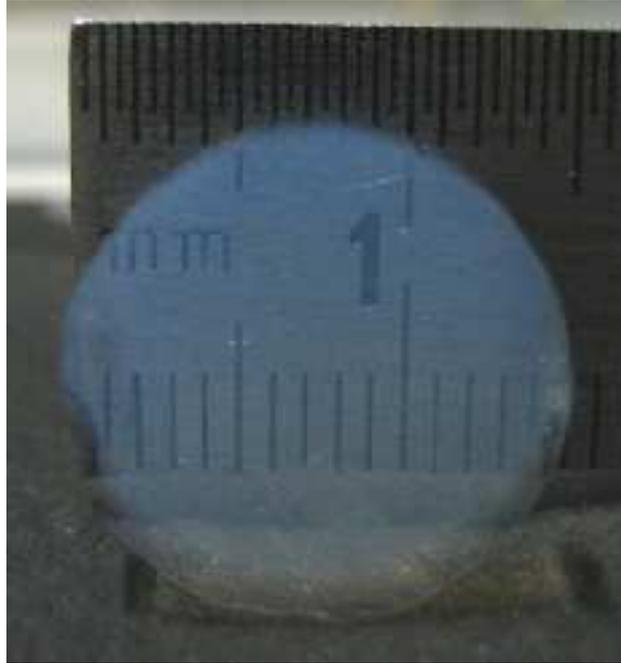


FIGURE 3.7 – **Échantillon B102**. Photographie de l'échantillon B102 utilisé au cours de cette thèse.

Les deux derniers échantillons ont été synthétisés dans les moules spécifiques. Nous avons particulièrement étudié le B102 et dans une moindre mesure le B35. Le B55 s'est avéré très hétérogène et nous ne lui accorderons qu'une place limitée dans l'exposé des résultats.

Chapitre 4

Adsorption et désorption dans le Vycor

Les isothermes d'adsorption dans le Vycor présentent, à suffisamment basse température, un cycle d'hystérésis. D'après la nomenclature de L'IUPAC [42], le vycor se classe dans la catégorie des poreux donnant lieu à des cycle de type H2. L'adsorption est progressive et ne présente pas de palier de pression, tandis que la désorption est beaucoup plus abrupte, donnant au cycle une forme triangulaire. Ce comportement résulte, selon la classification de l'IUPAC, de l'arrangement microscopique du matériau en un réseau de pores interconnectés de différentes tailles.

En parallèle à notre étude de l'hélium dans les aérogels de silice, nous avons choisi de nous intéresser au Vycor pour avoir un point de comparaison à un matériau poreux plus usuel. L'adsorption et la désorption des fluides dans le Vycor ont en effet fait l'objet de nombreuses études expérimentales (Brewer *et al.* [39] pour l'hélium, Page *et al.* [14], Morishige *et al.* [43]...) et théoriques (Saam et Cole [10], Ball et Evans [11]...). Nous disposons ainsi d'un large support auquel comparer nos observations.

Grâce à la précision expérimentale acquise lors de l'étude des aérogels de silice, ainsi qu'à l'apport de l'optique, nos expériences sur l'hélium dans le Vycor apportent un certain nombre d'éléments nouveaux aux débats concernant l'origine de l'hystérésis, la nature du point critique confiné et les mécanismes à la désorption.

4.1 Comportement général

4.1.1 Présentation des isothermes dans le Vycor

Dans cette première partie nous allons étudier qualitativement les isothermes de l'hélium confiné dans le Vycor pour dégager les problématiques pertinentes.

4.1.1.1 Expériences précédentes

Brewer et Champeney ont étudié, en 1962, l'effet du confinement de l'hélium dans le Vycor [39]. L'étude comporte des isothermes pour quatre températures 1.7, 2.02, 3.15 et 4.22 K, la désorption n'étant pas reportée pour 1.7 K. Les auteurs ne se concentrent pas spécifiquement sur le cycle d'hystérésis, mais plutôt sur le régime de film à basse pression, afin d'obtenir des informations sur les premières couches d'atomes adsorbés et notamment leur densité¹. Les informations sur les cycles d'hystérésis sont principalement qualitatives, avec notamment la fermeture du cycle entre 3.15 et 4.22 K.

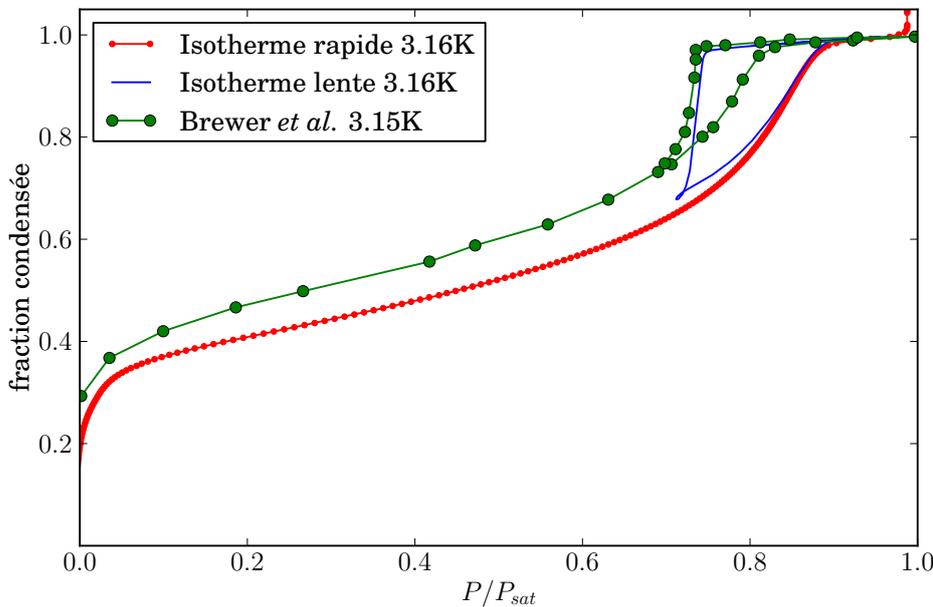


FIGURE 4.1 – **Isothermes de l'hélium dans le Vycor.** Comparaison de l'isotherme à 3.15 K obtenue par Brewer et al. [39] à deux isothermes que nous avons réalisées à 3.16 K. L'isotherme rapide est faite à un débit de $2 \text{ ccTPN} \cdot \text{min}^{-1}$, la lente à $0.08 \text{ ccTPN} \cdot \text{min}^{-1}$. On remarque que le coude de la désorption est le même pour l'isotherme lente et pour celle de Brewer. Par contre la condensation capillaire intervient à plus basse pression dans les mesures de Brewer.

L'isotherme à 3.15 K est représentée sur la figure 4.1. Elle est comparée aux isothermes que nous avons obtenues à 3.16 K. Pour le Vycor, où le décalage à la

1. Cette étude met en avant la grande densité des premières couches adsorbées. Elle est évaluée à 210 g/L à 3.15 K, soit 1.5 fois la densité du liquide.

pression de vapeur saturante est important, il est habituel de représenter la pression normalisée par la pression de vapeur saturante (P/P_{sat}). Nos isothermes sont de deux types différents. L'une, rapide (réalisée au débitmètre à $2 \text{ ccTPN} \cdot \text{min}^{-1}$.) comporte la branche d'adsorption complète. La seconde, lente (réalisée grâce au réservoir à un débit de $0.08 \text{ ccTPN} \cdot \text{min}^{-1}$.), est limitée au cycle d'hystérésis.

4.1.1.2 Description des isothermes

Le comportement général sur la branche d'adsorption est le suivant :

- À basse pression, un film se crée à la surface de l'échantillon du fait du potentiel attractif qu'exerce la silice sur l'hélium. Le Vycor ayant une très grande surface spécifique, le film représente une grande part de l'hélium condensé, entre 40 et 50% ;
- Lorsqu'on se rapproche de la pression de vapeur saturante, la fraction d'hélium condensé grimpe rapidement pour atteindre 100% à des valeurs de pression légèrement plus basses que la pression de vapeur saturante (rapport P/P_{sat} entre 0.8 et 0.9).

Lors de la désorption, le scénario est différent, puisqu'un cycle d'hystérésis existe. Cependant le changement n'est pas seulement dû à un décalage de la courbe aux plus basses pressions. Alors que la condensation est toujours progressive, l'évaporation est caractérisée par un coude très prononcé marquant le début d'un quasi-palier de pression.

4.1.1.3 Comparaison des isothermes

Les isothermes obtenues par Brewer *et al.* et celles que nous avons obtenues sont très similaires. La forme du cycle, triangulaire, est la même, la courbe d'adsorption à basse pression a le même comportement et la phase dense présente la même compressibilité. Le coude caractéristique de la désorption est lui aussi très similaire entre les deux isothermes et se situe à une pression relative de 0.7.

Cependant plusieurs différences existent. En premier lieu le film est plus important dans les mesures de Brewer et représente une fraction plus élevée à toutes les pressions. Une explication possible est la subsistance d'un film à $P = 0 \text{ mb}$ dans notre expérience, malgré le soin apporté au pompage de l'échantillon². De plus la condensation capillaire à l'adsorption intervient à plus basse pression dans les mesures de Brewer. Ces deux effets conjugués réduisent la taille du cycle d'hystérésis obtenu par Brewer par rapport à celui que nous mesurons.

Comme nous allons le voir par la suite, nos mesures présentent une autre différence avec celles de Brewer, puisque nous observons un cycle d'hystérésis jusqu'à

2. Avant de réaliser une isotherme depuis l'état vide, l'échantillon est pompé pendant 12 heures à 100 K.

4.6 K, soit bien au delà de 4.2 K. Ceci peut s'expliquer, soit par la plus grande précision de nos mesures, soit par une possible différence de la taille des pores entre les deux échantillons mesurés. Pour cette raison, il serait intéressant de réaliser une mesure de taille de pore dans notre échantillon par la méthode BET pour la comparer à la valeur du rayon mesuré par cette méthode par Brewer *et al.* (35.4 Å).

4.1.1.4 Difficultés expérimentales

Avant d'aller plus en avant dans la description des observations, il est intéressant de détailler les problèmes expérimentaux que nous avons rencontrés avec le Vycor et auxquels nous étions peu habitués avec les aérogels.

Nécessité d'aller à basse température : Brewer reporte une fermeture de l'hystérésis pour une température comprise entre 3.15 et 4.22 K. Nous avons pu observer des cycles jusqu'à 4.6 K, ce qui nous a permis d'acquérir des mesures dans le mode de fonctionnement normal du cryostat (4.3 - 10 K). Cependant les cycles étaient relativement petits et aucun signal optique n'était observé. Nous avons donc procédé à des mesures à plus basse température avec un fonctionnement en mode *pot 1K* et nous avons pu atteindre 3 K³.

Limites du dispositif de contrôle de la quantité adsorbée : Les basses températures obligent à travailler à basse pression. Comme nous ne dépassons jamais la pression de vapeur saturante, les pressions de travail à 3 K sont comprises entre 100 et 240 mb. Or, la quantité de matière contenue dans le réservoir de contrôle (du gaz) est proportionnelle à la pression qui y règne. Ainsi, à basse température, la quantité de matière susceptible d'être transférée diminue rapidement - comme la pression de vapeur saturante- alors même que l'hystérésis s'agrandit et que la densité du liquide augmente. Il faut donc transférer de plus en plus de matière alors que les capacités du dispositif sont de plus en plus faibles.

En pratique, nous ne pouvons réaliser des cycles d'hystérésis complets que jusque vers 3 K. Il serait très intéressant d'aller à plus basse température pour obtenir plus de signal optique, mais ceci nécessite des modifications importantes du dispositif expérimental que nous n'avons pas eu le temps de réaliser durant cette thèse.

4.1.2 Évolution des isothermes avec la température

Maintenant que nous connaissons la forme générale d'une isotherme de l'hélium confiné dans le Vycor, nous pouvons étudier qualitativement l'influence de la tem-

3. Grâce à l'important décalage en pression de l'hystérésis ($\Delta P \sim 100$ mb), nous n'avons pas besoin de la même stabilité en température que pour les aérogels ($\Delta P \sim 5$ mb) pour obtenir une précision suffisante sur la pression. En dessous de 4.2 K, nous ne disposons que d'une stabilité de 1 mK, introduisant un bruit sur la pression de l'ordre de 1 mb.

pérature.

4.1.2.1 Évolution de la forme

Au cours des deux campagnes de refroidissement avec le Vycor, nous avons pu réaliser des isothermes pour 17 températures différentes entre 3 et 5.2 K. Quatre d'entre elles sont représentées sur la figure 4.2 : 3.16, 3.75, 4.34 et 4.9 K.

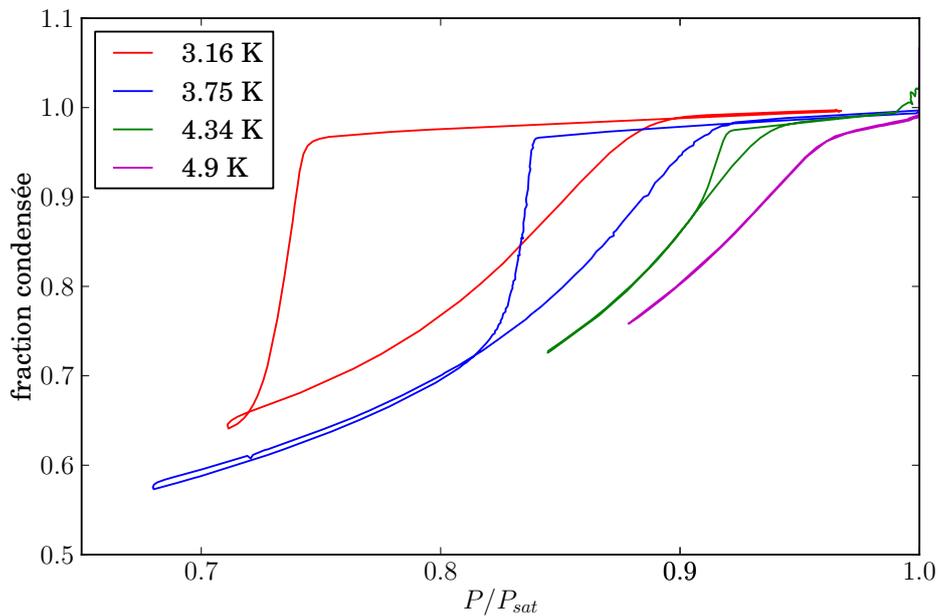


FIGURE 4.2 – **Isothermes d'adsorption et de désorption pour les températures 3.16, 3.75, 4.34 et 4.9 K.** Le cycle d'hystérésis se réduit quand la température augmente. Il a totalement disparu à 4.9 K. La fraction est calculée dans l'hypothèse où la densité du liquide confiné est celle de l'hélium pur.

On peut faire deux observations sur le cycle d'hystérésis. D'une part, la hauteur (fraction) et la largeur (pression) diminuent quand la température augmente, le cycle disparaissant complètement entre 4.34 et 4.9 K. D'autre part, la taille du cycle reste modeste, même à froid, par rapport à ce que l'on observe dans les aérogels de silice. À 3.16 K l'hystérésis représente à peine 30% de la fraction condensée, à comparer à 80% à 4.5 K pour les aérogels. Cette différence reflète une contribution plus importante du film à la quantité d'hélium adsorbée pour le Vycor que pour les aérogels⁴.

4. L'origine est, sans doute, la différence entre les deux matériaux en termes de taille et de

De plus, pour les températures étudiées, le cycle a une forme triangulaire, avec notamment un coude très marqué à la désorption, suivi d'un quasi-palier de pression. Celui-ci est plus marqué pour les deux températures les plus basses. Il est aussi important de noter que l'isotherme à 3.16 K a été faite dans les limites de fonctionnement de notre dispositif de contrôle de la matière adsorbée et qu'en l'état nous ne pouvons garantir que le cycle ait été parcouru dans sa totalité⁵.

4.1.2.2 Forme au delà de la fermeture

La fermeture du cycle intervient entre 4.6 et 4.65 K. Nous reviendrons plus en détail sur la fermeture et la température T_h qui lui est associée dans le paragraphe 4.3. Cette température de fermeture est surprenante en regard des travaux de Brewer *et al.* sur un système équivalent (hélium + Vycor) qui reportent dans [39] une isotherme réversible à 4.22 K. Cette différence s'explique par la plus grande précision et le plus grand nombre de points de nos mesures. Ainsi dans la gamme de pression où nous observons un cycle d'hystérésis à 3.75 et 4.34 K (P/P_{sat} compris entre 0.9 et 0.95), Brewer dispose de trois points à l'adsorption et de zéro à la désorption.

Au delà de 4.7 K, la figure 4.3 montre que, même s'il n'existe plus d'hystérésis, un coude persiste à des pressions plus basses que la pression de vapeur saturante. Ce coude, qui nous permet de définir un point caractéristique de l'isotherme au delà de la fermeture de l'hystérésis, devient de moins en moins marqué au fur et à mesure que la température augmente. À 5.1 K, il est difficilement repérable.

4.1.2.3 Points caractéristiques

Dans la suite de ce chapitre, nous allons avoir besoin de quantifier l'hystérésis, notamment pour comprendre son évolution avec la température. Pour ce faire, nous utilisons les coordonnées de différents points caractéristiques du cycle (la figure 4.4-a montrant un exemple pour le cycle à 3.75 K) :

- Le point d'ouverture haut P_a , qui correspond aux derniers pores remplis ;
- Le point d'ouverture bas P_b , qui correspond aux derniers pores vidés ;
- Le point médian de l'adsorption $(P_a + P_b)/2$, qui correspond aux pores moyens dans une vision de pores indépendants⁶ ;

géométrie des pores, qui favorise le Vycor par rapport aux aérogels en termes de surface par unité de volume.

5. Le parcours de l'isotherme se fait d'abord par la désorption, puis le débit est inversé pour faire la branche d'adsorption. Dans le cas de 3.16 K, le demi-tour a pu être fait alors que la désorption n'était pas encore dans le régime réversible. Ceci met en évidence l'une des principales limitations de notre dispositif de mesure.

6. Ceci suppose que la condensation des plus petits pores commence à P_b . En fait, la condensation peut commencer à une pression supérieure. Dans ce cas, la taille obtenue sera une borne inférieure de la taille moyenne.

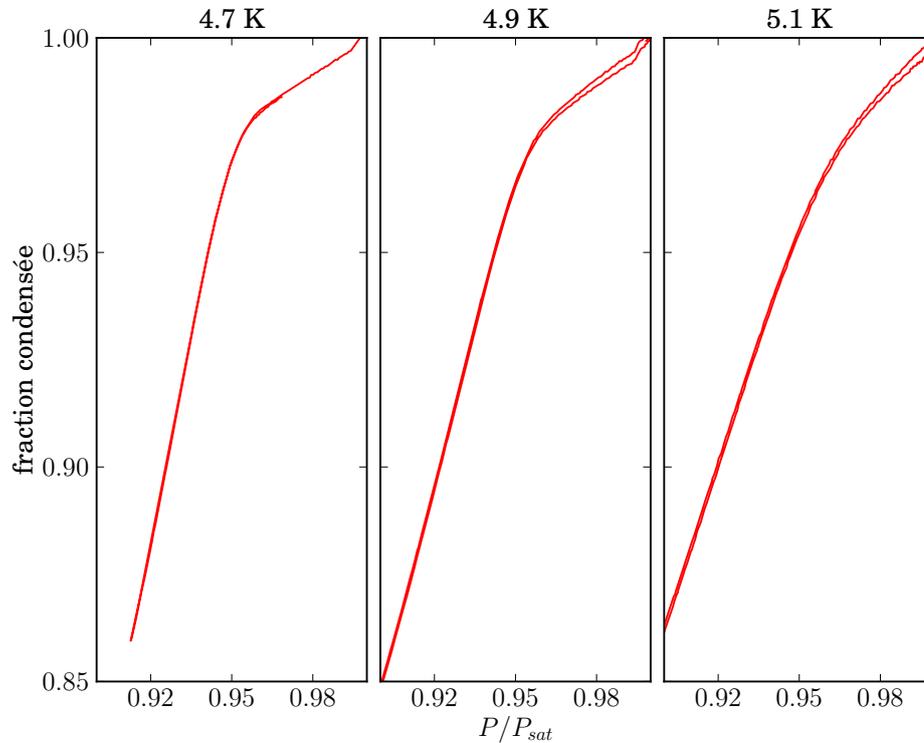


FIGURE 4.3 – **Évolution de la forme des isothermes au delà de la fermeture du cycle d’hystérésis.** Un coude marqué pour des pressions plus basses que la pression de vapeur saturante se substitue au cycle d’hystérésis. Le coude est moins marqué à l’approche de T_c .

- Le coude caractéristique de la désorption P_c , qui, dans une vision de pore blocking, correspond à la taille telle que les pores plus gros percolent à travers l’échantillon.

Une fois l’hystérésis fermée, nous déterminons la pression du coude comme indiqué sur la figure 4.4-b pour l’isotherme à 4.9 K.

La figure 4.5 montre alors l’évolution des différents points caractéristiques de l’hystérésis en fonction de la température. La fermeture de l’hystérésis se caractérise par la convergence des différentes courbes vers un même point. Dans les prochains paragraphes, nous verrons comment cette évolution se compare à différentes théories de l’hystérésis.

Au delà de l’hystérésis, la position du coude s’extrapole à peu près à ce point de convergence quand on se rapproche de T_h . Ceci pourrait laisser supposer que le coude est associé au remplissage complet du pore (P_c , au delà de T_h , serait équivalent

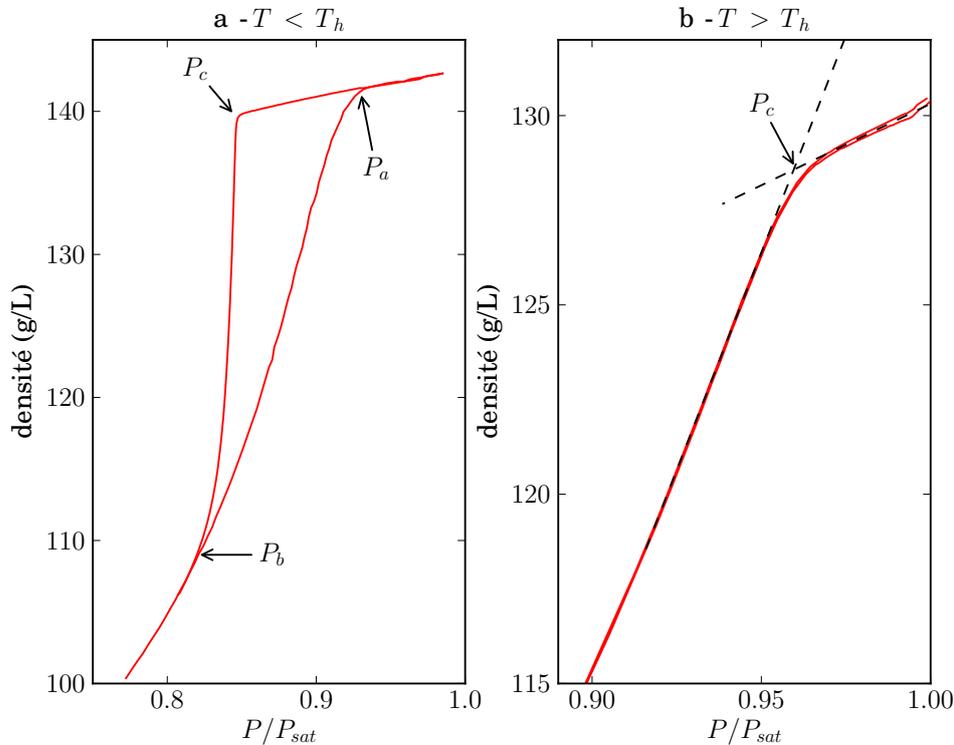


FIGURE 4.4 – **Points caractéristiques.** **a** $T < T_h$ les points caractéristiques sont les points d'ouverture haut (a) et bas (b) de l'hystérésis et le coude de la désorption (c). Le point médian entre a et b est aussi souvent utilisé. **b** $T > T_h$ la position du coude peut être repérée grâce à la méthode indiquée.

à P_a). Nous discuterons également cette question plus loin.

4.1.2.4 Courbe de coexistence

Dans un premier temps, nous pouvons comparer la courbe de coexistence de l'hélium pur avec celle de l'hélium confiné dans le Vycor. La définition des deux phases est aisée pour le fluide pur. Pour le fluide confiné, nous avons choisi de prendre les mêmes conventions de Burgess *et al.* [15], à savoir les points d'ouverture haut et bas de l'hystérésis (P_a et P_b de la figure 4.4-a).

La figure 4.6 montre comment se situent ces différents points caractéristiques par rapport à la courbe de coexistence de l'hélium pur. La courbe de rosée (basse densité) est décalée vers les hautes densités, ce qui souligne l'importance du film dans la quantité de fluide adsorbé. La courbe d'ébullition est elle aussi légèrement

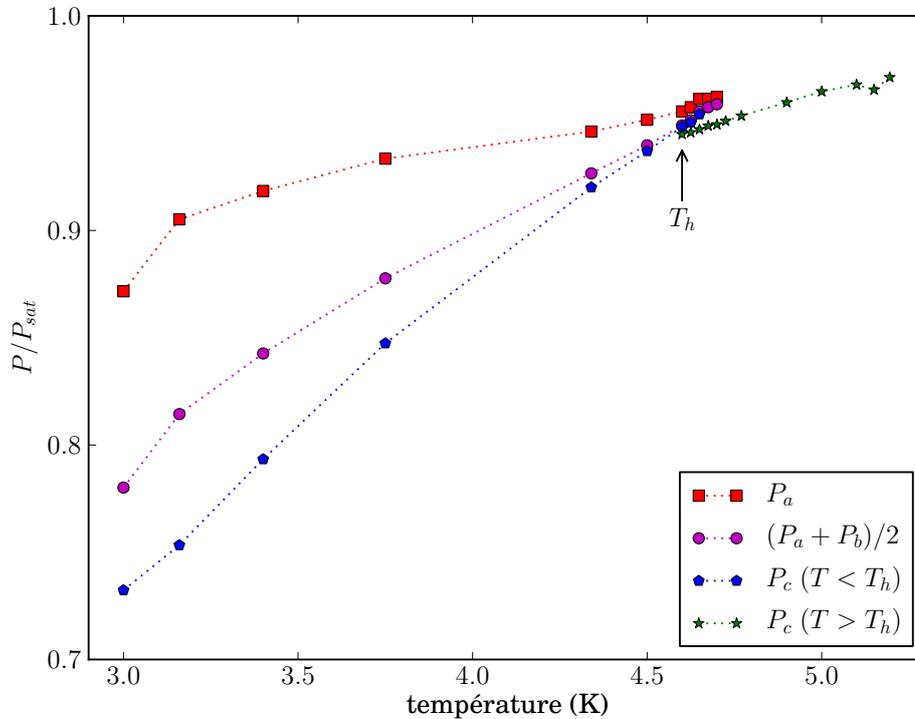


FIGURE 4.5 – **Points caractéristiques.** Évolution en température des différents points caractéristiques de la figure 4.4. Toutes les courbes convergent vers un même point à T_h .

décalée vers les hautes densités. Nous reviendrons sur cet effet dans la suite. Enfin la courbe de coexistence se ferme à la température de fermeture de l'hystérésis T_h , qui est plus basse que la température critique de l'hélium.

En comparaison, le diagramme de phase du CO_2 confiné dans le Vycor a été mesuré par Burgess *et al.* et repris par Gelb *et al.* [45]. Les données, extraites de [15] et tracées dans les mêmes coordonnées que la figure 4.6, sont représentées sur la figure 4.7-(a). On remarque un comportement comparable pour la courbe de rosée. Par contre, contrairement à notre cas, la courbe d'ébullition est confondue, à la précision des mesures près, à celle du CO_2 pur.

Burgess *et al.* ont interprété leurs mesures en termes de comportement universel des fluides confinés. Cette conclusion est fondée sur la figure 4.7-(b), qui montre les courbes de coexistence dans le Vycor pour le dioxyde de carbone et le xénon dans un diagramme densité-température, où ces deux quantités sont normalisées par leurs valeurs à la fermeture de l'hystérésis (ρ_c et T_h). La superposition des courbes

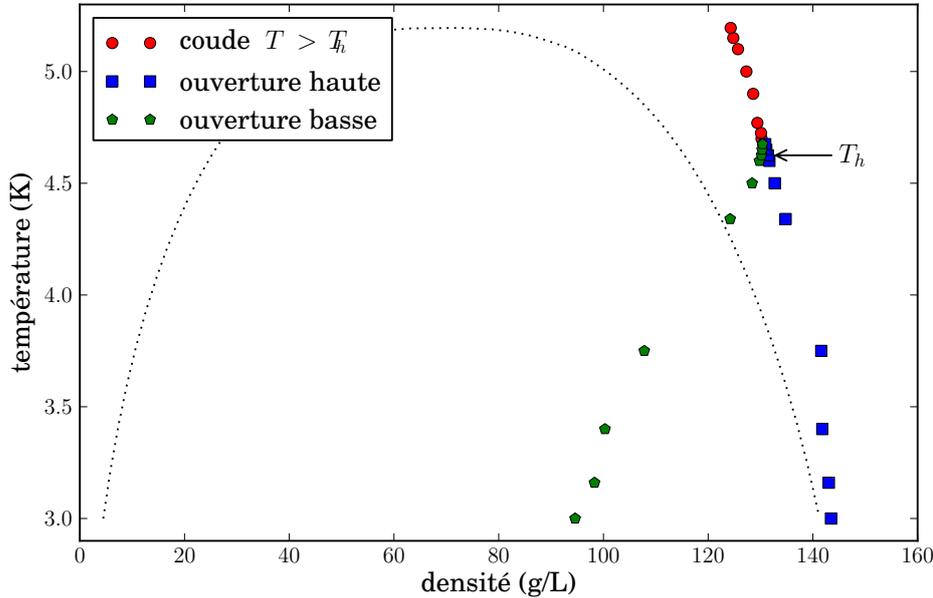


FIGURE 4.6 – **Courbe de coexistence de l'hélium confiné dans le Vycor.** La densité de la phase "gazeuse" est prise à l'ouverture basse du cycle (basse pression) et la densité de la phase "liquide" à l'ouverture haute (haute pression). Au delà de T_h , température de fermeture du cycle, la densité est prise au coude. En pointillé est représentée la courbe de coexistence de l'hélium pur donnée par Arp et al. [44].

pour les deux fluides étudiés conduit Burgess *et al.* à leur conclusion. Nous avons ajouté nos propres données dans cette figure. Elles ne se superposent pas à celles de Burgess *et al.*, ce qui prouve l'absence d'un comportement réellement universel. Il n'est cependant pas clair de savoir si ceci résulte de la spécificité de l'hélium (forts effets quantiques traduits par un paramètre de De Boer supérieur à 1^7) ou si la conclusion de Burgess *et al.* est en fait incorrecte.

4.1.3 Problématiques

Les résultats que nous avons décrits soulèvent un certain nombre de questions.

- Quelle est la nature du fluide confiné? Sa densité, plus élevée que celle du liquide pur, peut-elle ou non être simplement expliquée par l'effet attractif de

7. Pour cette raison, le diagramme normalisé pour l'hélium pur est situé à l'intérieur de celui du CO_2 pur, mais la différence est moins marquée que dans le cas de ces fluides confinés dans le Vycor.

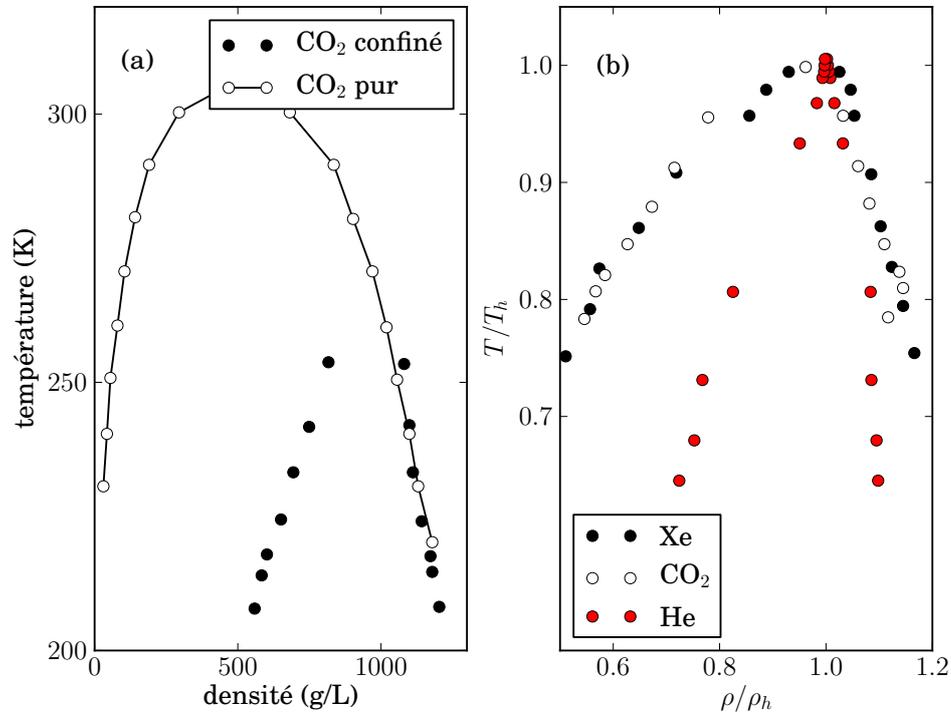


FIGURE 4.7 – **Comparaison avec Burgess et al.** (a) Courbe de coexistence du CO₂ confiné dans le Vycor comparé au CO₂ pur retranscrite en g/L d'après Burgess et al. [15]. (b) Courbes de coexistence normalisées par les valeurs à la fermeture du cycle pour le CO₂ et le Xe (Burgess et al. [15]) et l'He (nous).

la silice ?

- Les courbes d'adsorption mesurées peuvent elles être expliquées par un modèle classique d'adsorption dans un pore unique (instabilité du film liquide, telle qu'elle est discutée par Saam et Cole) ?
- Quel est le mécanisme de disparition de l'hystérésis ? S'agit-il d'un effet de déplacement du point critique causé par le confinement, tel que discuté par Ball et Evans ? Ou garde-t-on une séparation de phase microscopique au delà de T_h , avec une tension de surface non nulle, auquel cas l'hystérésis disparaît non pas parce qu'on n'a plus d'état métastable, mais parce que la barrière séparant les différents états est franchie par activation thermique (approche de Machin et Morishige).

Pour aborder ces questions, nous avons repris l'approche de Saam et Cole en y incorporant l'équation d'état exacte (expérimentale) de l'hélium pur. Nous verrons au

paragraphe 4.2 que nous ne pouvons ainsi reproduire le comportement observé. Essentiellement, les pores se remplissent plus tard qu'on ne l'attend dans un traitement prenant correctement en compte l'attraction de la silice. Une possibilité d'explication serait que le confinement diminue la tension de surface, ce qui irait dans le sens d'une modification du point critique.

Mais nous verrons au paragraphe 4.3 que nous observons des relaxations de pression suivant un arrêt sur la boucle d'hystérésis, ce qui suggère que l'activation thermique contribue également à la fermeture du cycle d'hystérésis. Dans ce contexte, nous discuterons si, au voisinage de T_h , l'évaporation se fait par cavitation thermiquement assistée, comme reporté par Morishige dans le cas de matériaux poreux à cavités sphériques.

A plus basse température, la branche de désorption devient raide. Ce comportement est généralement attribué à un processus d'évaporation par percolation à partir des bords de l'échantillon plutôt que par nucléation en volume. Nous verrons au paragraphe 4.4 si et comment nos études optiques confirment une telle hypothèse.

4.2 Adsorption dans des pores cylindriques indépendants

Objectifs

Nous allons maintenant examiner quantitativement les résultats que nous avons obtenus dans le Vycor en essayant le plus possible de les confronter aux modèles théoriques dont nous disposons (*cf* chapitre 1). Pour ce faire, nous procéderons par étapes, en partant du modèle le plus simple, tenant compte seulement de l'adsorption en surface, puis en rajoutant progressivement les autres ingrédients physiques, tension de surface et distribution de taille de pore. Cette démarche nous permettra d'identifier le rôle de chaque ingrédient.

Les résultats expérimentaux seront comparés à des calculs numériques que nous avons réalisés grâce à une méthode de calcul née dans notre groupe sous l'impulsion de Laurent Puech et par la suite développée en s'inspirant des travaux de Saam et Cole [10] (*cf* paragraphe 1.2.3 page 16).

Parmi les questions que nous souhaitons résoudre grâce aux modèles numériques, ils y a celles qui touchent au liquide confiné :

- Densité de la phase liquide ;
- Compressibilité de la phase liquide.

Et celles qui ont rapport à l'hystérésis :

- Taille et position de l'hystérésis ;
- Origine de l'hystérésis.

4.2.1 Méthodologie

Pour comprendre le poids des différents mécanismes physiques, nous avons développé un code de calcul qui nous permet de simuler des isothermes. Ce code intègre les principaux ingrédients physiques de la condensation capillaire. Ils sont rappelés ici.

4.2.1.1 La géométrie

La géométrie du problème est simplifiée à l'extrême pour modéliser le matériau poreux. Ne subsiste que la géométrie cylindrique, le matériau devenant un pore de rayon R infiniment long. Nous ne tenons pas compte de l'interconnectivité des pores, et le désordre n'est pris en compte que dans une version extrêmement faible au travers d'une distribution de pores indépendants de tailles différentes.

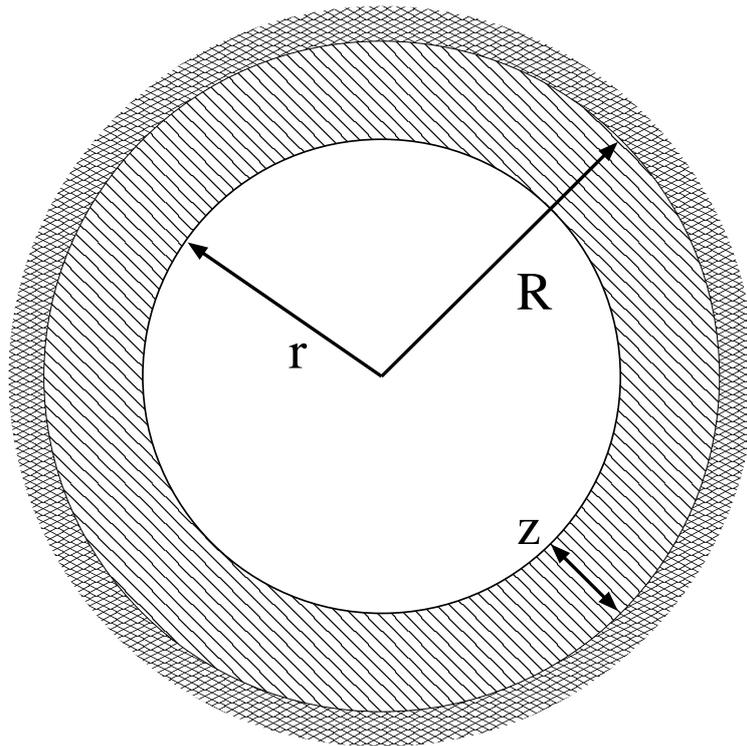


FIGURE 4.8 – **Géométrie du système.** Dans un pore infini de rayon R , un film liquide d'épaisseur z se forme sur la surface. La courbure de l'interface est celle d'une surface cylindrique de rayon r , soit $1/r$.

4.2.1.2 Le potentiel

L'interaction entre le substrat et le fluide est modélisée par un champ de potentiel. Dans le cas de la silice et de l'hélium, ce potentiel est attractif (l'hélium mouille la silice). Pour le modéliser nous avons choisi de prendre le potentiel de Van der Waals (noté $-U$, de telle sorte que U soit positif). Pour une géométrie plane, il s'écrit :

$$-U(z) = -\frac{\alpha}{z^3} \quad (\text{plan}) \quad (4.1)$$

où z est la distance au plan et α l'intensité du potentiel. En géométrie cylindrique, il s'écrit :

$$-U(r) = -\frac{3\pi\alpha}{2R^3} F\left[\frac{3}{2}, \frac{5}{2}, 1, \left(\frac{r}{R}\right)^2\right] \quad (\text{cylindre}) \quad (4.2)$$

où F est une fonction hypergéométrique, R le rayon du pore et r le rayon de l'interface. La valeur de α est prise égale à 1500 KÅ^3 d'après les travaux de Sabisky *et al.* [46], pour un film d'hélium sur une surface plane de silice.

4.2.1.3 Choix de l'équation d'état

Le choix de l'équation d'état du fluide est tout aussi crucial que celui de la géométrie. Par exemple, Saam et Cole [10] prennent l'équation d'état du fluide incompressible, pour laquelle la densité du gaz est celle à la pression de vapeur saturante, quelle que soit la pression, et de même pour le liquide. Il est impossible dans de telles conditions d'obtenir des résultats quantitatifs pour la densité et la compressibilité du liquide. Comme ces deux grandeurs nous intéressent, nous avons opté pour deux équations d'état plus réalistes : l'équation de Van der Waals et l'équation empirique de l'hélium 4 proposée par Arp *et al.* dans [44]. Elles ont aussi l'avantage de décrire correctement le comportement critique du fluide.

L'avantage de l'équation empirique est de donner des valeurs très proches de la réalité pour la densité et la compressibilité.

4.2.1.4 Prise en compte de la tension de surface

L'interface liquide-gaz dans le pore étant nécessairement courbée, la tension de surface est un paramètre clef du problème. Pour cette raison, nous avons incorporé la tension de surface dans notre code de calcul. Elle a pour effet de créer une différence de pression entre les deux côtés de l'interface.

4.2.2 Modèle d'adsorption sans tension de surface dans un pore cylindrique

Dans un premier temps, nous allons nous concentrer sur l'effet du potentiel attractif et de la géométrie cylindrique⁸. Sauf mention contraire, les calculs numériques ont été faits avec le jeu de paramètres ($R = 35 \text{ \AA}$, $\alpha = 1500 \text{ K\AA}^3$) et l'équation d'état empirique de l'hélium.

4.2.2.1 Calcul numérique

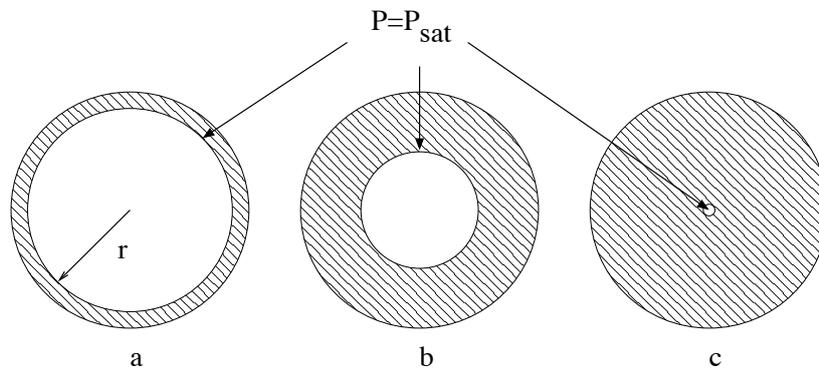


FIGURE 4.9 – **Schéma de la condensation.** Représentation schématique de l'état du pore à différentes valeurs de la pression extérieure ($P^\infty(a) < P^\infty(b) < P^\infty(c) < P_{sat}$). Par construction, la pression à l'interface est égale à la pression de vapeur saturante.

Présentation : La méthode de calcul consiste à résoudre l'équation

$$\mu(T, P^\infty) = \mu(T, P, r) - U(r)$$

pour tous les r dans le pore (cf. paragraphe 1.2.3 page 16). Pour ce faire, on calcule la densité moyenne dans le pore, pour une valeur de la pression à l'extérieur du pore P_g^∞ donnée. Le déroulement du calcul se fait en deux étapes :

Étape1 : La pression locale P_{loc} est incrémentée pas à pas jusqu'à ce qu'elle corresponde à la pression au centre du pore, qui vérifie l'équation :

$$\mu(T, P_{loc}) - \mu_g(T, P_g^\infty) = \int_{P_g^\infty}^{P_{loc}} \frac{dP}{\rho(T, P)} = U(0)$$

où $\rho(T, P)$ est l'équation d'état choisie. L'intégrale est calculée en sommant sur les pas.

8. Dans cette approximation, cette dernière n'intervient que dans l'expression du potentiel.

Étape 2 : Une fois que la pression locale correspond à la pression régnant à un certain rayon r , il suffit de calculer la moyenne $\langle \rho \rangle$ pour les différents r :

$$\langle \rho \rangle = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R \rho(T, P(r)) r dr$$

L'équation d'état $\rho(T, P)$ rend compte du changement d'état du fluide dans le pore quand $P_{loc} > P_{sat}$.

Une représentation schématique du processus numérique est donnée sur la figure 4.9. Cette méthode permet d'utiliser les différentes équations d'état et de connaître différentes grandeurs caractéristiques internes au pore, comme la pression au centre du pore ou la position de l'interface.

Isothermes : Trois isothermes d'adsorptions ont été reproduites sur la figure 4.10, pour des températures où nous disposons d'isothermes expérimentales sur toute la gamme $0 - P_{sat}$.

L'accord entre les mesures expérimentales et les calculs numériques est bon. Les isothermes calculées rendent compte du régime d'adsorption à basse pression, mais aussi à haute pression. La position du coude traduisant la fin de la condensation capillaire est proche de celle observée dans le Vycor.

Ce modèle reproduit bien l'essentiel de l'isotherme et montre que sa forme est en première approximation contrôlée par le potentiel attractif et le confinement plutôt que par les effets capillaires de tension de surface.

Choix de l'équation d'état L'algorithme permet d'utiliser les différentes équations d'état proposées (incompressible, empirique et de Van der Waals). Pour bien comprendre l'intérêt de choisir la description la plus fidèle du fluide, nous avons représenté les isothermes calculées avec les trois équations d'état à 4.34 K sur la figure 4.11. Logiquement, l'équation empirique donne les meilleurs résultats. L'équation de Van der Waals, ne dépendant du fluide qu'à travers les coordonnées du point critique, prédit une forme similaire aux observations, mais la valeur absolue de la densité moyenne dans le pore est largement surestimée sur toute la gamme de pression⁹. Enfin, le fluide incompressible ne donne qu'un accord qualitatif.

4.2.2.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Nous allons maintenant étudier plus précisément les résultats pour comprendre les résultats expérimentaux en essayant de répondre aux trois questions que nous

9. La surévaluation de la densité du liquide confiné vient de celle de la densité du liquide pur par l'équation d'état de Van der Waals. À 3.16 K, la densité du liquide de Van der Waals est 14% supérieure à celle de l'hélium.

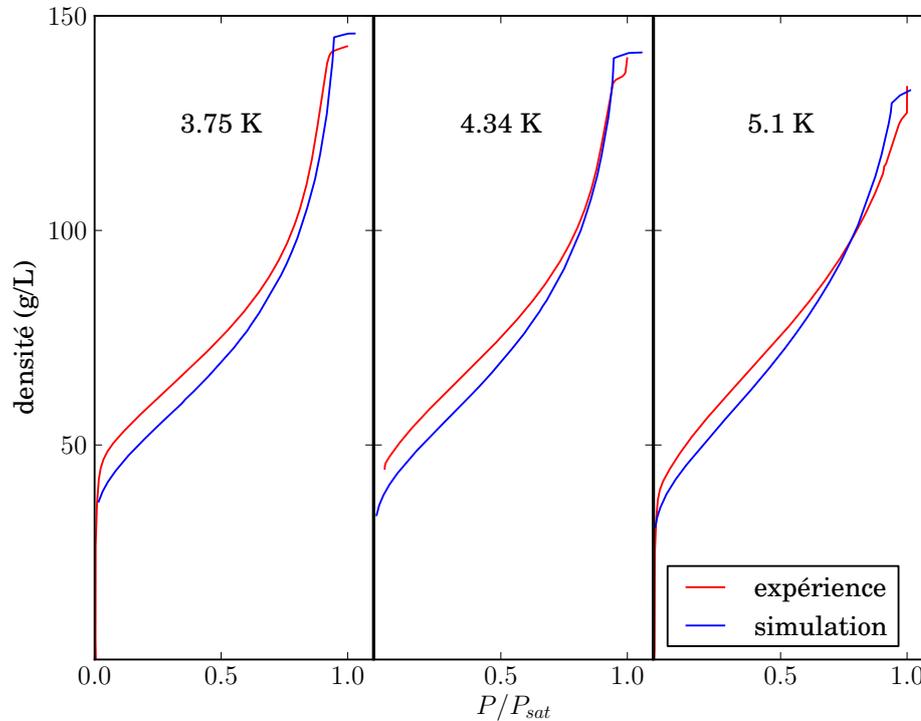


FIGURE 4.10 – **Isothermes numériques.** Comparaison entre les isothermes d'adsorption dans le Vycor et les calculs numériques obtenus pour un pore de diamètre 35 Å.

nous étions posés sur la densité et la compressibilité du liquide et la position du coude. L'ensemble des résultats obtenus par calcul numérique correspondent aux paramètres ($R = 35 \text{ \AA}$, $\alpha = 1500 \text{ K\AA}^3$) et à l'équation empirique de l'hélium.

Densité du liquide En réalisant nos mesures dans le Vycor, nous avons été surpris par les valeurs de la densité du liquide confiné, largement plus grandes que celles de l'hélium pur au voisinage du point critique. Il n'est pas, à notre connaissance, fait mention de telles observations dans le Vycor. Pourtant un modèle d'adsorption seule rend tout à fait compte de ce comportement. Comme le montre la figure 4.12, nos calculs numériques sont en bon accord avec les mesures expérimentales. Même si la valeur calculée surestime la densité confinée, l'évolution en température prédite est la bonne. Il est donc remarquable de voir comment le confinement tue le comportement critique à l'approche de T_c .

Cet effet résulte du gradient de pression entre les parois et le centre du pore

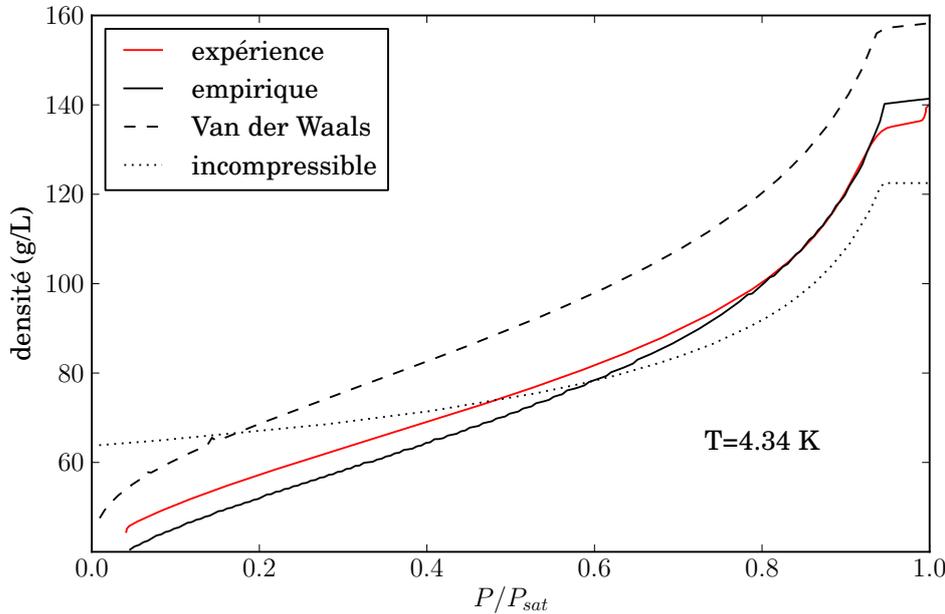


FIGURE 4.11 – **Influence de l'équation d'état dans les calculs numériques.** L'équation empirique de l'hélium (d'après Arp et al. [44]) rend le mieux compte des résultats expérimentaux. L'équation de Van der Waals prédit une forme similaire aux observations, mais la valeur de la densité est trop élevée (cf note 9). L'équation du fluide incompressible est logiquement moins fidèle que les précédentes.

induit par le potentiel de Van der Waals U . La valeur élevée de la densité du liquide confinée à T_c résulte de la forte compressibilité du liquide dans la région critique. Une fois plein de liquide, le pore a une densité égale à la densité moyenne dans le gradient de pression, allant de P_{sat} à $P_{paroi} \gg P_{sat}$.

Il est intéressant de remarquer qu'il ne se passe rien de particulier pour la densité du liquide à la température de fermeture de l'hystérésis T_h , ni expérimentalement, ni numériquement.

Enfin, il est possible d'ajuster les valeurs calculées aux valeurs expérimentales en choisissant le bon jeu de paramètres (R, α) , mais ce au détriment du régime de film. En effet, il est possible de faire baisser la densité du liquide confinée en diminuant la force du potentiel ou en élargissant le pore. Mais cela a aussi pour effet d'abaisser la densité du film adsorbé. Nous avons donc choisi de garder ce jeu de paramètres sans chercher à l'ajuster finement.

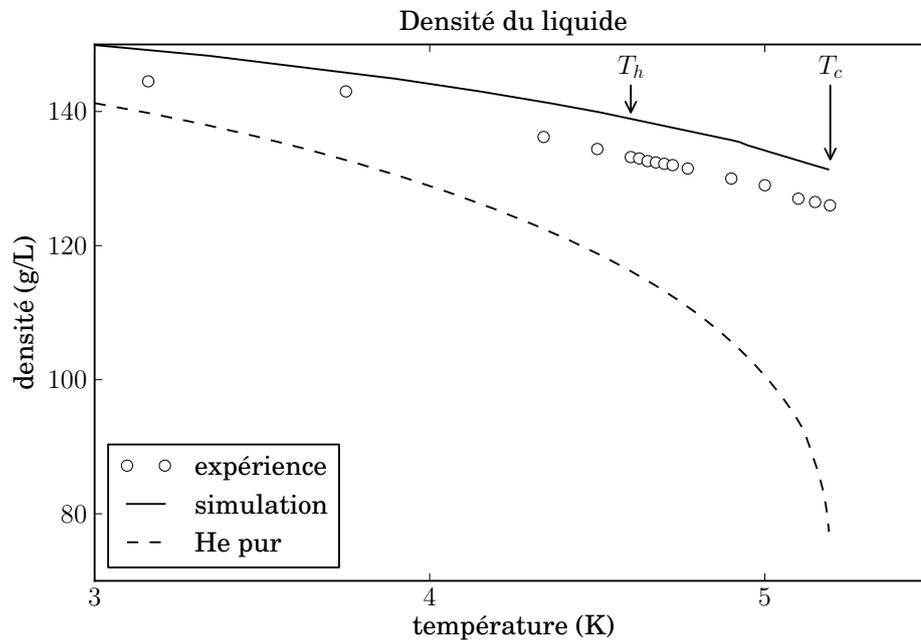


FIGURE 4.12 – **Densité du liquide confiné comparée à celle du liquide pur.** Le modèle d'adsorption avec le jeu de paramètres ($R = 35 \text{ \AA}$, $\alpha = 1500 \text{ K\AA}^3$) et l'équation d'état empirique rend bien compte de l'évolution en température et de la valeur absolue de la densité.

Compressibilité du liquide La compressibilité du liquide confiné était aussi un problème soulevé par nos mesures. À basse température, nos observations montrent une compressibilité largement supérieure à celle de l'hélium liquide. On peut attribuer cet effet à une erreur sur les volumes morts (*cf.* paragraphe 2.3 page 60), ou à une dilatation du poreux sous tension (Mason [12]). Cependant nous avons caractérisé avec soin les volumes morts et la tension de surface de l'hélium est faible¹⁰ et le Vycor rigide¹¹.

Le paradoxe a été levé par les calculs numériques. Comme le montre la figure 4.13, les prédictions avec le jeu habituel de paramètres et l'équation d'état empirique sont en bon accord avec les observations. Ce comportement anormal a une explication physique simple. Il provient du fait que la pression au centre du pore varie plus rapidement que P_g^∞ . La compressibilité évaluée par rapport à la pression à l'extérieur

10. *cf.* note 18 page 47.

11. Herman *et al.* [30] ont mesuré la déformation des aérogels de silice lors d'isothermes avec l'hélium et le néon. À 4.2 K avec un aérogel de porosité 95% (celle du Vycor est de 30%), la contraction en longueur reste inférieure à 0.5%.

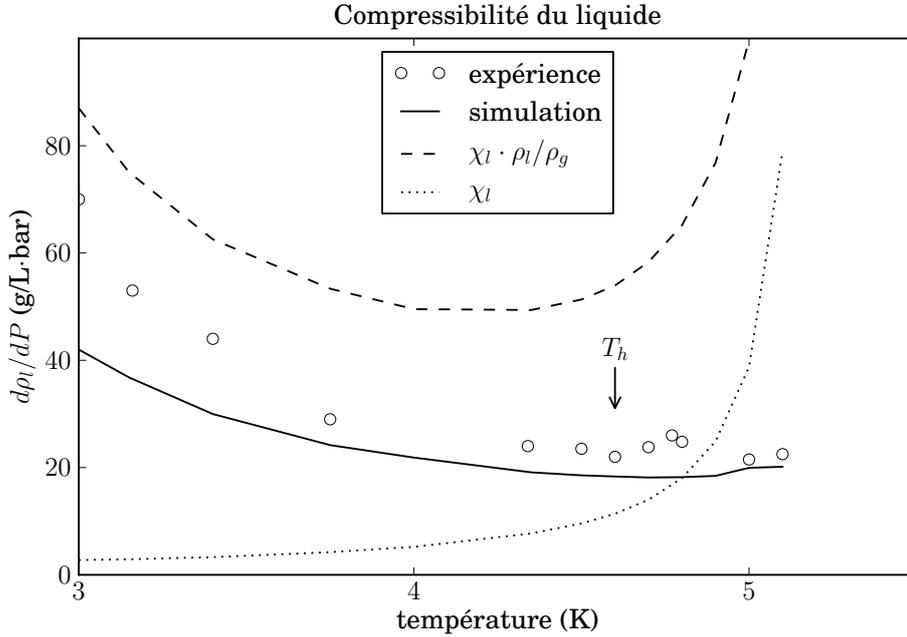


FIGURE 4.13 – **Compressibilité du liquide confiné.** Les valeurs issues des calculs numériques sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales. L'évolution en température, contraire à celle du liquide pur, est en accord, au moins à basse température, avec l'équation 4.3 qui traduit l'évolution de densité au centre du pore.

du pore est le produit de deux termes :

$$\frac{d\rho}{dP_g^\infty} = \frac{d\rho}{dP_l} \cdot \frac{dP_l}{dP_g^\infty}$$

Le premier facteur est la compressibilité normale du liquide, le second, propre au système, peut être évalué grâce à l'égalité des potentiels chimiques. Comme P_g^∞ est proche de P_{sat} , on peut exprimer le potentiel chimique du gaz dans l'approximation incompressible. L'égalité des potentiels chimiques entre l'extérieur et le centre du pore nous donne :

$$\frac{1}{\rho_g}(P_g^\infty - P_{sat}) = \frac{1}{\rho_l}(P_l(r=0) - P_{sat}) - U(0)$$

On en déduit :

$$\frac{dP_l}{dP_g^\infty} = \frac{\rho_l}{\rho_g}$$

Au total, on peut écrire la compressibilité du liquide confiné dans la région proche de P_{sat} comme :

$$\chi_l^{conf} = \chi_l \cdot \frac{\rho_l}{\rho_g} \quad (4.3)$$

La figure 4.13 montre que ce raisonnement rend bien compte de l'évolution des données expérimentales loin de T_c . Mais, comme il ne concerne que le centre du pore, il surestime la compressibilité (les bords sont à plus haute pression et donc moins compressibles) . Quant au comportement critique prédit par ce raisonnement, il est une fois encore masqué dans les expériences et le calcul numérique par le gradient de pression à l'intérieur du pore.

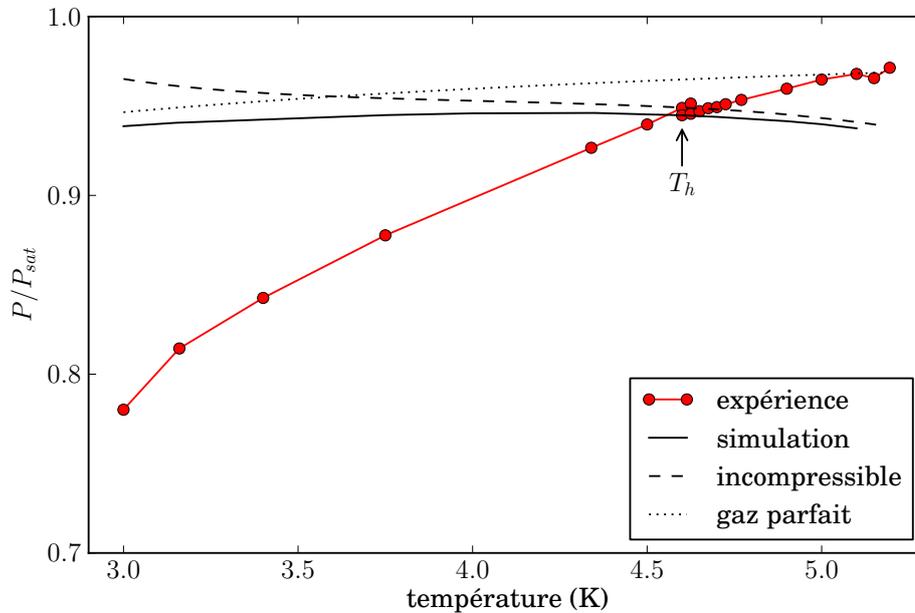


FIGURE 4.14 – **Évolution de la pression du coude avec la température.** Les pressions expérimentales pour $T < T_h$ sont mesurées à la moitié du cycle d'hystérésis, pour $T > T_h$ il s'agit de la pression du coude. Elles sont comparées aux prédictions des calculs numériques et aux pressions calculées dans les limites gaz parfait (équation 4.4) et incompressible (équation 4.5).

Position du coude Les calculs numériques prédisent un coude dans l'isotherme à des pressions plus basses que P_{sat} , coude qui correspond à la fin de la condensation dans le pore. La question se pose maintenant de savoir si ce coude théorique rend compte du coude expérimental? La figure 4.14 représente l'évolution de la position

du coude par rapport à P_{sat} en fonction de la température. Les mesures expérimentales montrent une forte évolution, alors que les calculs numériques prédisent une pression approximativement constante par rapport à P_{sat} . Ce dernier résultat est en accord avec l'analyse simple suivante :

La pression marquant le coude correspond à la fin de la condensation, donc au moment où la pression de la vapeur au centre du pore atteint P_{sat} . L'égalité des potentiels chimiques entre la vapeur à l'extérieur du pore (P_g^∞) et celle au centre du pore (P_{sat}) s'écrit :

$$\mu_g(T, P_g^\infty) = \mu_g(T, P_{sat}) - U(0)$$

Suivant que l'on prenne l'expression du potentiel chimique dans la limite gaz parfait ou incompressible, on trouve respectivement pour la pression du coude les expressions suivantes :

$$P_g^\infty = P_{sat} e^{\left(-\frac{U(0)}{k_b T}\right)} \quad (4.4)$$

$$P_g^\infty = P_{sat} - \rho_g U(0) \quad (4.5)$$

qui sont toutes deux représentées sur la figure 4.14. La courbe obtenue par calcul numérique interpole entre le comportement incompressible à haute température et le gaz parfait à basse température.

Le modèle d'adsorption seul ne semble pas être en mesure de prédire correctement la pression de condensation totale du pore, surtout dans la région où l'hystérésis existe (à basse température). On atteint les limites de ce modèle simple.

4.2.2.3 Conclusions

Malgré la simplicité du modèle sans tension de surface, nous avons montré que l'adsorption seule permet d'expliquer plusieurs observations. À commencer par les propriétés du liquide confiné, densité et compressibilité, dont le modèle rend compte quantitativement avec l'équation d'état empirique. Pour le coude caractéristique de la fin de la condensation capillaire, l'accord est plus qualitatif. Le modèle prédit son existence, mais pas l'évolution de sa position avec la température.

Il ressort de notre étude que le rôle du potentiel de Van der Waals n'est pas négligeable. Son effet sur l'ensemble de l'hystérésis est primordial. Il nous semble donc indispensable d'en tenir compte correctement dans toute analyse de résultats expérimentaux, ce qui ne semble que rarement fait.

4.2.3 Prise en compte de la tension de surface γ

Les limites de notre modèle nous amènent naturellement à intégrer la tension de surface, avec pour objectif de rendre compte de la position de l'hystérésis.

4.2.3.1 Calcul de Saam et Cole

Pour ce faire, nous avons suivi la démarche de Saam et Cole détaillée dans le paragraphe 1.2.3 page 16. Rappelons que cette démarche contient deux approximations pour trouver la position de l'interface à la pression P_g :

$$\begin{aligned}\mu_g(T, P_g) &= R_{gp} T \ln(P_g/P_{sat}) \\ P_g - P_{sat} &\ll \gamma/r\end{aligned}$$

la première consiste à prendre l'expression du gaz parfait pour le potentiel chimique du gaz, la seconde à négliger le déplacement de la pression du gaz à l'interface par rapport à celle du liquide.

Dans ces conditions, il est possible de calculer des isothermes comme celle reproduite sur la figure 4.15 en prenant comme équation d'état celle du fluide incompressible.

4.2.3.2 Calcul sans approximation

Numériquement, il est possible de faire le calcul exact de la position de l'interface sans approximation. Il suffit, en partant de l'état gazeux, d'évaluer à chaque r le potentiel chimique du gaz à la pression courante et celui du liquide¹² à une pression décalée de $-\gamma/r$. L'interface se trouve là où les potentiels chimiques des deux phases sont égaux.

La figure 4.15 compare le calcul numérique à 3.16 K avec et sans tension de surface avec l'équation d'état empirique et le jeu de paramètres ($R = 35 \text{ \AA}$, $\alpha = 1500 \text{ K\AA}^3$) à l'isotherme obtenue avec les hypothèses de Saam et Cole.

L'effet de la tension de surface est marqué à haute pression, lorsque le terme de tension de surface γ/r l'emporte sur le terme d'adsorption $U(r)$. Il est encore plus marqué pour le calcul sans approximation.

La différence entre les deux isothermes avec tension de surface s'explique surtout par le choix de l'équation d'état (incompressible pour l'isotherme avec approximation, équation empirique pour l'isotherme sans). La différence de pression du palier de condensation capillaire est de 4% à 3.16 K. Cette différence faible démontre que les hypothèses de Saam et Cole sont justifiées (au moins loin du point critique). Néanmoins nous avons préféré utiliser le calcul sans approximation¹³.

12. Le calcul ne prend pas en compte la compressibilité du liquide et le potentiel chimique de ce dernier est calculé grâce à la formule $\mu_l = (P_l - P_{sat})/\rho_l$. Cette approximation ne devient fautive que proche de T_c .

13. L'utilisation de l'équation d'état empirique nécessite un calcul itératif, l'intégration ou non des approximations ne change pas le temps de calcul. L'intérêt des approximations est de rendre la relation $P(r)$ soluble analytiquement.

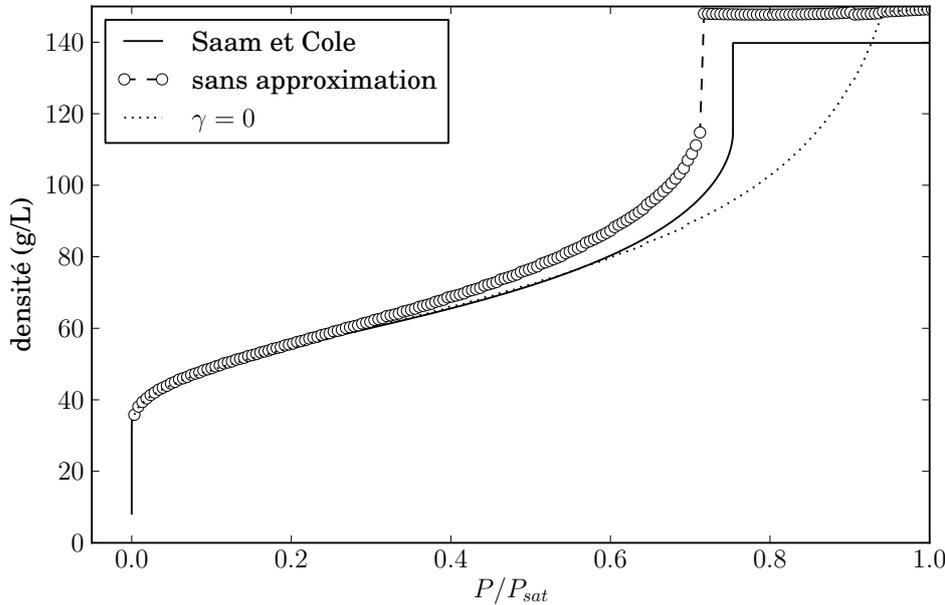


FIGURE 4.15 – **Isothermes numériques avec tension de surface.** Comparaison des isothermes tenant compte de la tension de surface calculées avec les approximations de Saam et Cole (équation d'état incompressible) et sans approximation (équation d'état empirique) à l'isotherme sans tension de surface. La tension de surface fait apparaître un palier à haute pression.

4.2.3.3 Comparaison calcul numérique/expérience à l'adsorption

Une comparaison entre les isothermes d'adsorption¹⁴ calculées et expérimentales est faite sur la figure 4.16 pour une température de 3.16 K. L'isotherme numérique présente un palier de pression (trace de la condensation capillaire) fortement décalé vers les basses pressions. De façon paradoxale, la prise en compte de la tension de surface éloigne les isothermes numériques des isothermes expérimentales. La position du coude se trouve ainsi à des pressions plus basses qu'expérimentalement. Ceci se confirme à toutes les températures, comme le montre la figure 4.17 qui représente l'évolution en température de la position du coude exprimé en potentiel chimique ($\mu = R_{gp}T \ln(P/P_{sat})$). Cependant, si la pression du coude est sous estimée par la théorie quelle que soit la température, son évolution en température est beaucoup plus proche de l'expérience que celle prédite par le modèle sans tension de surface.

Le fait que le modèle le plus réaliste donne les prédictions les plus éloignées est

14. Avec une courbure cylindrique $1/r$.

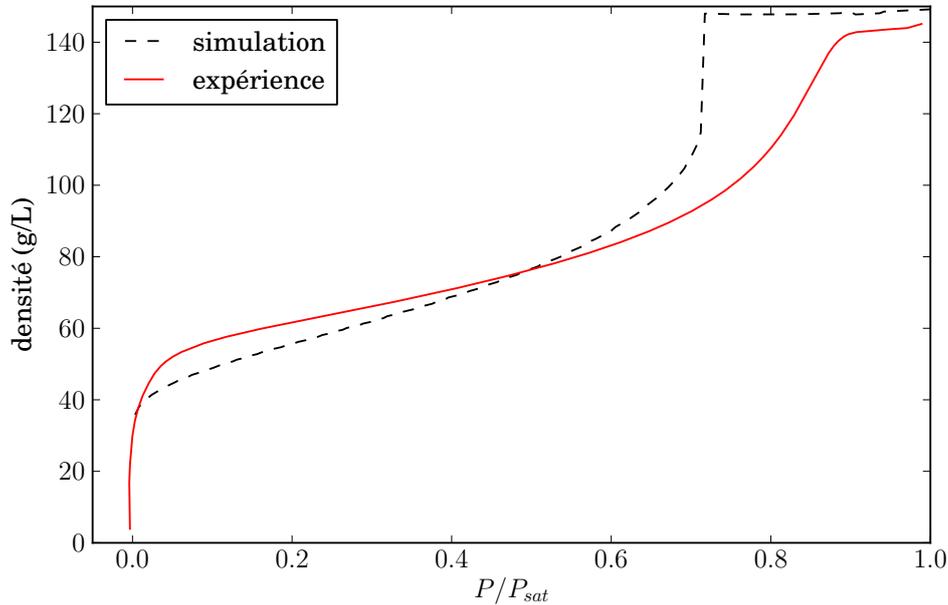


FIGURE 4.16 – **Comparaison des isothermes d’adsorption calculée et expérimentale.** L’isotherme numérique avec tension de surface calculée sans approximation et avec l’équation d’état empirique est comparée à l’isotherme expérimentale à 3.16 K. Le palier de pression de l’isotherme numérique ($R = 35 \text{ \AA}$, $\alpha = 1500 \text{ K\AA}^3$) est fortement décalé vers les basses pressions.

d’autant plus choquant qu’une analyse classique fondée sur l’équation de Kelvin semble donner un accord expérimental bien meilleur. Cette analyse, suivie implicitement par de nombreux auteurs, consiste à identifier la pression du gaz P_g au niveau de l’interface et celle, P_g^∞ , mesurée à l’extérieur. Ceci revient à négliger dans les équations 1.10 et 1.11 le terme $U(r)$. En remplaçant dans le membre de gauche de l’équation ?? $\mu_g(T, P_g)$ par $\mu_g(T, P_g^\infty)$, et en évaluant le membre de droite dans l’approximation du gaz incompressible (petit déplacement de P_g par rapport à P_{sat}), on obtient l’équation utilisée notamment par Machin [17] et Brewer *et al.* [39]¹⁵

$$R_{gp}T \ln \left(\frac{P}{P_{sat}} \right) = -\frac{\gamma}{r\Delta\rho} \quad (4.6)$$

où $r = R - z$ est le rayon effectif du pore en présence d’un film d’épaisseur z . La figure 4.17 montre que les données expérimentales sont bien reproduites par cette

15. Ces auteurs considèrent la désorption et prennent donc une courbure de $2/r$ au lieu de $1/r$. Brewer *et al.* négligent en outre la densité du gaz ($\Delta\rho \simeq \rho_l$), ce qui revient à utiliser l’équation 1.11 avec $U(r)=0$.

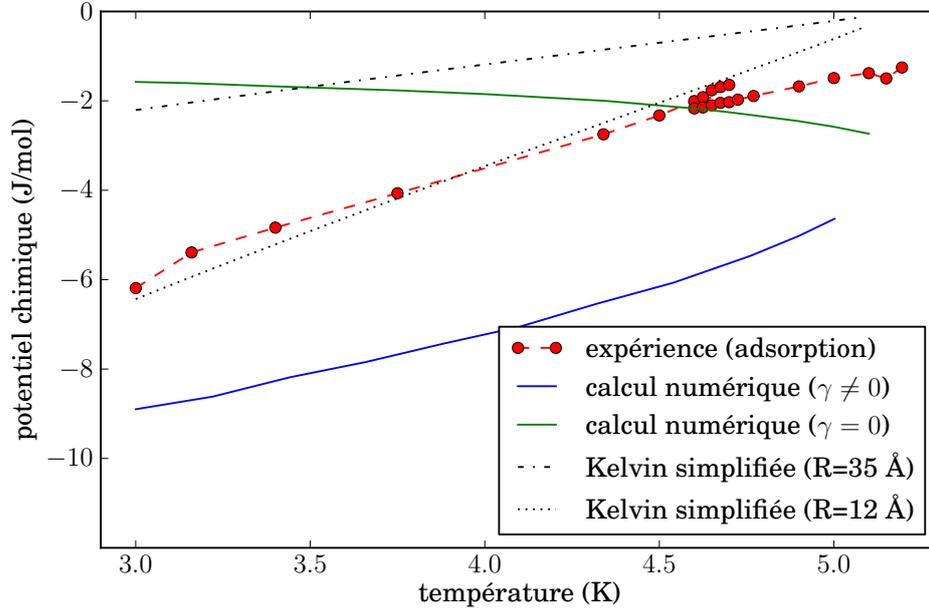


FIGURE 4.17 – **Position du coude avec tension de surface.** Évolution en température de la position du coude exprimée en potentiel chimique ($\mu = R_{gp}T \ln(P/P_{sat})$). La simulation numérique avec tension de surface rend bien compte de l'évolution en température, mais la valeur prédite est trop basse.

équation de Kelvin simplifiée avec un pore de rayon effectif 12 Å. Pour un pore de rayon nominal 35 Å, ceci correspond à un film d'épaisseur indépendante de la température et valant 23 Å. Il faut comparer cette valeur à celle estimée à partir de la fraction de liquide au point bas de fermeture de l'hystérésis (c'est la méthode utilisée par Machin) ou à partir de notre calcul complet. Dans le premier cas, la fraction augmente avec la température de 65% à 95% (figure 4.2), ce qui correspond à une épaisseur augmentant de 15 à 30 Å environ. Dans le second, l'épaisseur du film au moment de l'instabilité capillaire varie de 19 Å à 3 K à 26 Å à 5 K. Ainsi, bien que l'équation de Kelvin simplifiée prédise un ordre de grandeur correct de l'épaisseur du film, elle ne rend pas compte de sa dépendance en température.

Au-delà de ce désaccord, insistons sur le fait qu'utiliser l'équation de Kelvin simplifiée n'est pas correct : d'après l'équation 4.2, le terme $U(z)$ négligé vaut, pour un pore de rayon 35 Å, 70 mK fois la valeur de la fonction hypergéométrique pour l'épaisseur considérée, soit environ 150 mK pour une épaisseur de $R/2$. Dans les mêmes conditions, le terme de gauche de l'équation 4.6 vaut de l'ordre de 200 mK.

Ainsi, contrairement à ce qu'une analyse rapide de la figure 4.17 pourrait laisser

supposer, nous pensons que la pression de condensation mesurée est trop élevée pour s'expliquer dans le cadre d'un modèle complet de l'équation de Kelvin (prenant correctement en compte le potentiel), avec les valeurs retenues pour le rayon des pores et le potentiel d'adsorption.

Pour réconcilier expérience et théorie, on peut imaginer que, soit les paramètres physiques décrivant le pore, soit ceux décrivant l'hélium, sont modifiés.

Effet d'une modification des paramètres des pores Pour augmenter la pression théorique de condensation, il faudrait que :

- Soit les pores du Vycor aient un rayon supérieur à 35 Å ;
- Soit l'intensité du potentiel soit plus faible qu'admis.

Le problème est qu'il faut faire varier sensiblement la taille du pore théorique pour avoir un palier correspondant à ce qu'on observe dans les expériences, comme le montre la figure 4.18. Dans l'isotherme à 3.16 K, la pression à mi-largeur du cycle est de 250 mb. Pour obtenir un palier à une telle pression en gardant l'intensité du potentiel à 1500 KÅ³, il faut un pore de 55 Å de rayon. Inversement si l'on baisse l'intensité du potentiel en gardant le rayon à 35 Å, il faut atteindre la valeur de 75 KÅ³ pour obtenir un palier de pression à 250 mb¹⁶.

Mais aucune de ces deux modifications ne semble physique. Ceci est évident sur la figure 4.18, où les isothermes avec les paramètres modifiés ne prédisent plus la bonne densité pour le film, ni pour le liquide confiné dans le cas de la modification du potentiel.

Tension de surface du liquide confiné L'autre possibilité pour concilier calculs numériques et observations est que la tension de surface soit diminuée par le confinement. Ceci a pour effet de rapprocher le palier de pression de P_{sat} sans modifier les densités du film et du liquide confiné, qui ne dépendent que du potentiel et du rayon des pores, et sont donc indépendantes de γ . Cette hypothèse est différente des précédentes car elle touche une propriété intrinsèque du fluide et non du poreux.

Pour avoir un palier de pression à 250 mb à 3.16 K, il faut multiplier la tension de surface par un facteur 0.4, comme le montre la figure 4.19. Plus généralement, la figure 4.20 montre l'évolution en température du rapport de la tension de surface modifiée γ^* à la tension de surface de l'hélium γ . Ce rapport est calculé pour que la position du palier de pression théorique corresponde à la pression médiane de l'hystérésis. La modification de la tension de surface est importante et augmente (en valeur relative) avec la température. γ^* s'annule à 4.6 K, température où le modèle sans tension de surface est en accord avec l'expérience. Il est remarquable que ce

16. On peut noter que le rayon effectif au palier de pression n'est pas le même dans les deux cas. Si l'on modifie R , le rayon effectif est de 21 Å, il est de 16 Å si l'on modifie α . Ceci illustre que, contrairement à ce que prédit l'équation de Kelvin simplifiée, la courbure de l'interface n'est pas le seul paramètre à fixer la position du palier, le potentiel attractif ayant aussi un rôle important.

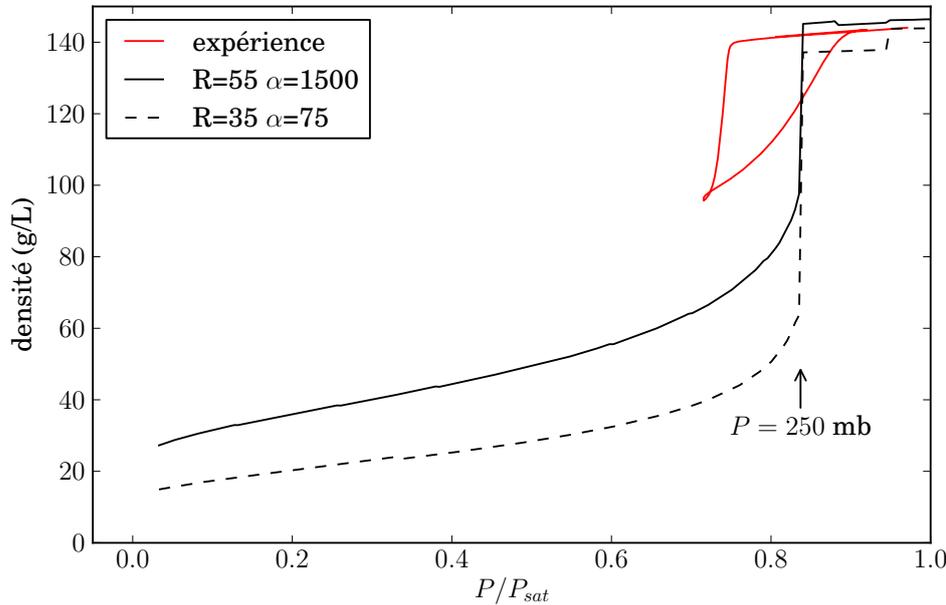


FIGURE 4.18 – **Isothermes d’adsorption numériques à 3.16 K avec tension de surface.** La modification du jeu de paramètres (R, α) nécessaire pour obtenir le palier de pression au centre du cycle d’hystérésis expérimentale est très importante. Soit il faut un pore de 55 Å, soit un potentiel très faible, avec $\alpha = 75 \text{ KÅ}^3$. Cependant les deux jeux de paramètres donnent une densité du film deux à trois fois trop faible.

soit précisément la température T_h de disparition de l’hystérésis. Notons que cette température d’annulation dépend fortement du choix du diamètre du pore, mais, comme nous l’avons vu précédemment, le choix de 35 Å est raisonnable et prédit la bonne densité dans le régime de film.

La modification de la tension de surface est ainsi une hypothèse qui donne un bon accord avec les résultats expérimentaux pour un jeu de paramètres raisonnable. Dans ce cadre, il ne serait plus possible de distinguer le liquide du gaz au dessus de T_h . Mais l’accord constaté des isothermes avec le modèle d’adsorption suggère que l’isotherme du fluide, même si elle ne comporte pas de palier liquide-gaz, doit rester proche de celle pour le fluide pur.

Pour confirmer ces conclusions, qui, à ce stade, restent spéculatives, il serait intéressant d’utiliser, comme Ball et Evans, la technique de la DFT (cf. paragraphe 1.2.4 page 23), et de voir si une telle approche reproduit effectivement les isothermes mesurées.

Dans l’interprétation de Ball et Evans, la fermeture de l’hystérésis signifierait la

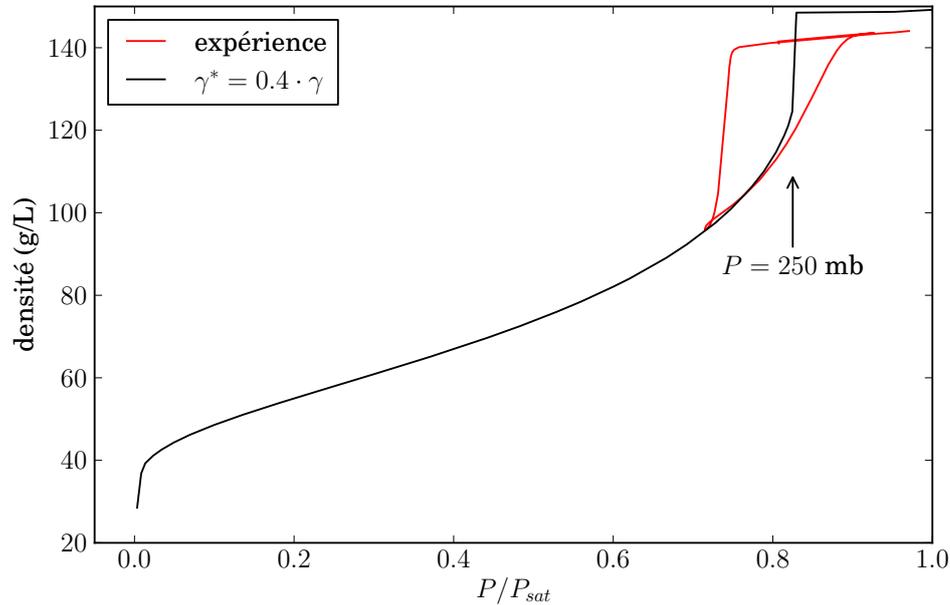


FIGURE 4.19 – **Isothermes d’adsorption numériques à 3.16 K avec tension de surface modifiée.** Pour que le palier de pression prédit se trouve au centre du cycle d’hystérésis, il faut une valeur de tension de surface γ^* valant $0.35 \cdot \gamma$. Dans ces conditions, l’isotherme numérique prédit à la fois le régime de film et la condensation capillaire.

position du point critique confiné. Nos mesures indiqueraient alors un déplacement de 10% de T_c (de 5.195 K à 4.650 K). Ce chiffre est plus faible que celui mesuré pour des atomes ou molécules plus grosses, comme l’azote (16%, [43]) ou le xénon (12% ?, [15]), ce qui est conforme aux calculs de Evans *et al* [11]. Quantitativement, pour des pores bidimensionnels (slit-pores), Evans *et al* prédisent un déplacement relatif de l’ordre du rapport du diamètre σ Lennard Jones de l’adsorbant au rayon du pore¹⁷. Pour notre cas, (diamètre Lennard Jones de l’hélium 0.5 nm, rayon du pore 3.5 nm), la valeur prédite serait de 14%, de l’ordre des 10% mesurés. Comme nos pores sont cylindriques, l’accord est satisfaisant et une interprétation de nos mesures en termes de point critique confiné n’est pas déraisonnable.

17. Essentiellement, ce résultat consiste à écrire qu’au point critique déplacé, la longueur de corrélation ξ est de l’ordre du rayon du pore, avec $\xi \propto \sigma t^{-1}$, où l’exposant -1 est relatif au modèle d’Ising 2D.

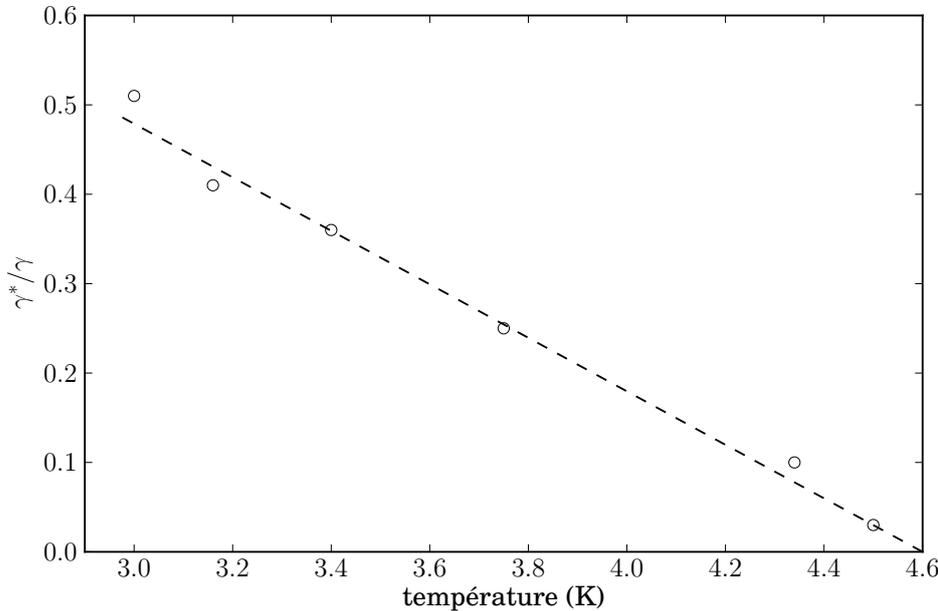


FIGURE 4.20 – **Tension de surface confinée.** Évolution du rapport de la tension de surface modifiée pour obtenir le palier de pression au centre de la branche d'adsorption des cycles d'hystérésis expérimentaux (γ^*) à la tension de surface de l'hélium (γ) en fonction de la température pour le jeu de paramètres habituel ($R = 35$ et $\alpha = 1500$). Avec ce jeu de paramètres, la tension de surface modifiée s'annule à 4.6 K, soit à T_h .

4.2.3.4 Calculs numériques au delà de T_c

Si la tension de surface s'annule à T_h , le modèle sans tension de surface doit s'appliquer à la position du coude au delà de la fermeture. Or l'évolution en température prédite n'est pas la bonne (*cf.* figure 4.14). On peut dès lors se poser la question de la pertinence d'un modèle à deux phases sans tension de surface. En effet, même si, dans notre modèle sans tension de surface, le coude est associé au remplissage complet du pore, il n'est pas évident que sa présence nécessite l'existence de deux phases distinctes.

Pour éclairer cette question, nous avons utilisé notre modèle d'adsorption pure pour calculer des isothermes d'adsorption à des températures supercritiques (pour le fluide pur), lorsqu'une seule phase existe et que la tension de surface est nulle.

La figure 4.21 compare les isothermes numériques obtenues pour les températures 5.3, 5.4, 5.5 et 5.6 K aux isothermes expérimentales à 4.77, 4.9, 5 et 5.1 K. Les isothermes numériques présentent toutes un coude plus ou moins marqué. Il

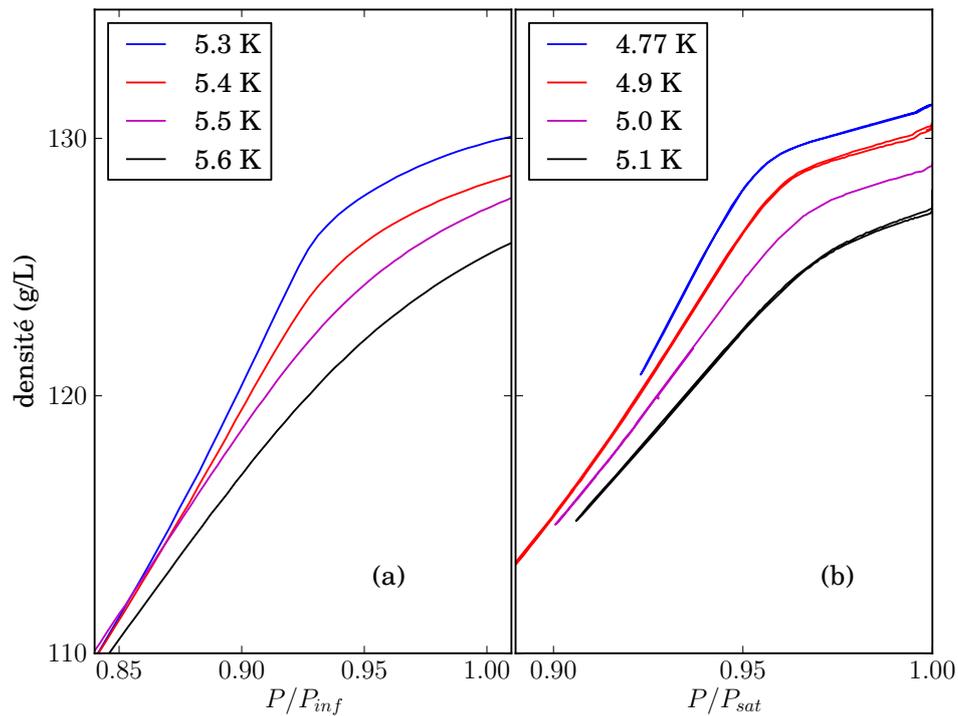


FIGURE 4.21 – **Isothermes supercritiques.** Isothermes numériques supercritiques réalisée avec l'équation d'état empirique de l'hélium comparées aux isothermes expérimentales pour $T > T_h$. L'évolution de la position du coude et de la pente à plus basse pression sont semblables dans les deux cas. P_{inf} correspond au point d'inflexion des isothermes supercritiques de l'hélium pur. L'échelle en pression est différente pour les deux figures.

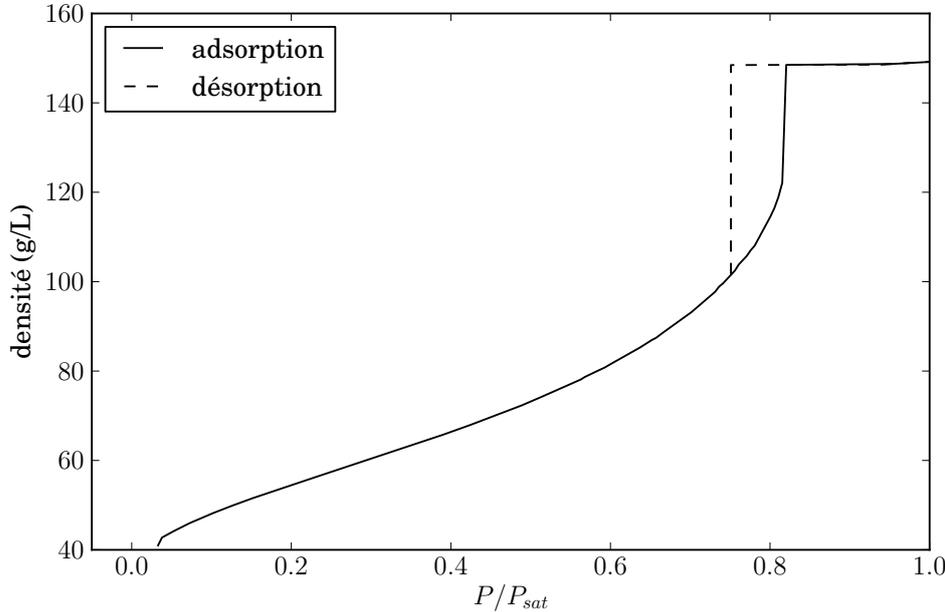


FIGURE 4.22 – **Hystérésis théorique.** Isotherme numérique à 3.16 K calculée pour $\gamma^* = 0.4\gamma$, $R = 35 \text{ \AA}$ et $\alpha = 1500 \text{ K\AA}^3$. La désorption suit le scénario du pore blocking.

est donc possible d'obtenir un coude dès que la densité du fluide présente un point d'inflexion marqué, comme c'est le cas au voisinage de T_c . Le coude disparaît quand le point d'inflexion s'estompe. Par conséquent, on peut s'attendre à ce que le coude *supercritique* (dans le Vycor) présente une évolution similaire en température. C'est ce que confirme la figure 4.21-a. Ce comportement, comme le fait qu'une telle évolution est prédite par le modèle de Ball et Evans, vont dans le sens de la validité de notre interprétation en termes de point critique confiné.

4.2.3.5 Hystérésis lors de la désorption

Pour obtenir un comportement hystérétique à la désorption, il suffit d'appliquer le scénario du paragraphe 1.2.3.4 page 20. Le pore se vide de chaque côté avec deux interfaces sphériques. Pour le calcul numérique, il suffit de trouver l'instabilité pour une courbure $2/r$, qui donnera la pression du palier de désorption. L'isotherme numérique complète à 3.16 K est représentée sur la figure 4.22. Le tension de surface utilisée vaut 0.4γ comme à l'adsorption.

Lorsqu'on néglige l'épaisseur du film adsorbé, l'équation de Kelvin simplifiée prédit un décalage de pression deux fois plus grand à l'évaporation qu'à la conden-

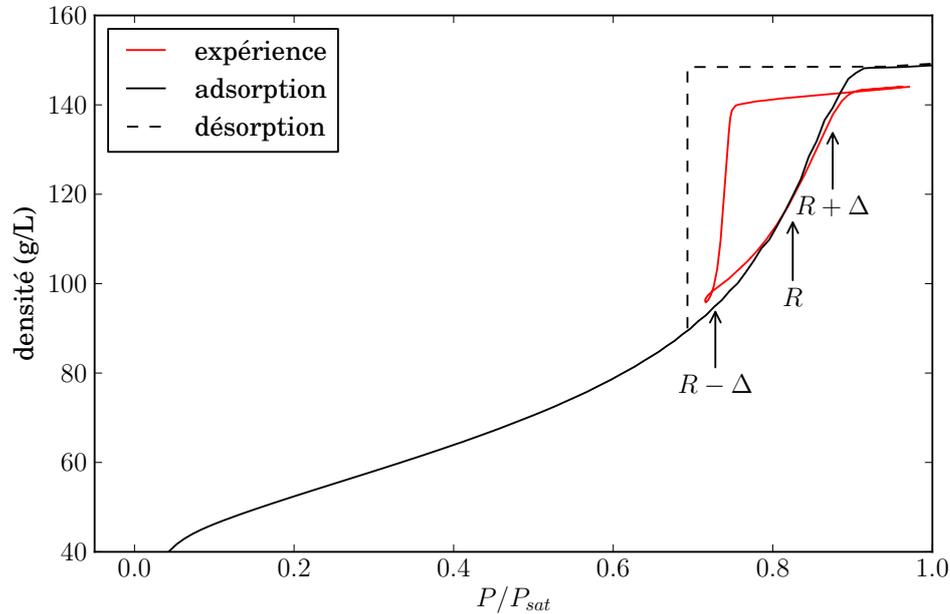


FIGURE 4.23 – **Distribution de tailles de pores.** Comparaison entre les isothermes numérique et expérimentale à 3.16 K. L'isotherme d'adsorption numérique est calculée pour $\gamma^* = 0.4\gamma$, $R = 35 \text{ \AA}$ et $\alpha = 1500 \text{ K\AA}^3$ et une distribution de taille gaussienne d'écart type $\Delta = 7 \text{ \AA}$. La flèche marque la position du palier de pression pour les pores de rayon $R - \Delta = 28 \text{ \AA}$. La désorption est calculée pour une courbure $2/r$ et un pore de rayon 31 \AA correspondant à un seuil de percolation de 0.7.

sation. Ceci est dû au facteur 2 entre la courbure sphérique à l'évaporation et celle, cylindrique, à la condensation. La figure 4.22 montre que le modèle numérique complet prédit une différence nettement plus faible, en accord avec les mesures expérimentales. Cet effet résulte du fait que le film est plus mince à la désorption qu'à l'adsorption¹⁸, donc le rayon effectif plus grand.

4.2.3.6 Distribution de tailles de pore

Le dernier élément que l'on peut ajouter à notre modèle de condensation capillaire est la distribution en taille des pores. La conséquence immédiate de ce nouvel ingrédient est de faire disparaître le palier de pression à la condensation, puisque les différents pores condenseront à des pressions différentes en fonction de leur rayon.

Pour l'adsorption, il suffit donc de faire la moyenne de la densité pour les diffé-

18. car la pression est plus faible.

rentes tailles de pores :

$$\langle \rho \rangle = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(R)p(R)R^2 dR$$

avec p la distribution de taille de pore et $V = \int p(R)R^2 dR$. Comme Saam et Cole, nous avons pris une distribution gaussienne centrée sur 35 Å et d'écart type $\Delta = 7$ Å (distribution de taille de pore de $\pm 20\%$).

Pour la désorption, nous avons choisi de ne pas moyenner sur la distribution de tailles de pore, en accord avec le modèle de *pore blocking* (cf 1.2.5 page 25). Sur la figure 4.23 la branche de désorption correspond à la courbe d'équilibre (interface sphérique) pour un pore de 32 Å. Pour la distribution choisie, cette valeur est telle que 70% des pores ont une taille supérieure. Il est alors probable que, statistiquement, ces pores de taille supérieure percolent à travers l'échantillon, permettant à l'échantillon de se vider par percolation lorsque on atteint la pression d'équilibre correspondant au rayon de de 32 Å.

L'isotherme obtenue ainsi que l'isotherme expérimentale sont représentées sur la figure 4.23. Les paramètres sont ceux usuels et la tension de surface est celle modifiée (0.4γ). La courbe d'adsorption numérique est très proche de l'isotherme expérimentale, la courbe de désorption se trouve par contre à trop basse pression. Un meilleur accord est obtenu si on prend la taille moyenne pour fixer la position du palier (qui passe de $P/P_{sat} = 0.69$ pour 31 Å à 0.75 pour 35 Å). La forme générale est bien rendue, ce qui est bien compatible avec un processus d'évaporation par percolation. Un point remarquable est que la même modification de la tension de surface permet de rendre compte de façon satisfaisante des isothermes d'adsorption et de désorption. C'est un argument de plus en faveur de la réalité de cette modification.

Bilan

Propriétés du liquide confiné Les calculs numériques que nous avons effectués avec un modèle d'adsorption sans tension de surface prédisent avec un bon accord quantitatif la densité et la compressibilité du liquide confiné. Ceci nous a permis de comprendre que la déviation au liquide pur et la disparition du comportement critique sont des effets directs du potentiel attractif.

Hystérésis Prédire la position et la taille de l'hystérésis et du coude qui lui succède au delà de T_h s'avère une tâche plus ardue. Le modèle sans tension de surface prédit un coude mais pas d'hystérésis aux pressions où elle existe. Par contre la présence d'un coude persiste au delà de T_c , ce qui contredit l'idée que le coude marque l'existence de deux phases distinctes.

Nous avons montré qu'un modèle traditionnel avec tension de surface ne rend pas compte de nos mesures et qu'il est nécessaire de modifier la tension de surface pour

avoir un bon accord. Cette interprétation, qui reste à confirmer, est en faveur d'un point critique confiné. La ressemblance des isothermes numériques supercritiques et des isothermes expérimentales au delà de la fermeture va aussi dans ce sens. La confirmation expérimentale de ce résultat pourrait venir de mesures dans des matériaux mieux caractérisés, comme le MCM-41. Numériquement, une analyse en DFT de nos résultats serait à même d'affiner notre analyse.

Enfin, de manière générale, nous pensons que cette étude met en avant le rôle primordial que joue le potentiel attractif U .

4.3 L'activation thermique responsable de la fermeture de l'hystérésis ?

Nous avons vu dans la partie précédente (*cf* paragraphe 4.2) qu'il est possible d'expliquer la fermeture de l'hystérésis dans la vision classique de la condensation capillaire en faisant s'annuler la tension de surface à T_h , la température de fermeture. Nous n'avons pas été amené à cette conclusion de manière *ad hoc*, mais en essayant de concilier la densité du fluide confiné et la position du palier de pression dans les isothermes numériques avec les valeurs expérimentales. Cette approche donne au point de fermeture un caractère critique. Au delà de T_h les états métastables, dans lesquels le système est piégé, n'existent plus et la transition se fait de manière réversible.

Une seconde approche, proposée par Machin [17] et Morishige *et al.* [13], propose que l'activation thermique soit le moteur de la fermeture de l'hystérésis. Le système n'a plus besoin de la disparition des barrières d'énergie pour avoir un comportement réversible, il suffit qu'elles soient suffisamment petites. Les détails de cette approche sont donnés dans le paragraphe 1.2.6.2 page 30. Elle nous a particulièrement intéressé après que nous ayons observé des relaxations de pression à la désorption dans le Vycor.

Nous allons voir dans quelle mesure cette approche s'applique à nos résultats expérimentaux.

4.3.1 Fermeture de l'hystérésis dans le Vycor

La température de fermeture de l'hystérésis de l'hélium dans le Vycor que nous avons mesurée est proche de 4.6 K.

4.3.1.1 Disparition de l'hystérésis à débit constant

Nous avons réalisé une série d'isothermes entre 4.6 et 4.725 K par pas de 25 mK. Le débit utilisé est de 0.02 et 0.06 ccTPN · min⁻¹. La figure 4.24 montre la disparition

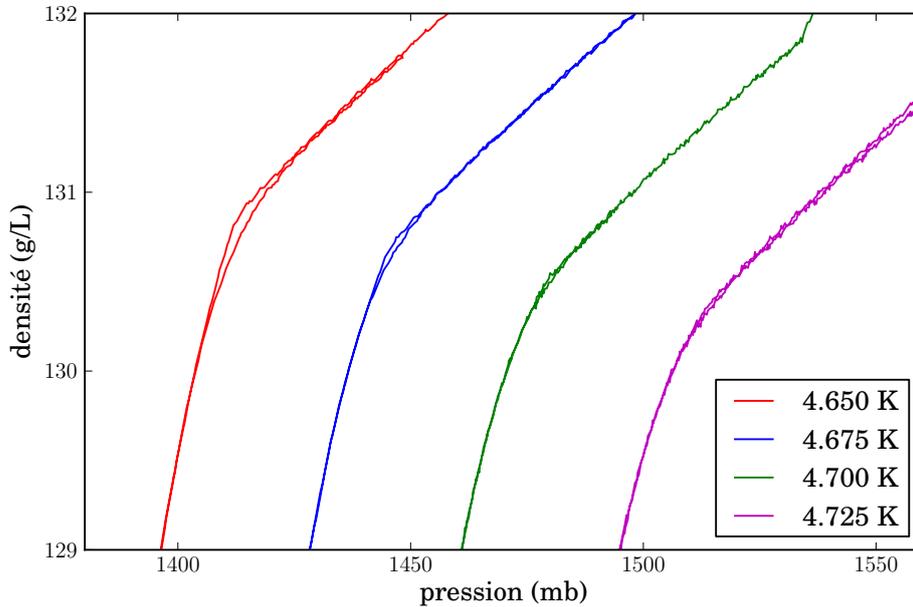


FIGURE 4.24 – **Fermeture de l’hystérésis.** Isothermes à 4.65, 4.675, 4.7 et 4.725 K. Le débit est compris entre 0.06 et 0.02 $\text{ccTPN} \cdot \text{min}^{-1}$. La fermeture de l’hystérésis intervient entre 4.675 et 4.7 K.

du cycle entre 4.65 et 4.725 K. La stabilité de pression (± 0.25 mb, liée à la stabilité de la température) limite notre résolution et il ne nous est plus possible de distinguer un cycle d’hystérésis au delà de 4.7 K.

4.3.2 Effets cinétiques

Lors des premières mesures avec le Vycor, nous avons constaté l’existence de relaxations de pression que l’on ne pouvait attribuer à la relaxation des gradients thermiques liés au débit d’injection¹⁹. Le temps caractéristique des relaxations étant beaucoup plus long que les quelques minutes nécessaires à l’homogénéisation de la température de l’échantillon, nous avons attribué ces effets cinétiques à l’activation thermique.

4.3.2.1 Mise en évidence des effets cinétiques

¹⁹. Les effets du débit sont largement détaillés dans le chapitre sur les aérogels au paragraphe 5.5 page 197.

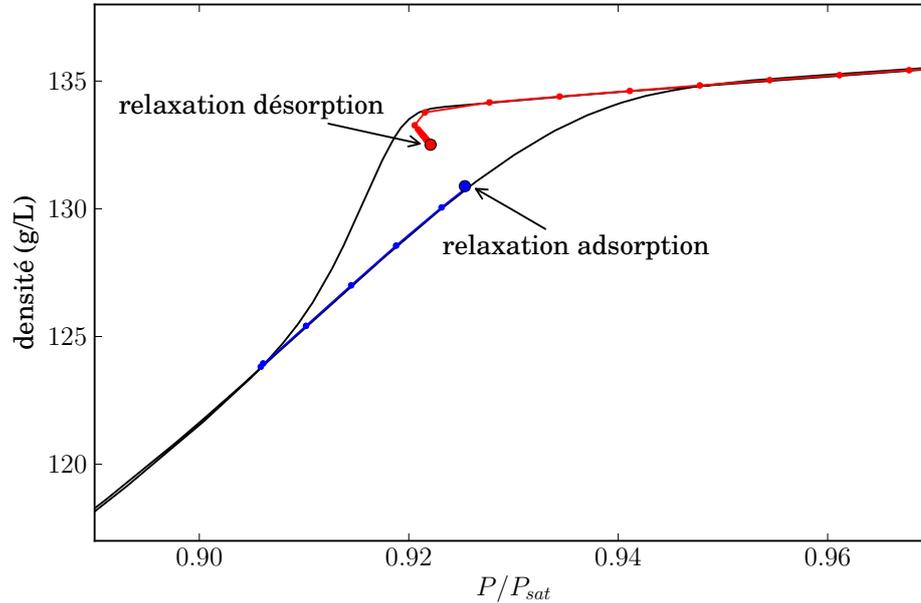


FIGURE 4.25 – **Trajectoires des relaxations.** Isotherme à 4.34 K avec points de relaxation. Le point à la désorption présente une forte relaxation de pression (3 mb), tandis que celui à l'adsorption est confondu avec l'isotherme (0.2 mb). Le temps d'attente à la désorption est de 32 heures et de 20 heures à l'adsorption.

Observations : Pour mettre en évidence un effet cinétique dans une isotherme, il suffit de couper l'injection d'hélium et d'attendre que la pression relaxe vers une valeur stable. Nous avons réalisé deux arrêts dans le cycle d'hystérésis de l'isotherme à 4.34 K, comme le montre la figure 4.25. La durée de l'arrêt à la désorption est de 32 heures, celui à l'adsorption de 20 heures. La relaxation de pression à la désorption s'accompagne d'une relaxation de densité. Ceci s'explique par le fait que la pression dans le système et la quantité contenue dans le réservoir sont liées. L'augmentation de la pression lors de la relaxation s'accompagne d'une désorption (ou vice versa!) ²⁰.

La relaxation est très faible à l'adsorption (non visible à l'échelle de la la figure) et importante à la désorption. Ceci n'implique cependant pas que l'adsorption se fasse à l'équilibre, mais montre que les barrières à franchir dans les deux cas sont différentes.

20. La pression dans le réservoir augmente, donc la quantité de matière contenue aussi, et cela au détriment de l'échantillon qui se vide.

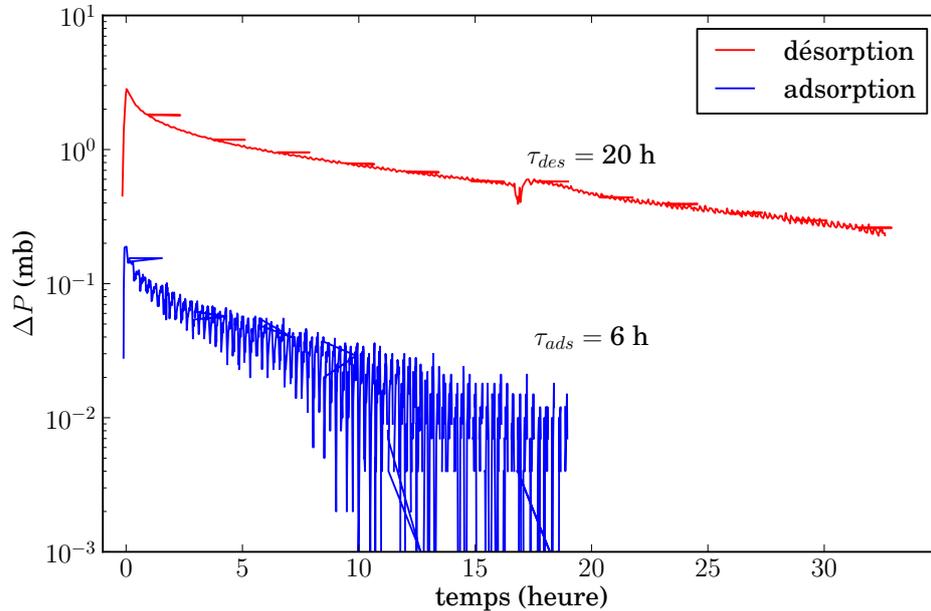


FIGURE 4.26 – **Évolution temporelle.** Représentation semi-logarithmique des relaxations de pression dans l'isotherme à 4.34 K. Les deux relaxations présentent un comportement exponentiel aux temps longs avec un temps caractéristique bien défini. La relaxation lors de la désorption a une plus grande amplitude (3 mb contre 0.2) et un temps caractéristique plus long (20 heures contre 6) que celle lors de l'adsorption. L'accident dans la relaxation lors de la désorption à $t = 17$ heures est dû à un transfert d'hélium dans le cryostat, que nous sommes tenus de faire toutes les 48 heures. La limite de résolution du capteur de pression est de 0.01 mb.

Amplitude et temps de relaxation : Les courbes de relaxation de pression correspondant aux deux arrêts de la figure 4.25 sont représentées sur la figure 4.26. On retrouve la différence d'amplitude entre la désorption et l'adsorption, mais aussi une différence dans l'évolution temporelle. L'évolution aux grands temps est exponentielle avec des temps caractéristiques différents pour les deux relaxations. La relaxation à la désorption, en plus d'avoir une amplitude plus grande (3 mb contre 0.2 mb), est plus lente, avec un temps caractéristique de 20 heures, contre 6 heures pour l'adsorption.

Conséquences : Les enseignements que l'on peut tirer de ces observations sont les suivants :

- Le système présente un comportement cinétique, ce qui implique qu'il peut

- franchir des barrières d'énergie pour échapper à l'état métastable dans lequel il est piégé ;
- À l'adsorption, l'amplitude de relaxation est faible (0.2 mb) et le temps caractéristique est court devant le temps d'attente. Deux scénarios sont possibles. Soit la courbe d'adsorption est proche de l'équilibre, soit il existe des barrières d'énergie à l'adsorption trop hautes pour être franchies dans le temps d'attente. Nous verrons au paragraphe 4.4.3 que les courbes de balayage (passage de l'adsorption à la désorption avant remplissage complet) sont irréversibles, excluant l'hypothèse de l'équilibre à l'adsorption²¹.
 - À la désorption, l'amplitude est sensiblement plus grande (3 mb). En l'espace de 30 heures la moitié du cycle d'hystérésis est parcourue. Cependant, le temps caractéristique étant de l'ordre du temps d'attente, des temps caractéristiques plus grands pourraient exister. Ceci iraient dans le sens d'un paysage énergétique complexe dans lequel le système doit franchir de multiples barrières de potentiel pour atteindre l'équilibre.

Pour conclure, le système présente des barrières d'énergie et il est capable d'en franchir certaines par activation thermique. Les barrières ne sont pas identiques entre l'adsorption et la désorption. Enfin, plusieurs barrières séparent vraisemblablement l'état métastable de l'enveloppe de l'état d'équilibre.

4.3.2.2 Effets cinétiques à la fermeture

Ces observations nous ont poussé à étudier la disparition de l'hystérésis sous un nouvel angle. Même s'il n'est pas possible d'observer la fermeture du cycle à 4.34 K dans un temps raisonnable²², ces relaxations vont avoir un effet marqué sur le cycle d'hystérésis à plus haute température.

La figure 4.27 montre l'isotherme à 4.675 K avec des points de relaxation de deux heures à l'adsorption et à la désorption. La fermeture est pratiquement complète. L'écart résiduel entre désorption et adsorption est de l'ordre de l'incertitude des mesures. Là encore, les relaxations lors de la désorption sont plus grandes que celles à l'adsorption. On peut conclure que l'hystérésis existe à 4.625 K si l'isotherme est parcourue à débit fixe ($0.03\text{ccTPN} \cdot \text{min}^{-1}$), mais se ferme si la durée de l'expérience augmente. La fermeture est obtenue, ici, avec des arrêts de deux heures.

21. Cette conclusion est opposée à celle tirée par Morishige de l'étude de la désorption dans différents types de verres poreux ordonnés[47].

22. Notre dispositif expérimental présente lui aussi un temps caractéristique dû aux transferts d'hélium nécessaires pour maintenir le cryostat à froid, soit 48 heures. Il est difficile de dépasser ce temps car les transferts se montrent extrêmement perturbants pour le système (élévation de la température pouvant atteindre plusieurs millikelvins). L'un d'eux est visible sur la relaxation lors de la désorption à 17 heures sur la figure 4.26.

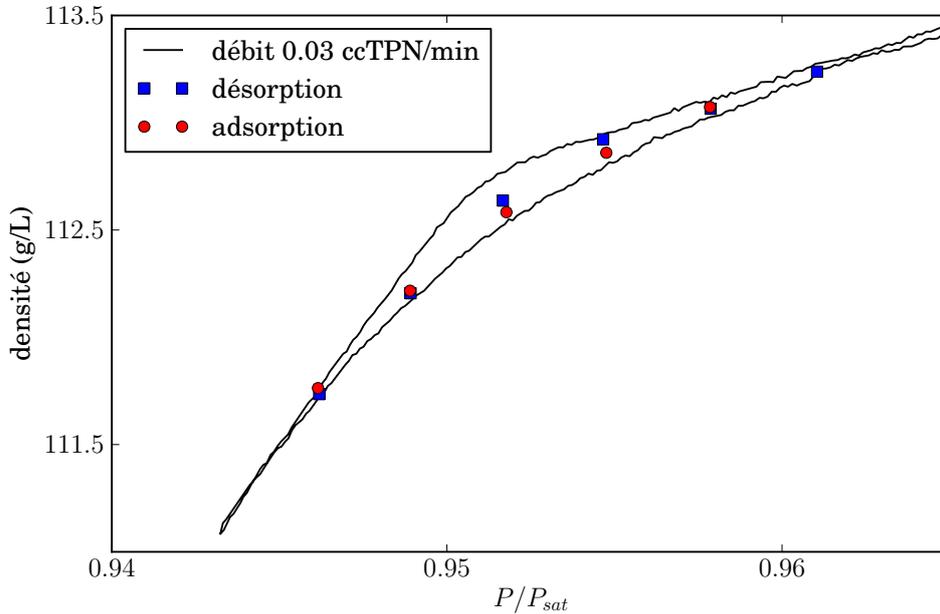


FIGURE 4.27 – **Relaxations à 4.625 K.** Isotherme à 4.625 K. Le cycle d’hystérésis est très bien défini pour l’isotherme à débit fixe $0.03 \text{ ccTPN} \cdot \text{min}^{-1}$, mais disparaît avec des points de relaxation de deux heures.

4.3.2.3 Conséquences sur la fermeture

La découverte d’effets de relaxation doit nous faire reconsidérer notre analyse de la fermeture de l’hystérésis. Tout indique que la température de fermeture dépend du temps dont dispose le système pour relaxer. Plus l’isotherme sera parcourue dans un temps court, plus l’hystérésis sera observée à haute température. La question est de savoir si cet effet joue un rôle marginal ou important dans la détermination de T_h .

4.3.3 Cavitation et fermeture de l’hystérésis

Dans le cas de cavités sphériques interconnectées par des canaux étroits (SBA16), Morishige *et al.* concluent de leurs mesures que, dans une large gamme de températures, l’évaporation se fait par cavitation thermiquement assistée (*cf* paragraphe 1.2.6.2 page 30). Pour ces auteurs, c’est également le cas pour plusieurs autres poreux ordonnés au voisinage de la fermeture de l’hystérésis. Ils attribuent de ce fait la fermeture de l’hystérésis à l’activation thermique. A température donnée, la pression de cavitation correspond à une barrière d’énergie entre l’état plein et le maximum du

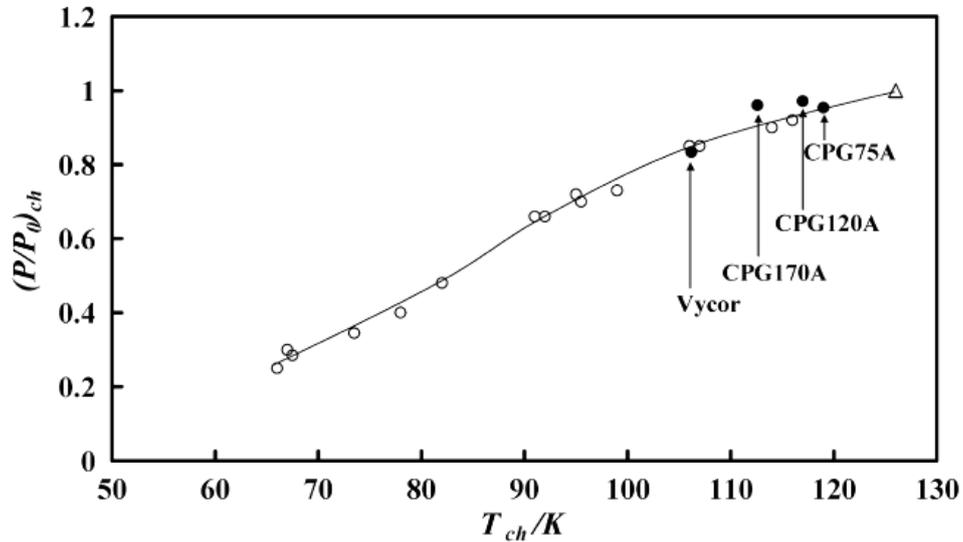


FIGURE 4.28 – **Fermeture de l’hystérésis dans différents matériaux.** Morishige [43] représente les coordonnées $(P/P_{sat}, T_h)$ des points de fermeture obtenus dans différents matériaux avec le diazote. Les cercles ouverts représentent les mesures dans des matériaux poreux ordonnés. L’ensemble des points de fermeture se trouve sur la courbe de cavitation pour une barrière d’énergie de $36k_B T$.

grand potentiel de l’ordre de $36 k_B T$ (pour le diazote, mais ce chiffre dépend très peu du fluide). Si le pore est assez gros pour que le germe critique ne sente pas l’influence du potentiel du substrat (c’est ce que suppose implicitement Morishige), on peut utiliser l’expression de la cavitation pour du liquide non confiné, ce qui conduit à une relation entre la pression de cavitation et la température indépendante du rayon du pore. Dans l’analyse de Morishige, le point de fermeture de l’hystérésis correspond à la température où la hauteur de la barrière d’énergie à la pression d’équilibre (entre les deux états pore rempli et film) peut être franchie par cavitation. Ce point doit donc appartenir à la courbe de cavitation. L’ensemble des matériaux utilisés par Morishige [43] montre effectivement ce comportement, représenté sur la figure 4.28.

Nous avons voulu tester ce scénario et voir si la température de fermeture que nous observons, 4.6 K, suit également cette prédiction. Pour cela, nous avons reporté nos points expérimentaux sur la courbe théorique de la cavitation pour l’hélium pour une barrière de $36k_B T$ (figure 4.29). On remarque tout de suite que le point de fermeture ne se trouve pas sur la courbe théorique. Une barrière d’énergie beaucoup plus modeste de $14 k_B T$ est nécessaire pour accorder les mesures au modèle.

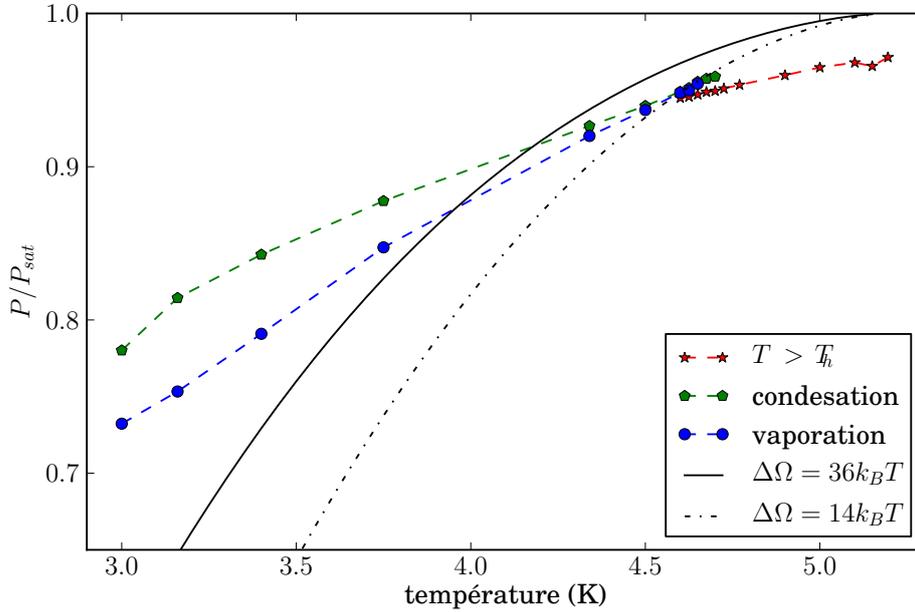


FIGURE 4.29 – **Cavitation dans l'hélium.** La courbe théorique de la cavitation utilisée par Morshige pour expliquer l'évolution de la température de fermeture en fonction des matériaux (donc des tailles de pore) ne passe pas par le point de fermeture de nos mesures. Il faut que l'on utilise une hauteur de barrière plus faible $14k_B T$ pour que l'accord soit bon.

Bilan

Malgré l'observation d'effets cinétiques démontrant la présence de processus thermiquement activés, le modèle de cavitation proposé par Morishige *et al.* ne s'applique pas de manière tangible à nos mesures dans l'hélium. Il est possible de rendre compte de la température de fermeture, mais de manière *ad hoc*, en fixant la hauteur de barrière arbitrairement à $14k_B T$. La différence est énorme en termes de taux de nucléation puisque la barrière rentre dans une exponentielle, et un tel chiffre semble peu réaliste. Même si l'existence d'effets cinétiques donne du poids au modèle proposé par Morishige, il semble donc que l'approche fondée sur le point critique confiné soit plus à même d'expliquer la fermeture de l'hystérésis pour nos mesures. Il reste cependant à comprendre pourquoi la cavitation (avec une barrière raisonnable de $36 k_B T$) ne ferme pas l'hystérésis à une température plus basse que celle observée. La seule possibilité que nous puissions voir est qu'il est incorrect de prendre comme valeur de la barrière celle en l'absence de pores. Si le germe critique de vapeur sent l'influence des parois, le potentiel attractif va augmenter son énergie, rendant la ca-

vation moins probable. Pour vérifier cette hypothèse, il faudrait reprendre le calcul de cavitation de Celestini en géométrie cylindrique, et pour un potentiel attractif réaliste (van der Waals).

4.4 Désorption et percolation : étude par diffusion de la lumière

A l'origine, notre motivation principale pour étudier le Vycor était de reprendre les travaux de Page *et al.* exposés dans le paragraphe 1.2.5 page 25, afin de suivre optiquement le mécanisme d'évaporation par percolation, sans être limités, comme l'était Page, au voisinage immédiat du seuil de percolation par les problèmes de diffusion multiple.

4.4.1 Signal pour $T > 4.2$ K

Lors de notre premier refroidissement avec le Vycor, nous avons réalisé des isothermes au dessus de 4.2 K. Nous avons été surpris de constater que le signal diffusé par l'hélium à 45° et 135° (*cf.* paragraphe de présentation de l'optique 2.4 page 66) ne dépassait pas celui du Vycor.

La figure 4.30 représente le signal optique diffusé à 45° lors de l'isotherme à 4.34 K. On observe une décroissance continue du signal optique entre l'état de film (basse fraction) et l'état plein (haute fraction). La plus faible valeur du signal optique dans l'état plein, qui est aussi observée pour les aérogels, est due à l'adaptation d'indice²³. Par contre, alors que l'adsorption initiale d'un film augmente le signal diffusé dans les aérogels, elle le diminue dans le Vycor. Cette différence mérite un commentaire, car elle nous a initialement surpris. On peut la comprendre comme suit. Dans les aérogels, le squelette de silice n'occupe qu'une petite fraction de l'espace. Si on augmente le diamètre des brins de silice, le signal doit augmenter, et il en est de même (dans une moindre mesure) si on dépose un film d'hélium sur les filaments. Dans le Vycor, la matière occupe 70% du volume, et on est donc loin d'un régime dilué. Il est alors plus simple de raisonner sur le complémentaire du Vycor (30% du volume) qui a le même signal de diffusion, d'après le théorème de Babinet. Si on réduit le diamètre des pores du Vycor réel, le diamètre des brins de silice du complémentaire diminue, et le signal diffusé doit diminuer. Là encore, réduire le diamètre des pores par ajout d'hélium plutôt que de silice va avoir un effet moindre, mais dans le même sens.

Au-delà de cet effet d'adaptation d'indice, identique à l'adsorption et à la désorption, on n'observe aucune forte diffusion de la lumière, qui serait une signature

23. L'indice optique étant proportionnel à la densité, celui du liquide est supérieur à celui du gaz, et la diffusion des pores remplis est moindre dans le liquide ($\Delta n = n_{Si} - n_{He}$ est plus faible).

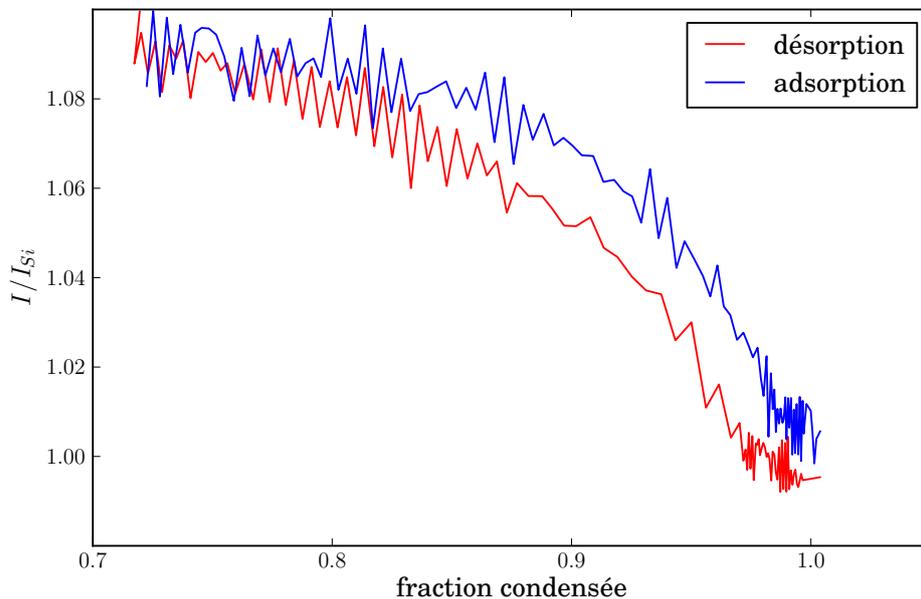


FIGURE 4.30 – **Signal optique à la désorption et à l'adsorption à 4.34 K.** Intensité diffusée à 45° par l'ensemble de la nappe laser. La différence entre la désorption et l'adsorption, si elle existe, ne dépasse pas le bruit sur la mesure.

d'organisation de l'hélium à des échelles de longueur nettement supérieures au rayon des pores. C'est une différence frappante par rapport aux mesures de Page, également observée pour toutes les isothermes plus chaudes.

Nous avons envisagé deux explications. L'une serait qu'aux températures étudiées, la nucléation supprime le blocage de pores, et donc la percolation. Cette explication est compatible avec le fait que l'isotherme de vidange, à ces températures, ne présente pas de coude marqué. L'autre serait que la différence d'indice entre liquide et vapeur est trop faible pour détecter un signal suffisant.

Ceci nous a poussé à étendre l'étude du Vycor à des températures inférieures à 4.2 K, d'une part pour augmenter la différence d'indice, d'autre part pour réduire la probabilité de nucléation.

4.4.2 Signal pour $T < 4.2$ K

4.4.2.1 Adsorption :

A froid, l'adsorption présente le même comportement qu'à chaud, à savoir aucune diffusion propre à l'hélium, et ce quelle que soit la température. La figure 4.31

montre le signal optique à 45° pour deux températures froides 3 et 3.75 K, et une température chaude 4.34 K.

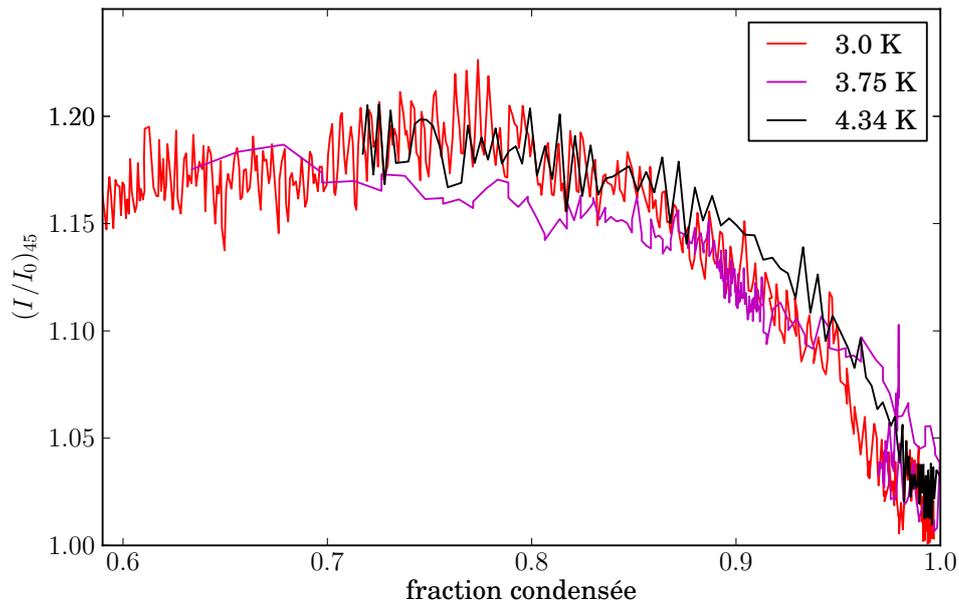


FIGURE 4.31 – **Intensité diffusée à l’adsorption.** Évolution de l’intensité diffusée à 45° lors de l’adsorption pour les deux températures froides extrêmes (3 et 3.75 K) et une température chaude (4.34 K). Aucune diffusion due à l’hélium n’est observée. Le signal est normalisé au signal I_0 du Vycor rempli d’hélium liquide.

4.4.2.2 Désorption :

Par contre, les isothermes froides donnent un signal optique non trivial. Comme le montre la figure 4.32 représentant le signal optique à 45° à la désorption, une contribution de l’hélium existe et elle dépend de la température. On retrouve la différence entre l’état de film et l’état plein, mais en plus se rajoute une augmentation de signal sur la gamme de fractions correspondant au quasi-palier de pression de l’évaporation. On remarque aussi que le signal optique diminue quand la température augmente, et devient marginal à 3.75 K.

Ce comportement est similaire à celui observé en transmission par Page *et al.*. La désorption implique donc des corrélations à plus longue distances qu’à l’adsorption. Nous pouvons légitimement penser qu’il s’agit du phénomène de percolation, mais nous n’avons pas pu le mettre directement en évidence par des mesures de facteur

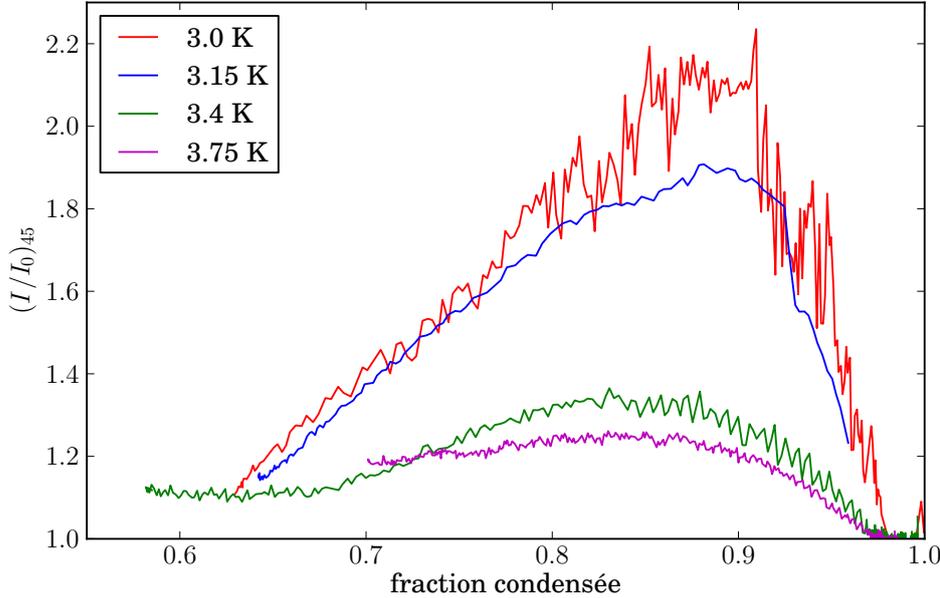


FIGURE 4.32 – **Intensité diffusée à la désorption.** Évolution de l'intensité diffusée à 45° lors de la désorption pour les températures froides. L'hélium apporte une contribution jusqu'à deux fois supérieure à celle du Vycor. Le signal est normalisé au signal I_0 du Vycor rempli d'hélium liquide.

de structure, comme Page *et al.*, en particulier parce que le signal de l'hélium aux petits angles est complètement masqué par celui du Vycor, qui, au moins dans notre échantillon, est très important.

4.4.2.3 Effet de la température :

Pour savoir si l'augmentation de l'intensité diffusée n'est que le fait de l'augmentation du contraste d'indice entre hélium liquide et gaz, nous avons normalisé le signal optique par le rapport $(\Delta n(T)/\Delta n(T_0))^2$ avec $T_0 = 3$ K. Le résultat est représenté sur la figure 4.33. Elle montre que le signal optique augmente plus rapidement que le contraste d'indice. Ceci traduit une évolution des objets diffusants avec la température. Nous n'avons cependant pas encore pu réaliser d'expériences complémentaires (facteur de structure, mesure à des températures encore plus faibles) pour préciser cette observation. En tout état de cause, il semble y avoir une corrélation qualitative entre l'intensité diffusée et la raideur de la branche de désorption. D'autres études seront nécessaires pour comprendre cette évolution et l'interpréter en termes d'évolution du mécanisme d'évaporation. Un exemple préliminaire en est

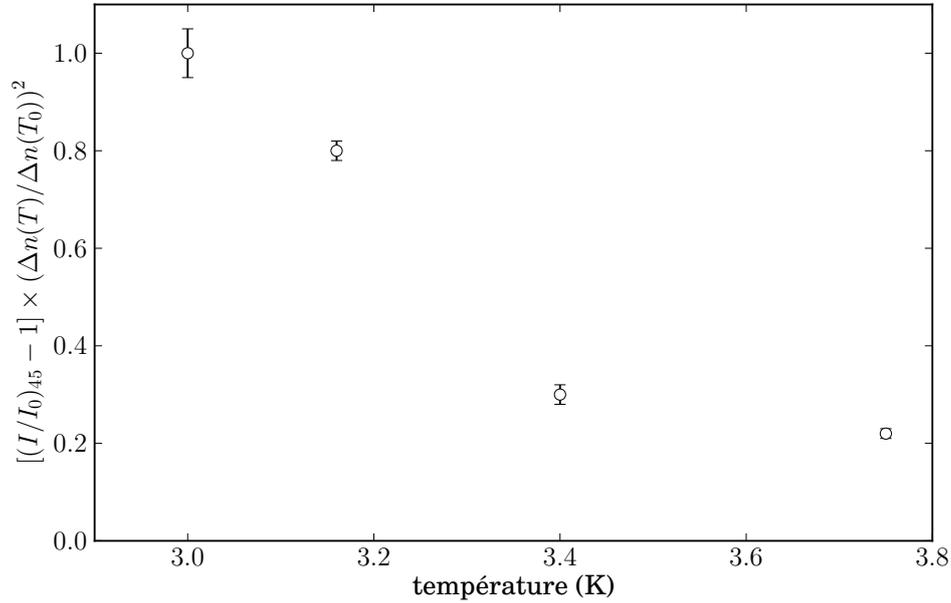


FIGURE 4.33 – **Intensité maximale normalisée à la désorption.** Évolution en température du maximum d'intensité diffusée à 45° lors de la désorption. Le signal est normalisé par la différence de contraste entre liquide et gaz : $(\Delta n(T) / \Delta n(T_0))^2$ avec $T_0 = 3$ K. L'augmentation seule du contraste n'explique pas l'augmentation de l'intensité à basse température, il existe donc une évolution des objets diffusants avec la température.

donné dans le prochain paragraphe.

4.4.3 Signal optique dans les courbes de balayage

Pour éclaircir le mécanisme d'évaporation, une approche qui nous semble prometteuse est d'étudier le signal optique lors d'isothermes de balayage. Nous avons ainsi réalisé des vidanges depuis la branche de condensation lors de l'isotherme à 3 K. On démarre alors l'évaporation non plus à partir d'un état plein, mais à partir d'un état partiellement rempli. Dans l'hypothèse du blocage de pores, on peut s'attendre à ce que cela modifie le comportement optique. La figure 4.34-a montre les isothermes obtenues. La courbe 1 est réversible à notre précision près. Les courbes 2 et 3 présentent de l'hystérésis. Une première information serait donc que la condensation capillaire dans les plus petits pores ne démarrerait qu'au-delà de $P/P_{sat} = 0.8$, plus loin que le bas de la branche de désorption. Il serait donc intéressant d'utiliser

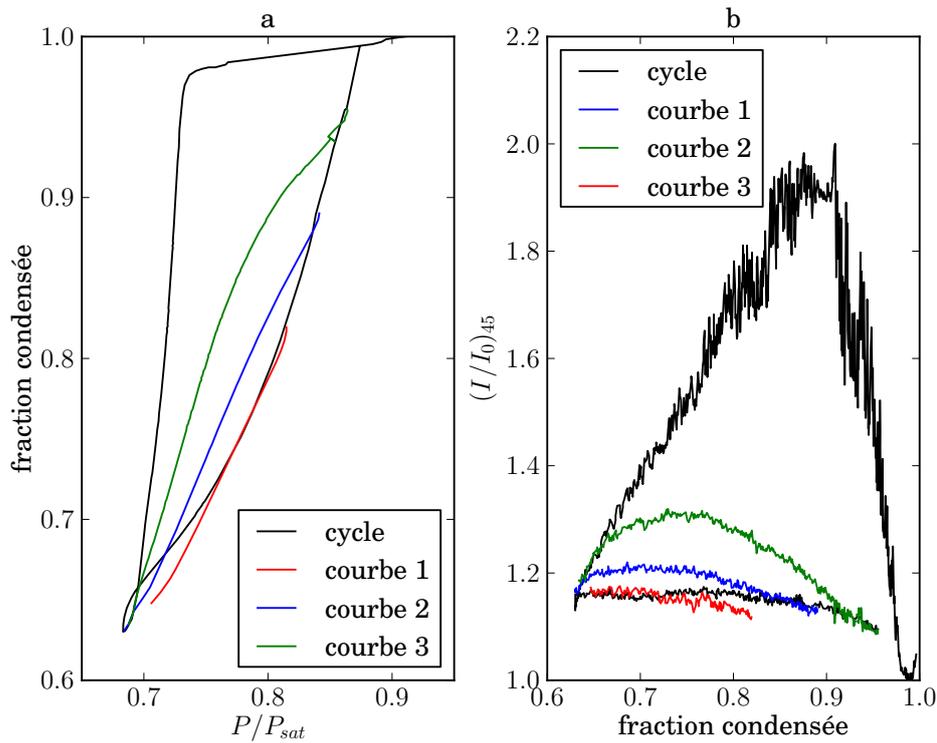


FIGURE 4.34 – **Intensité diffusée lors des courbes de balayage.** Évolution de l'intensité diffusée à 45° lors des courbes de balayage à 3 K. La courbe 1 est réversible et ne montre pas de diffusion de lumière. Les courbes 2 et 3 présentent de l'hystérésis et du signal optique. Ceci signifie que, dès lors qu'il y a hystérésis, les mécanismes entre adsorption et désorption sont différents. Le signal est normalisé au signal I_0 du Vycor rempli d'hélium liquide.

systématiquement cette technique des courbes de balayage pour mesurer la taille des plus petits pores. Ceci permettrait une comparaison encore plus précise entre théorie de l'adsorption et expérience que celle développée au paragraphe 4.2.

En outre, le signal optique diffusé pendant ces courbes de balayage présente un pic dès lors que le cycle est hystérétique. Comme on peut le voir sur la figure 4.34-b, le signal optique à la désorption est confondu avec celui à l'adsorption (noir) sur la courbe 1, mais pas sur les courbes 2 et 3. Ceci suggère que des effets collectifs sont présents dès que l'hystérésis se manifeste et ne nécessitent pas un remplissage complet. Nous pouvons en conclure que le mécanisme de l'hystérésis à cette température est différent d'un mécanisme local au niveau du pore individuel, même si on ne part pas d'un état plein. En collaboration avec J.C. Anglès d'Auriac, nous avons depuis démarré une étude numérique pour savoir si le mécanisme de percolation peut rendre compte de nos observations.

4.5 Conclusions

Les isothermes que nous avons réalisées avec l'hélium dans le Vycor ont été l'occasion de tester la validité de différents mécanismes proposés pour expliquer la condensation capillaire.

Nous avons vu qu'un modèle d'adsorption sans tension de surface, tenant compte du potentiel attractif des parois, permet de rendre compte des observations sur le liquide confiné. L'excès de densité par rapport au liquide pur et le changement de compressibilité sont dus directement à ce dernier. Son rôle est également déterminant pour expliquer la forme générale de l'isotherme ainsi que la position de l'hystérésis.

En ajoutant la tension de surface au modèle, les prédictions théoriques se dégradent. Le palier de pression correspondant à l'instabilité du film se trouve à plus basse pression que ce que donnent les expériences. Pour rétablir une concordance, il faut changer les paramètres qui fixent la position du palier : le rayon du pore, l'intensité du potentiel ou la tension de surface. Les deux premiers nécessitent des changements trop importants et par conséquent non physiques. La tension de surface est le seul paramètre qui, une fois modifié, prédit une isotherme semblable aux observations sur toute la gamme de pression, de 0 à P_{sat} et pour toutes les températures. La fermeture de l'hystérésis se comprend alors comme la température où la tension de surface s'annule, conformément au scénario du point critique confiné. Autre résultat en faveur de ce scénario, nous avons montré qu'il est possible d'observer un coude dans des isothermes numériques au delà du point critique de l'hélium, ce qui explique la persistance d'un coude au delà de la fermeture dans les observations. Pour confirmer la modification de la tension de surface, il est nécessaire de faire une étude expérimentale sur d'autres matériaux poreux plus ordonnés. Les matériaux dont on peut faire varier la taille des pores sont des candidats de choix. Il semble

aussi intéressant de réaliser une étude théorique plus poussée pour l'hélium, grâce à la DFT, pour obtenir des prédictions quantitatives à comparer aux expériences.

Nous avons aussi considéré l'approche, alternative, de la fermeture causée par l'activation thermique. Le rôle de cette dernière est démontré par nos mesures de relaxation dans les cycle d'hystérésis, qui mettent en évidence l'existence de barrières d'énergie que le système peut franchir. Nous avons montré que ces barrières sont différentes à l'adsorption et à la désorption. Cependant, nous n'avons pas de preuve directe qui indique que ce scénario soit la cause majeure de la fermeture de l'hystérésis. Une fois encore, l'étude d'autres matériaux est la prochaine étape pour améliorer la compréhension du rôle de l'activation thermique.

Enfin, le signal optique nous a apporté la preuve que des effets collectifs se produisent à la désorption et non à l'adsorption. L'étude des courbes de balayage montre que ces effets collectifs ne nécessitent pas le remplissage complet du matériau et se manifestent dès que l'isotherme n'est plus réversible. Ces effets sont probablement compatibles avec un mécanisme d'évaporation par percolation à basse température, même si nous n'avons encore pu le prouver directement. Une étude plus détaillée du facteur de structure sera pour cela nécessaire.

Chapitre 5

Adsorption et désorption dans les aérogels de silice

L'étude de l'adsorption et de la désorption de l'hélium dans les aérogels de silice a été le sujet d'étude de plusieurs groupes ces vingt dernières années. Les questions soulevées par les travaux de Chan *et al.* et décrites dans le paragraphe 1.3.3.2 du chapitre 1 ne sont toujours pas résolues, malgré les efforts du groupe de John Beamish à l'université de l'Alberta à Edmonton et du nôtre à Grenoble.

L'obtention d'observations exploitables est relativement difficile. La qualité des échantillons rend souvent aléatoire la comparaison entre les différentes expériences et la résolution nécessaire pour obtenir des données exploitables oblige à mettre en place des expériences très lourdes, comme nous avons pu nous en rendre compte dans le chapitre 2. Néanmoins, les différentes améliorations apportées à notre dispositif expérimental ainsi que la qualité des échantillons synthétisés pour nous par Florence Despetis à l'université de Montpellier, nous ont permis d'obtenir de nouveaux résultats confirmant les précédents et apportent un grand nombre d'informations nouvelles sur l'adsorption et la désorption dans les aérogels. Une confrontation des résultats expérimentaux aux simulations récentes proposées par l'équipe de Jussieu et présentées dans le paragraphe 1.3.2 du chapitre 1 est dorénavant possible.

Dans ce chapitre, nous reviendrons en détail sur un des deux grands axes de ce travail de thèse, la transition de phase induite par le désordre (TID) prédite par les simulations numériques de Kierlik *et al.*. Dans un premier temps, nous rappellerons les travaux de T. Lambert qui sont l'une des premières mises en évidence expérimentales d'une telle transition, puis nous continuerons la confrontation des mesures expérimentales au scénario théorique avec les résultats obtenus récemment dans notre groupe, principalement sur deux échantillons basiques de 95 et 98.5% de porosité. Nous montrerons qu'il est dorénavant possible de mesurer la température de transition pour une porosité donnée grâce à la combinaison des mesures thermodynamiques et optiques durant les isothermes d'adsorption, notamment grâce à la

signature optique des macro-avalanches prédites théoriquement.

Nos travaux récents ne portent pas uniquement sur la branche d'adsorption. Nous décrirons aussi une étude qualitative de la désorption. Il sera question de distinguer le processus déclenchant l'évaporation de l'hélium dans le poreux, avec la compétition entre nucléation et invasion par percolation.

Enfin l'étude approfondie de l'échantillon 95% nous a permis d'aborder l'épineux problème de la cinétique du système. Nous décrirons les observations que nous avons pu réaliser et nous aborderons les questions qu'elles soulèvent.

5.1 Expériences et échantillons

Les premières mesures dans notre équipe sur la transition liquide-gaz de l'hélium dans les aérogels ont été réalisées par Claude Gabay il y a maintenant dix ans. À cette époque, aucun accès optique à l'échantillon n'était possible et la mesure de la masse adsorbée se faisait grâce à une balance réalisée au moyen d'un pendule oscillant. Un cryostat optique a été par la suite développé par Thierry Lambert. Ceci a permis de combiner des mesures thermodynamiques à des mesures optiques. Avant de présenter les résultats obtenus au cours de cette thèse, nous reviendrons brièvement sur ceux obtenus précédemment par T. Lambert. Ce sont eux qui ont motivé grandement le choix des échantillons et l'orientation de nos recherches dans le sens de l'étude de la transition de phase induite par le désordre prédite par les simulations de l'équipe de Jussieu.

5.1.1 Résultats de T. Lambert

5.1.1.1 Les mesures

Les isothermes obtenues pour les deux premiers aérogels étudiés par Thierry Lambert avec le cryostat optique sont reproduites sur la figure 5.1. Il s'agit de deux aérogels de densité 100 g/L (porosité 95%), l'un synthétisé avec une catalyse basique, le B100, l'autre avec une synthèse neutre, le N102. Il apparaît très clairement une différence entre les deux échantillons.

L'échantillon basique (en rouge) présente une évolution assez importante de la forme du cycle d'hystérésis, entre une forme rectangulaire très marquée à 4.46 et 4.71 K et une forme plus triangulaire (avec une courbe d'adsorption penchée) plus chaud. La forme générale du cycle d'hystérésis de l'aérogel neutre semble, elle, peu affectée par la température. La seule évolution notable concerne l'aire du cycle, qui augmente quand la température diminue, conformément au comportement classique.

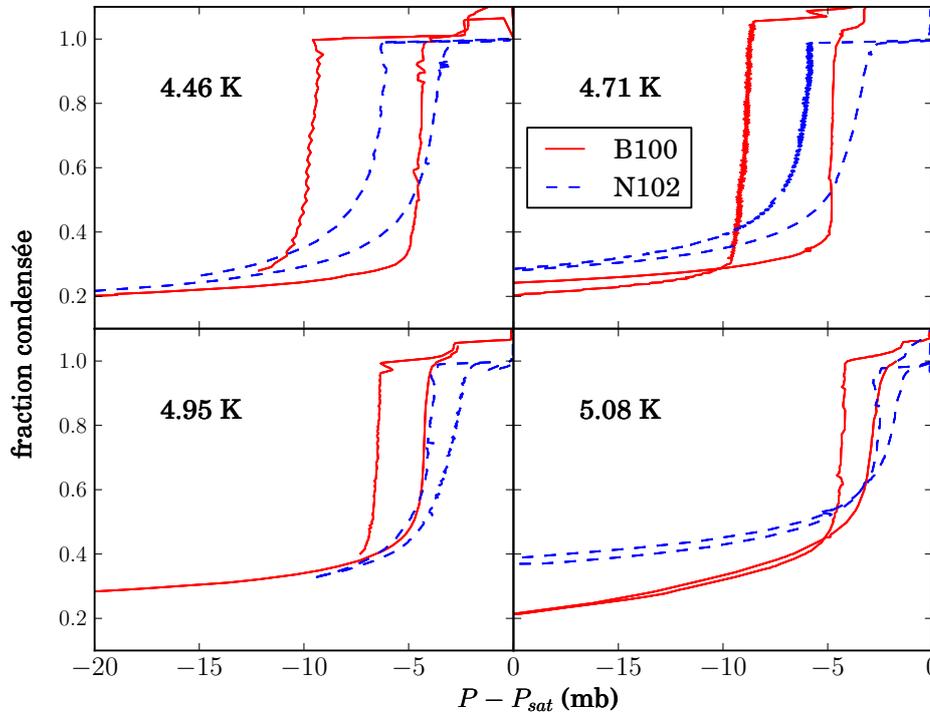


FIGURE 5.1 – *Isothermes réalisées dans deux aérogels de porosité 95 % : B100 et N102. Le B100 présente des isothermes très verticales pour les deux températures froides (4.46 et 4.71 K). Par contre les isothermes du N102 ne présentent jamais de palier de pression, quelle que soit la température.*

5.1.1.2 L'interprétation

Le comportement de l'aérogel basique a été interprété comme une preuve expérimentale de la validité de la transition induite par le désordre. L'étude détaillée est donnée dans un article que nous avons publié récemment [48].

La question est de savoir pourquoi l'aérogel neutre ne présente pas cette transition alors qu'il a la même densité ? On peut tenter de répondre à cette question en évoquant le fait que la température à laquelle la transition a lieu dépend du désordre, qui ne dépend pas uniquement de la porosité, mais aussi de l'arrangement de la silice à l'échelle microscopique. Or les deux aérogels n'ont pas du tout la même microstructure, celle de l'aérogel neutre étant plus désordonnée (distribution de tailles plus large, domaine fractal plus étendu). On peut donc s'attendre à ce que la température de transition se trouve décalée vers les basses températures, hors de

notre plage accessible, ou même que la transition disparaisse.

On peut aussi remarquer un fait étonnant : l'écart à la pression de vapeur saturante est sensiblement le même pour les deux échantillons. Ceci est surprenant si l'on considère que les "cavités" de l'aérogel neutre sont plus grandes¹ et que, dans une approche de type condensation capillaire, l'écart à la pression de vapeur saturante est proportionnelle à la courbure de l'interface et donc, si on néglige le film, à la taille des pores. Ceci confirme que le modèle de condensation capillaire n'est pas suffisant pour expliquer ce qui se passe dans les aérogels.

5.1.1.3 Perspectives

Cette première évidence pour la transition de phase induite par le désordre ouvre un champ d'investigation ciblé. Il faut maintenant dresser une carte du diagramme de phase de la transition en fonction de la température (ce qui est relativement facile) et du désordre (ce qui l'est nettement moins). La première tentative pour varier le désordre, à savoir l'étude de l'aérogel neutre, n'est pas très concluante. Elle ne nous a pas permis de mesurer les coordonnées d'un deuxième point dans le diagramme de phase. Néanmoins, elle est riche en enseignements et nous a permis de mieux affiner nos besoins en échantillon. Dorénavant, nos efforts se concentrent sur des aérogels basiques, grâce auxquels on ne fait varier le désordre qu'à travers la seule porosité (et non plus en jouant sur la microstructure). C'est dans cette optique qu'ont commencé les travaux de cette thèse.

5.1.2 Les nouveaux échantillons

5.1.2.1 B55

Le premier échantillon que nous avons refroidi dans notre cryostat provenait du groupe de William Halperin de l'université NorthWestern à Chicago. L'aérogel, de porosité 97,5%, est synthétisé par une méthode 2-steps. Il ne s'agit donc pas à proprement parler d'un aérogel basique². Néanmoins sa faible porosité nous semblait favoriser un faible désordre. Nous nous attendions donc à une température de transition plus élevée que pour le B100.

Les isothermes obtenues avec cet aérogel sont représentées sur la figure 5.2. On remarque tout de suite que le comportement à l'adsorption ne présente pas de palier de pression comme pour l'aérogel basique, et cela à toutes les températures. Cet échantillon ne semble donc compatible avec la thèse de la transition de phase induite

1. Fait confirmé par les mesures de diffusion de neutrons [7] ou par le fait que l'aérogel neutre diffuse plus la lumière.

2. L'utilisation de la méthode 2-steps permet d'atteindre des densités beaucoup plus basses que la simple méthode 1-step (acide ou basique), en jouant sur la cinétique de réaction.

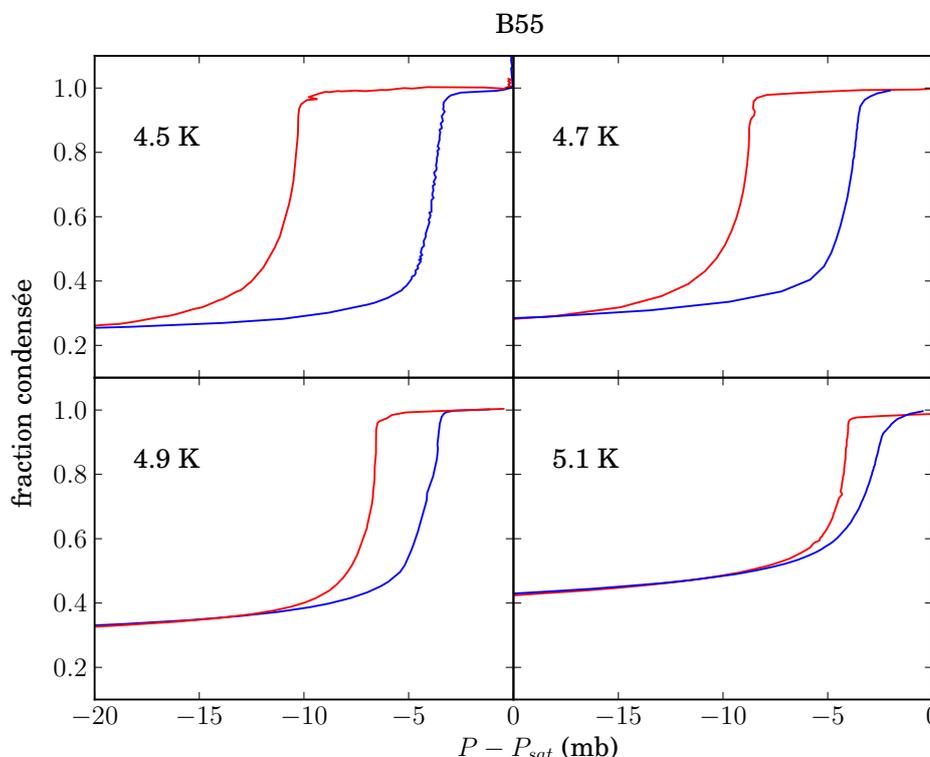


FIGURE 5.2 – **Isothermes dans l'aérogel B55 (basique 97.5 %)**. Comme dans le B102, on observe un changement de forme vers 4.9 K. Néanmoins, les isothermes froides restent beaucoup plus penchées que pour le B102 ou le B35. Cette différence est attribuée aux forts gradients de densité dans l'échantillon.

par le désordre, que si on recourt au même argument que pour l'aérogel neutre, à savoir une microstructure différente due celle du B100.

Cependant, on peut tout de même remarquer que cet échantillon présente une transition entre des cycles d'hystérésis triangulaires (5.1 K) et des cycles en forme de parallélogramme (4.5, 4.7 et 4.9 K). Dès lors, le comportement peut aussi s'interpréter en invoquant des hétérogénéités de la densité de la silice dans l'échantillon. Ces hétérogénéités ont été mises en évidence par les mesures optiques comme le montre la figure 5.3. Le cycle d'hystérésis de l'échantillon peut être vu comme une superposition de plusieurs cycles rectangulaires, correspondant aux différentes régions iso-densité de l'échantillon, ayant des décalages par rapport à la pression de vapeur saturante légèrement différents. Ce scénario tend à pencher les isothermes.

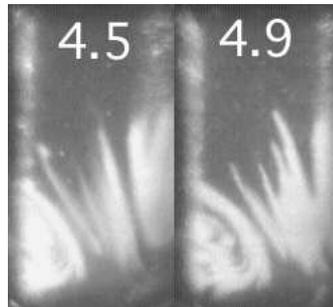


FIGURE 5.3 – **Hétérogénéités dans le B55.** Comparaison de deux images prises durant la désorption pour une fraction condensée identique (0.9) à deux températures différentes : 4.5 et 4.9 K. Des similitudes fortes existent entre les zones diffusantes aux deux températures. Elles traduisent la présence de région n’ayant pas la même affinité avec le liquide. Une explication simple est que toutes les régions n’ont pas la même densité de silice, les plus denses préférant le liquide (les zones sombres sur les images).

5.1.2.2 B102

Pour tester la reproductibilité des mesures, qui ne semblait pas évidente (trois échantillons, trois comportements), nous avons refroidi un échantillon présentant les mêmes caractéristiques que l’aérogel basique de la thèse de T. Lambert. Il s’agit d’un aérogel basique de densité 100 g/L synthétisé par la méthode 1-step au laboratoire GES de l’université de Montpellier, toujours par Florence Despétis.

Les isothermes obtenues sont représentées sur la figure 5.4. Il existe une grande similitude entre les deux échantillons, comme le montre la figure 5.5. La forme rectangulaire est toujours présente à froid, tandis que la courbe d’adsorption prend une forme en *S* lorsqu’on dépasse une certaine température (proche de 4.9 K). Les décalages à la pression de vapeur saturante sont aussi sensiblement les mêmes. Cet échantillon montre que les expériences dans les aérogels sont reproductibles, à la condition d’avoir des échantillons comparables. Ceci sous-entend que la synthèse doit être la même.

Le B102 a bénéficié d’une campagne de mesure longue et étendue. Il a été, pour l’instant, refroidi trois fois, sur une durée intégrée de deux mois. Il est notre nouvelle référence et sera la principale source de mesures expérimentales pour les discussions dans la suite de ce travail.

Il est aussi possible de représenter la courbe de coexistence liquide-gaz, où les valeurs des densités des phase liquide et gaz sont les densités extrêmes du cycle d’hystérésis (points d’ouverture haut et bas). La figure 5.6 montre la courbe de coexistence du B102. La densité du liquide confiné est très proche de celle du liquide

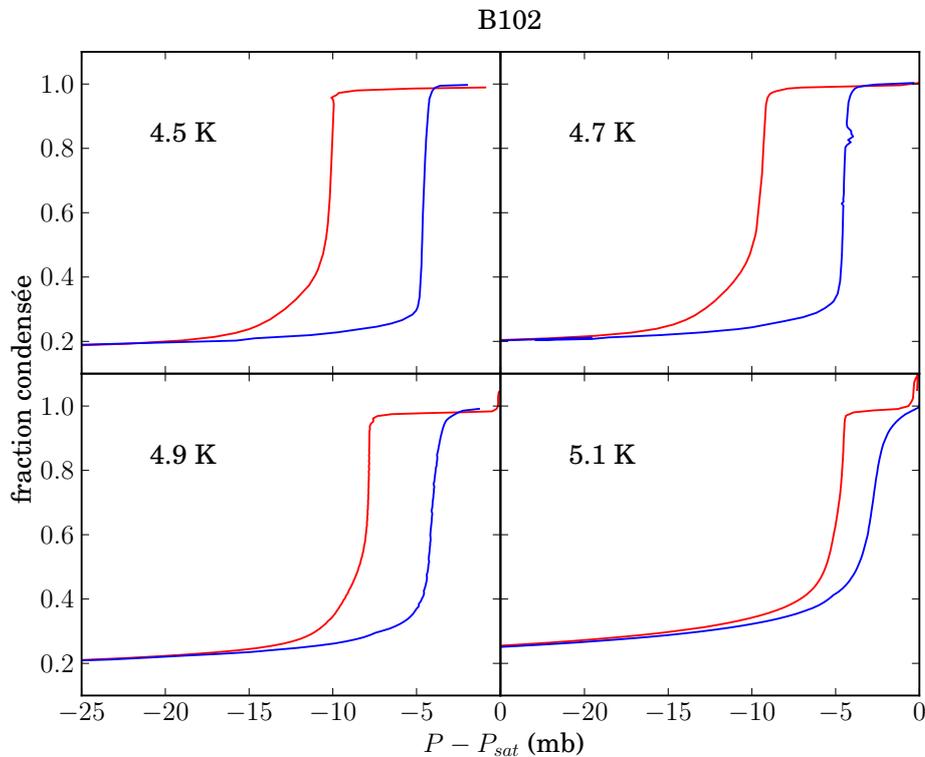


FIGURE 5.4 – **Isothermes dans l'aérogel B102 (basique 95 %)**. On remarque un changement de forme des isothermes à 4.9 K. Elles sont rectangulaires pour $T \leq 4.9K$ et deviennent molles pour $T > 4.9K$

pur, on note par contre un décalage important de la densité de la phase gazeuse, dû au film adsorbé. On peut noter un bon accord avec les données de Herman *et al.* [33].

5.1.2.3 B35

Pour sonder l'effet du désordre sur la transition de phase liquide-gaz, nous avons étudié un autre aérogel basique synthétisé dans les mêmes conditions, mais de densité différente. Notre choix s'est porté sur un échantillon léger de 35 g/L, soit une porosité de 98.5%, pour avoir un désordre aussi faible que possible. Le résultat attendu est une température de TID plus élevée que dans les échantillons basiques plus lourds B100 et B102.

Cette prédiction des simulations numériques est confirmée. Les isothermes obtenues (figure 5.7) ont des branches d'adsorption extrêmement raides, quelle que soit

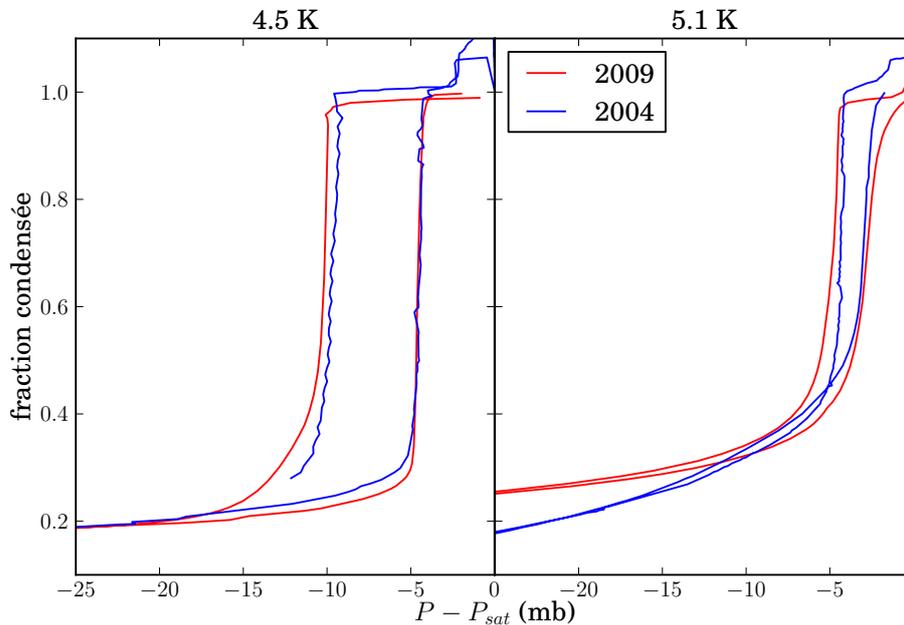


FIGURE 5.5 – **Comparaison des isothermes des deux aérogels basiques 95%**. La reproductibilité est très bonne. On peut remarquer le gain de stabilité obtenu grâce aux améliorations apportées au dispositif expérimental (cf chapitre 3).

la température. Ceci tend à placer la température de transition au delà des températures les plus élevées étudiées, qui sont déjà à moins de 50 mK de la température critique de l'hélium seul. Par conséquent, une étude précise devient extrêmement difficile.

Paradoxalement, les courbes de désorption sont moins raides que pour le B102. Le coude inférieur devient extrêmement large à basse température, représentant jusqu'à la moitié du *palier* de pression. Ceci est difficilement explicable, d'autant plus que nous ne disposons pas de modèle précis pour la désorption. Nous avons soupçonné un effet du débit, mais nous n'avons pas pu le vérifier.

5.1.3 Problématiques

Transition induite par le désordre : Deux des trois nouveaux échantillons montrent un comportement proche de l'aérogel basique de T. Lambert et des similitudes fortes avec les simulations numériques de Kierlik *et al.*. Le scénario de la *transition induite par le désordre* s'en trouve renforcé. Nous allons maintenant

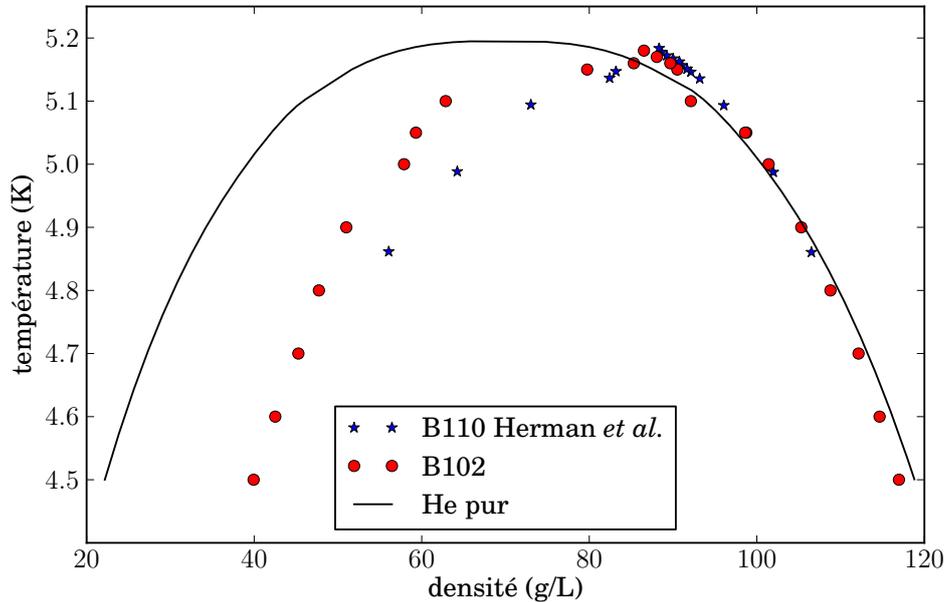


FIGURE 5.6 – **Courbe de coexistence de l'hélium confiné dans le B102.** La densité de la phase liquide correspond à la densité lors de l'ouverture haute du cycle, la densité de la phase gazeuse à l'ouverture basse. Les résultats obtenus dans le B102 sont en bon accord avec ceux d'Herman et al. [33] dans un aérogel basique de 100 g/L. Dans les deux cas, le liquide confiné a une densité proche du liquide pur. Ceci traduit le faible rôle du potentiel d'attraction, contrairement au cas du Vycor.

nous concentrer sur les détails des isothermes d'adsorption du B102 et B35 avec pour objectifs de prouver l'existence d'une transition, de trouver la température associée et de voir si un comportement optique spécifique révèle la présence de macro-avalanches.

Désorption : Ces échantillons apportent aussi un lot d'observations sur le comportement à la désorption. Même si nous ne disposons pas de modèle précis pour décrire en détail les mécanismes, nous pouvons avancer des preuves en faveur d'une compétition entre nucléation et invasion.

Nouvelles questions : Les recherches poussées sur le B102 nous ont amené à considérer de nouveaux aspects de la transition liquide-gaz dans les aérogels. Il est notamment question des effets cinétiques, beaucoup plus riches que nous ne le supposions. Nous avons également commencé à étudier les courbes de balayage à

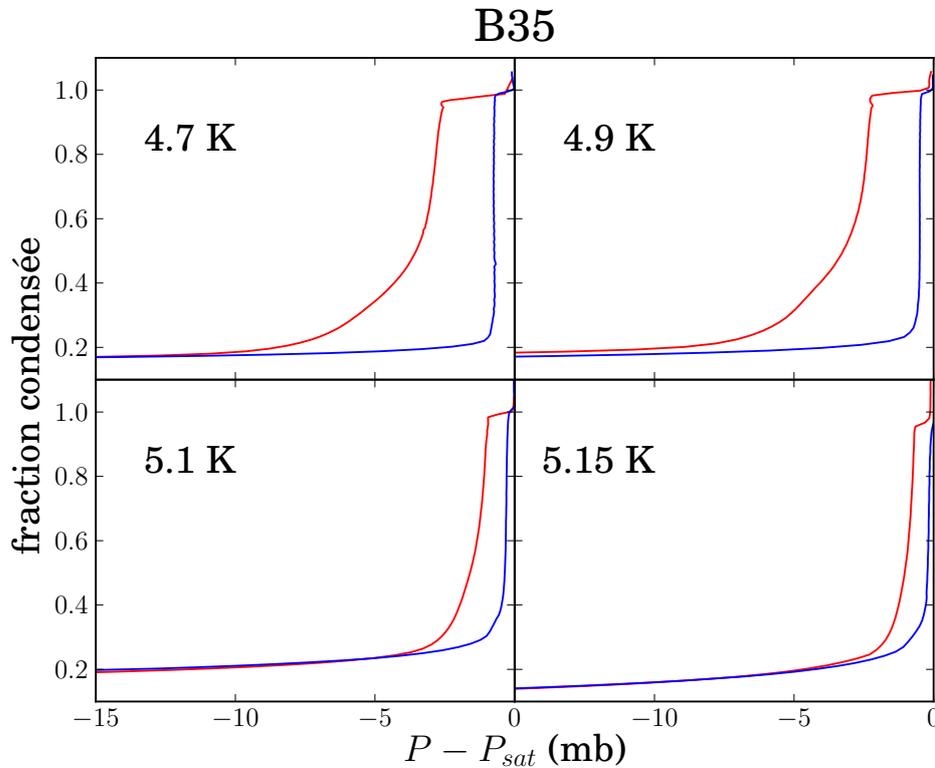


FIGURE 5.7 – *Isothermes dans l'aérogel B35 (basique 98.5 %)*. La courbe d'adsorption est toujours extrêmement verticale, quelle que soit la température, tandis que la courbe de désorption est relativement molle.

l'intérieur du cycle d'hystérésis, qui sont une source de nouvelles questions.

5.2 Evolution de la forme des isothermes d'adsorption avec la température

Les mesures réalisées sur les nouveaux échantillons B102 et B35, en plus de confirmer les résultats obtenus, en 2004 dans le B100, apportent une meilleure précision. Elles permettent ainsi de réaliser une étude détaillée et quantitative de l'évolution en température de la branche d'adsorption avec comme objectif la comparaison au modèle TID (*cf.* paragraphe 1.3.2 page 39).

Toutefois, avant d'examiner cette nouvelle approche de la condensation capillaire, nous allons analyser nos résultats dans le cadre du modèle classique fondé sur l'équation de Kelvin.

Au préalable, il nous faut préciser un aspect important du traitement des isothermes dans les aérogels : la correction des effets de vitesse.

5.2.1 Effet de vitesse sur les isothermes

Dans l'échantillon B102, nous avons mis en évidence des effets de vitesse qui modifient sensiblement les isothermes. Ils se traduisent en première approximation par un élargissement de l'hystérésis proportionnel au débit d'injection d'hélium. Nous les avons étudiés en détail dans le B102 pour estimer leur amplitude afin de corriger les isothermes et pour comprendre leur origine. Nous avons en fait observé deux types d'effets que nous pensons d'origine différente :

À toute température : L'isotherme complète se trouve décalée en pression ($\Delta P > 0$ à l'adsorption) ;

À haute température : Pour des températures supérieures à 4.8 K, la partie haute de l'hystérésis subit un décalage plus important que la partie basse.

La figure 5.8 montre deux exemples pour les températures 4.8 et 5.15 K. L'enveloppe extérieure de la courbe continue (en rouge) est l'isotherme à vitesse finie ($0.33 \text{ ccTPN} \cdot \text{min}^{-1}$), tandis que les points bleus définissent l'isotherme après relaxation (voir légende). L'amplitude du décalage est constante à 4.8 K, alors qu'elle augmente avec la fraction condensée à 5.15 K.

5.2.1.1 Effet thermique

Le décalage d'un bloc de l'isotherme a été observé dans tous les échantillons et a déjà été reporté dans les thèses de Thierry Lambert et Claude Gabay. Nous interprétons cet effet comme étant d'origine thermique. En effet, lors de l'adsorption, le fluide libère une quantité d'énergie liée à la condensation. Si l'on néglige en première approximation la contribution du potentiel d'attraction, la puissance ainsi fournie au système vaut $\mathcal{P} = L\dot{n}$ où L est la chaleur latente de condensation de l'hélium à la température considérée et \dot{n} le débit d'injection. Comme la condensation se déroule au sein même de l'échantillon et que la thermalisation se fait par les surfaces, la puissance déposée engendre un gradient thermique entre le centre et les bords de l'échantillon. La discussion détaillée de ce phénomène est donnée dans l'annexe A.

Nous avons établi expérimentalement la relation entre le décalage en pression et le débit d'injection. Pour ce faire, nous avons procédé à des arrêts au cours de l'isotherme comme le montre la figure 5.8 et nous avons mesuré la relaxation de pression en fonction du débit. La figure 5.9 montre que cette relation est linéaire, ce qui nous permet de nous affranchir de cet effet par une correction simple.

Toutes les isothermes montrées dans ce chapitre sont corrigées du décalage global.

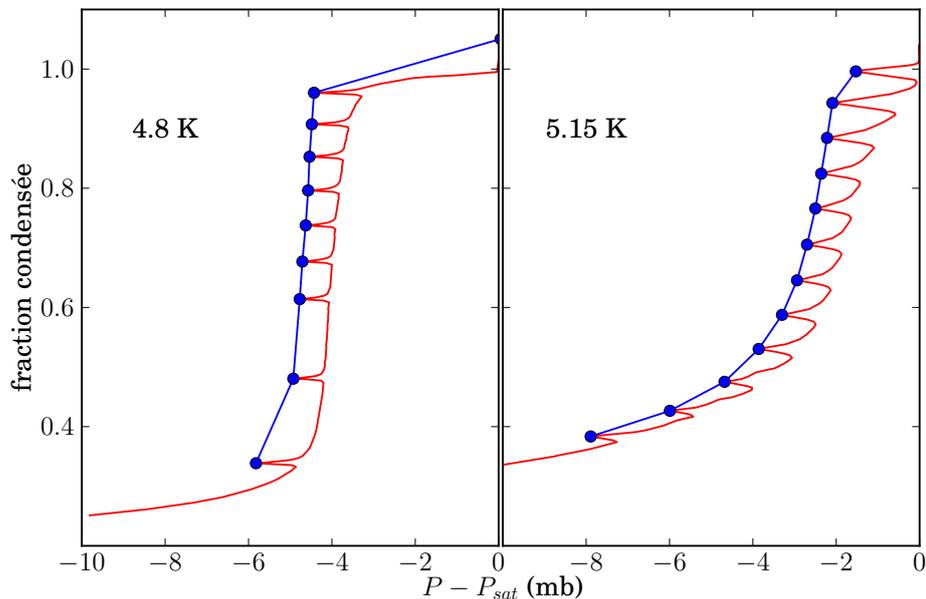


FIGURE 5.8 – **Trajectoires des relaxations de pression dans le B102.** Branches d'adsorption des isothermes à 4.8 K et 5.15 K dans le B102. En rouge est représentée la courbe obtenue à débit fixe ($0.33 \text{ ccTPN} \cdot \text{min}^{-1}$) durant laquelle nous avons procédé à des arrêts de 1.75 heure à 4.8 K et 1 heure à 5.15 K. En bleu sont représentées les valeurs à la fin des arrêts. A 4.8 K, l'effet principal est un décalage d'ensemble du palier de pression. A 5.15 K, le décalage n'est pas constant et dépend de la position le long du palier. Il est plus important pour les valeurs élevées de la fraction condensée.

5.2.1.2 Effet cinétique

Le décalage dépendant de la position dans l'hystérésis a été mesuré pour la première fois dans l'échantillon B102. Même si un mécanisme thermique comme ci-dessus pourrait l'expliquer³, nous pensons que son origine est radicalement différente. La valeur élevée du temps caractéristique de relaxation suggère en effet qu'il s'agit un processus activé thermiquement, comme nous le montrons au paragraphe 5.5 page 197.

3. par exemple en invoquant un chemin thermique plus long, donc un décalage plus élevé, en fin de condensation.

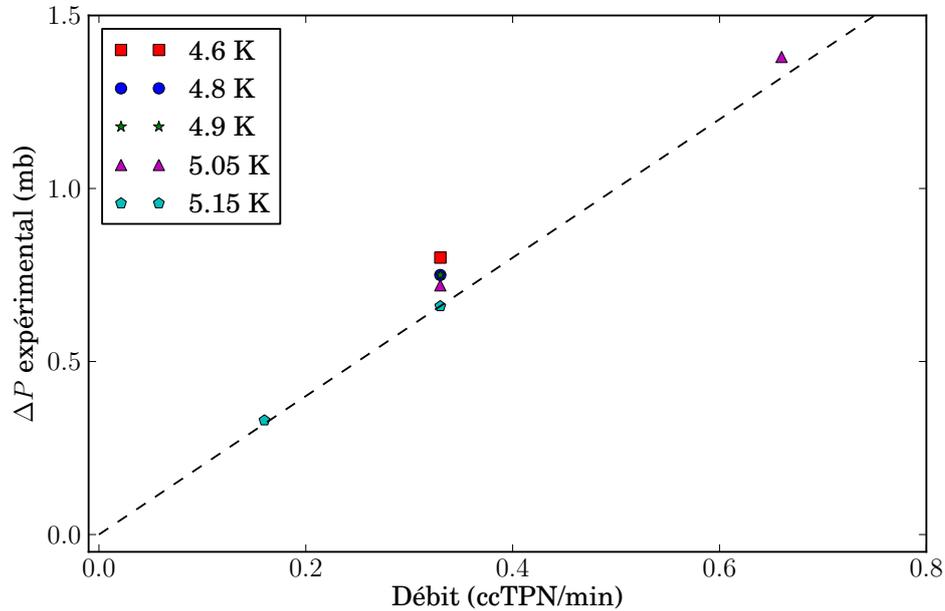


FIGURE 5.9 – **Amplitude des effets thermiques dans le B102.** Corrélation entre le débit de remplissage et l'amplitude des relaxations de pressions associées aux arrêts. La ligne en pointillés représente la droite de pente 2 ($\text{mb}/\text{ccTPN} \cdot \text{min}^{-1}$), qui est la valeur utilisée pour corriger les courbes de l'effet simple de débit.

5.2.2 Validité du modèle de condensation capillaire classique

Même si la géométrie des aérogels à l'échelle microscopique n'est pas conforme au modèle du pore indépendant, il peut être tentant d'analyser les résultats avec l'équation de Kelvin dans l'idée d'obtenir une taille caractéristique pour les cavités de l'échantillon. Il est usuel de prendre l'expression suivante pour l'équation de Kelvin (cf. équation 1.10 page 19) donnant la position du palier à l'adsorption.

$$P - P_{sat} = \frac{\gamma \rho_g}{\rho_l - \rho_g} \cdot \frac{1}{R} + \rho_g U(R) \quad (5.1)$$

où R est le rayon de l'interface cylindrique du "pore". Contrairement au Vycor, le terme de potentiel attractif est négligeable dans les aérogels. Ceci s'explique par la différence de tailles de "pores" entre les deux matériaux. Pour s'en convaincre, il suffit de noter que la densité du liquide confiné, représentée sur la figure 5.6, est très proche de celle de l'hélium pur, là où le Vycor montrait un décalage important.

Les variations de $P - P_{sat}$ en fonction du préfacteur de $1/R$ dans le premier terme,

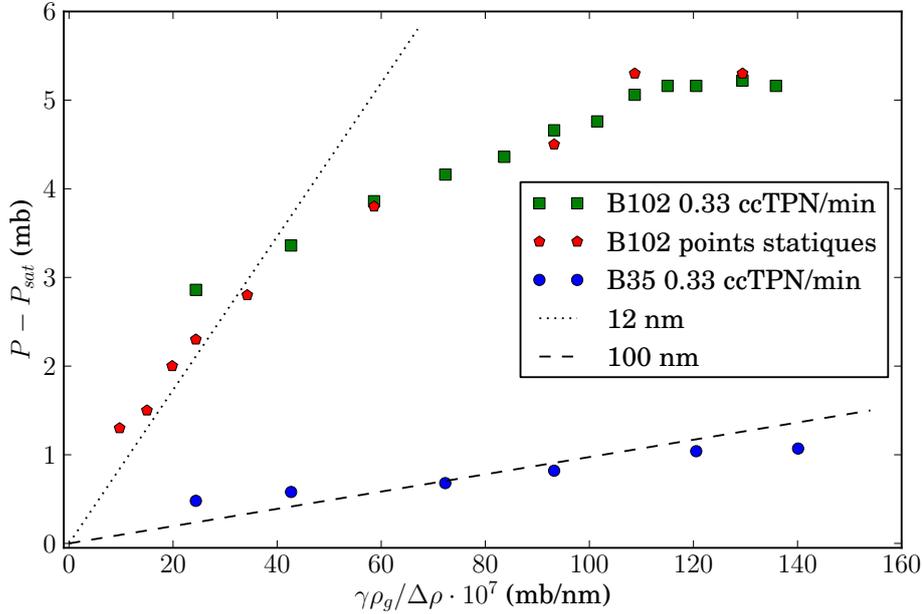


FIGURE 5.10 – **Validité de l'équation de Kelvin dans les aérogels.** Évolution de l'écart à la pression de vapeur saturante du palier de pression à l'adsorption en fonction du facteur $\gamma\rho_g/(\rho_l - \rho_g) \cdot 10^6$. Ce dernier terme est une fonction monotone décroissante de la température (entre 4.5 et 5.2 K), les hautes températures se trouvent donc près de l'origine. Dans le cadre de l'équation de Kelvin, la pente des droites représentées est égale à la courbure de l'interface. Pour une interface cylindrique, les rayons de courbures équivalents sont de 100 nm pour le B35 et 12 nm pour le B102, en accord avec le B100 [48].

$(\rho_g\gamma)/(\rho_l - \rho_g)$, sont représentées sur la figure 5.10 pour les échantillons B102 et B35. Pour les premiers points du B102 (points à haute température), et pour le B35, on trouve une relation linéaire, qui correspond à une courbure constante. Contrairement au Vycor, le second terme de l'équation de Kelvin, qui représente l'effet du potentiel attractif U , serait ainsi négligeable, ce qui est raisonnable compte tenu de la taille importante des cavités (~ 10 nm) par rapport au diamètre des brins de silice.

Dans la théorie classique, le rayon de courbure trouvé devrait être de l'ordre de la taille caractéristiques des pores (en négligeant ici encore le film). Ce n'est pas le cas. Pour le B35, le rayon de courbure, 100 nm, est beaucoup trop grand par rapport aux tailles des plus grandes cavités⁴. Le désaccord est moins net pour l'échantillon

4. Ces cavités de 100 nm donneraient une forte diffusion de la lumière, qui n'est pas observée (le libre parcours moyen du B35 est de 1.5 cm).

B102, dont les premiers points de l'échantillon B102 correspondent à un rayon de courbure de 12 nm, de l'ordre de la longueur de corrélation estimée pour l'aérogel B100 (10 nm [48]). Cependant, dans ce cas, les mesures s'écartent vite de la relation linéaire et montrent une saturation dès 40 mb/nm, correspondant à une température de 5.1 K. À plus basse température, la position du palier de pression n'est pas régie par l'équation de Kelvin.

Cette analyse nous montre la nécessité d'une nouvelle approche théorique pour comprendre l'origine de l'hystérésis dans les aérogels. Comme nous allons le voir, le modèle TID, à ce jour, rend qualitativement compte de nos résultats. Il serait intéressant de voir s'il peut rendre compte des résultats de la figure 5.30 : différence qualitative de comportement entre les deux porosités, courbure élevée mesurée pour le B35, et rôle du paramètre $\gamma\rho_g/(\rho_l - \rho_g)$.

5.2.3 Évolution de la branche d'adsorption avec la température

Une fois corrigées de l'effet du débit, les branches d'adsorption des isothermes peuvent être analysées. Ce qui nous intéresse dans un premier temps est l'évolution de la pente de l'isotherme avec la température. Pour comparer les différentes isothermes, nous procédons à une normalisation des coordonnées. Tout d'abord, nous nous affranchissons des variations du décalage à P_{sat} avec la température en prenant comme nouveau point de repère la pression de plus grande pente P_{max} . Ensuite, nous nous affranchissons du régime de film en soustrayant la contribution de ce dernier à la quantité d'hélium condensée. Pour ce faire, nous calculons une fraction normalisée $\tilde{\phi}$ qui se calcule à partir de la fraction condensée totale ϕ et de la fraction du film ϕ_0 par la formule :

$$\tilde{\phi} = \frac{\phi - \phi_0}{1 - \phi_0}$$

Nous prenons comme fraction pour le film celle au point d'ouverture bas de l'hystérésis pour ϕ_0 . Nous supposons ainsi d'une part que la condensation capillaire n'a pas encore démarré à ce point, ce qui est raisonnable d'après l'allure du signal optique, d'autre part que cette fraction dépend peu de la pression, ce qui est vrai dans cette partie de l'isotherme d'adsorption.

5.2.3.1 Échantillon B35

Les isothermes d'adsorption normalisées pour l'échantillon B35 sont montrées sur la figure 5.11. Celles à basse température ($T \leq 5.1$ K) sont aussi verticales que notre précision le permet, tandis que celle à 5.15 K est légèrement penchée. Conformément à ce que la présentation générale suggérerait, les isothermes d'adsorptions du B35

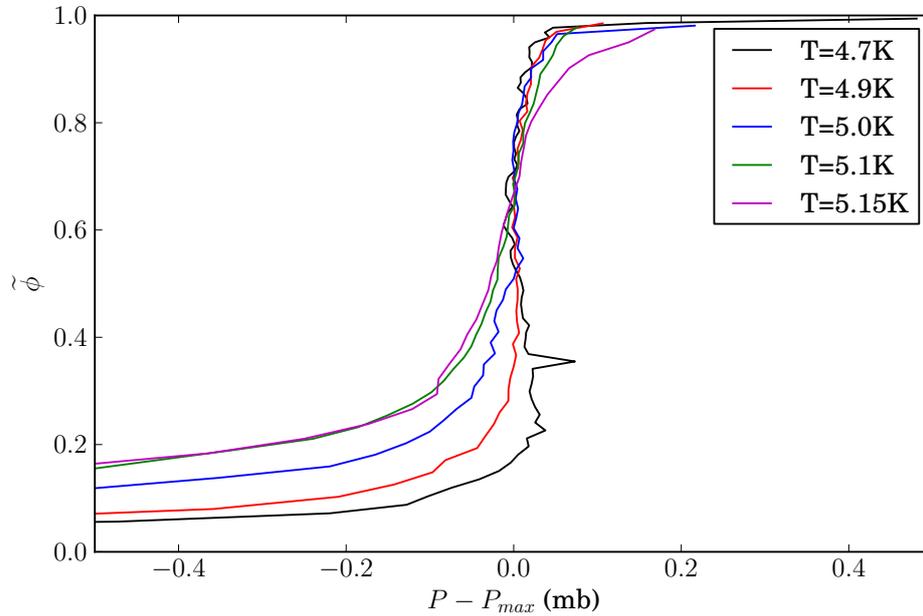


FIGURE 5.11 – **Isothermes d’adsorption dans le B35.** Évolution avec la température de la pente de la branche d’adsorption. $\tilde{\phi}$ est la fraction condensée hors film et P_{max} est la pression de pente maximale. Les isothermes froides ($T < T_{B35}^* = 5.1$ K) présentent un palier de pression verticale, avec un légère réentrance pour les deux plus froides. Toutes ces observations sont en accord avec le modèle TID.

respectent parfaitement le scénario proposé par le modèle TID, avec une température de transition égale à $T_{B35}^* = 5.1$ K. La transition se trouve à plus haute température que pour le B100 ($T_{B100}^* \leq 4.95$ K)), en accord avec le modèle.

De plus, les isothermes à 4.7 et 4.9 K présentent une légère réentrance. Un tel effet est prédit par Kierlik *et al.* [49], lorsqu’ils utilisent l’ensemble canonique en remplacement du grand-canonique dans les simulations numériques. Nous ne pouvons dire à l’heure actuelle si nos mesures montrent effectivement cet effet, ou s’il s’agit d’un artefact expérimental. Notre système est intermédiaire entre canonique et grand-canonique⁵. Des mesures complémentaires sur des aérogels très légers seront nécessaires pour confirmer ou infirmer cette observation.

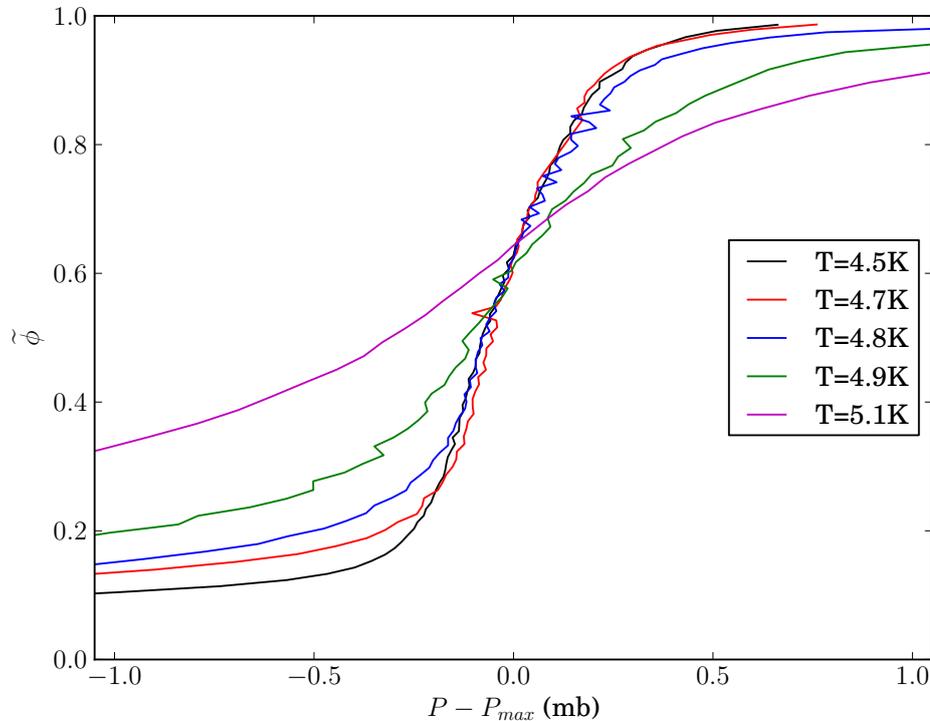


FIGURE 5.12 – **Isothermes d'adsorption dans le B102.** Évolution de la pente avec la température de la branche d'adsorption. $\tilde{\phi}$ est la fraction condensée hors film et P_{max} est la pression de pente maximale. La pente sature pour les températures inférieure à 4.8 K, conformément au modèle TID.

5.2.3.2 Échantillon B102

Les isothermes d'adsorption normalisées pour l'échantillon B102 sont montrées sur la figure 5.12. Là encore, l'évolution dans la forme des isothermes suggère une transition induite par le désordre. La pente des isothermes augmente quand la température baisse et sature à 4.8 K. A plus basse température, les paliers de pressions des isothermes se confondent. Une différence existe toutefois avec le B35 puisque les isothermes froides se sont pas verticales. Le palier de pression de l'isotherme à 4.5 K se déroule sur 0.5 mb de largeur, ce qui est bien supérieur à notre précision (0.05 mb). Dans la suite, nous attribuerons cette pente résiduelle à un gradient dans

5. Comme nous avons un réservoir extérieur, notre système n'est pas canonique, mais comme il n'est pas infini, puisqu'il contient entre 50 et 80% de l'hélium total, le système n'est pas non plus grand-canonique.

l'échantillon. Si tel est bien le cas, la transition entre isothermes raides et penchées donne une borne supérieure de la température de la TID, $T_{B102}^* = 4.8$ K.

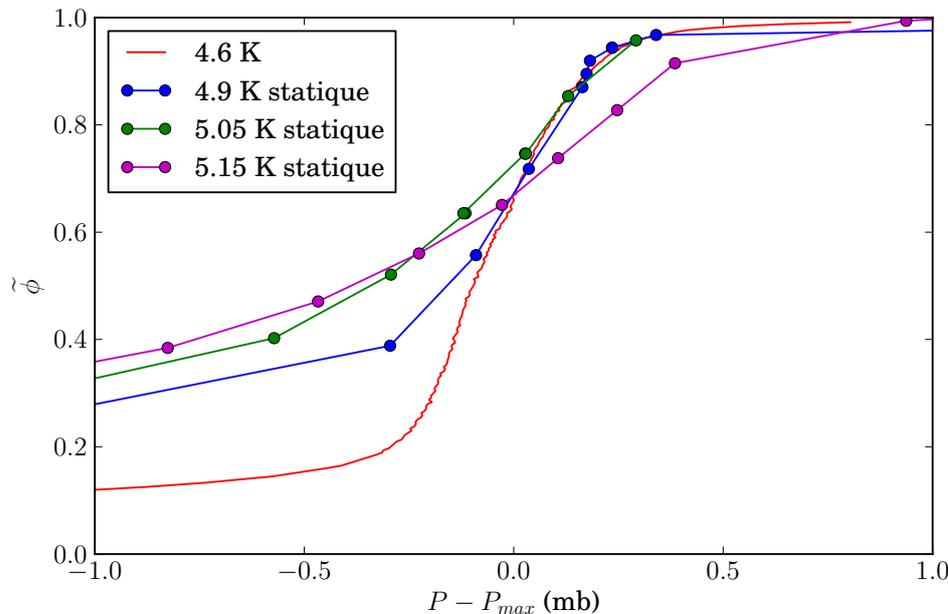


FIGURE 5.13 – **Isothermes d’adsorption à haute température dans le B102 après relaxation** . Évolution de la pente avec la température de la branche d’adsorption. $\tilde{\phi}$ est la fraction condensée ne tenant pas compte du film et P_{max} est la pression de pente maximale. Une fois redressées, les isothermes à 4.9 et 5.05 K montrent une pente proche de celle à 4.6 K.

Nous avons vu dans le paragraphe 5.2.1 que les effets cinétiques déforment l’isotherme pour les hautes températures. Les isothermes relaxées ayant un palier d’adsorption plus raide, on peut s’attendre à ce que, pour ces isothermes, la transition ait lieu à plus haute température que $T_{B102}^* = 4.8$ K. La figure 5.13 montre que c’est effectivement le cas. On voit sur les isothermes statiques normalisées que la pente maximale pour 4.9 et 5.05 K est proche de celle pour 4.6 K, tandis qu’elle est inférieure pour 5.15 K. Comme la pente maximale n’est atteinte que de façon marginale à 5.05 K, on est tenté de fixer la transition à $T_{B102}^* \approx 5.05$ K. Cette température est significativement supérieure à $T_{B102}^* = 4.8$ K, et, surtout, proche de $T_{B35}^* = 5.1$ K pour B35, alors que cet échantillon est beaucoup plus poreux. Une si faible dépendance de la température de transition en fonction de la porosité semble en contradiction avec le comportement qualitatif prédit par la théorie TID (figure 13 de la référence[50]).

Il n'est cependant pas évident qu'il faille prendre en compte les isothermes relaxées pour déterminer T_{B102}^* . En effet, le modèle TID est purement athermique, c'est à dire qu'il ne prend en compte aucune relaxation thermiquement activée. De ce point de vue, il serait préférable de ne considérer que les isothermes à débit constant pour déterminer T_{B102}^* . Il serait intéressant d'inclure l'activation thermique dans le modèle TID, et de voir, si comme nous l'observons, elle tend à favoriser la condensation, et, surtout, à redresser les isothermes.

5.2.3.3 Discussion

Le B102 soulève une autre question. La saturation de la pente à basse température remet-elle en cause le modèle TID ?

Une explication alternative serait qu'il existe dans l'échantillon B102 un gradient de la pression d'avalanche au sens du modèle TID. La pente limite est alors fixée par la dispersion de cette pression. Ce gradient peut résulter d'un gradient de densité ou de température au sein du matériau.

Gradient de densité L'hétérogénéité des échantillons est quelque chose de difficile à évaluer, d'autant plus que nos mesures semblent extrêmement sensibles à la densité. Les observations optiques montrent que, pour certains échantillons (B55 et B35), la condensation commence dans certaines régions puis se propage dans les autres. Les régions concernées n'ayant pas de symétrie reflétant la forme de l'échantillon ou de la nappe, nous en avons conclu qu'elles étaient reliées à des hétérogénéités de densité de l'aérogel.

Gradient de température Le deuxième candidat pour expliquer la pente finie des isothermes de B102 serait un gradient de température dans l'échantillon, lié à un apport de chaleur dans l'aérogel. Il peut en exister deux sources :

- la chaleur latente libérée par la condensation.
- l'absorption par l'aérogel de la fraction du rayonnement infrarouge à 300 K non filtrée par les fenêtres

Le premier mécanisme a déjà été évoqué au paragraphe 5.2.1 page 151 pour expliquer le décalage des isothermes par le débit. Cependant, ce flux de chaleur disparaissant pour les points fixes, il ne peut expliquer la pente finie des isothermes à basse température.

Pour tester l'apport de chaleur radiatif, nous avons récemment installé des obturateurs à 4 K devant les fenêtres en saphir de la cellule pour couper complètement le rayonnement le temps de l'isotherme. Les obturateurs pourront être ouverts par moment pour réaliser des observations. Si le chauffage infrarouge est en cause, on devrait obtenir des isothermes plus raides.

Par comparaison, le fait que le B35 ne montre pas de pente résiduelle avec la résolution dont nous disposons, suggère que le gradient de la pression d'avalanche y est plus faible. Soit il est plus homogène, soit les gradients de températures sont moins importants⁶.

Du fait de la pente résiduelle et des effets cinétiques, nous n'avons pas tenté de vérifier que les isothermes ont les propriétés de "scaling" des isothermes prédites par le modèle TID.

5.3 Étude optique de l'adsorption

L'étude optique de la condensation dans les aérogels est une source primordiale d'informations. La lumière diffusée nous renseigne sur la répartition des hétérogénéités de l'hélium et prouve l'existence d'une phase blanche associée au palier de pression à basse température. De plus, l'étude quantitative fournit des informations sur la taille des objets diffusants, qu'on peut comparer à une taille typique des cavités dans les échantillons.

5.3.1 Étude morphologique

5.3.1.1 Méthodologie

Tout au long de l'isotherme, nous acquérons des images de la tranche formée par l'intersection de la nappe laser avec l'échantillon avec deux caméras à 45° et 135°. Ces images nous donnent directement accès à la distribution macroscopique d'hétérogénéités de densité au cours de l'isotherme (*cf.* paragraphe 2.4 page 66). À chaque extrémité de l'isotherme (aérogel plein de liquide, ou régime de film) l'image est homogène et seule la silice (et éventuellement le film) diffuse la lumière. Entre ces deux extrêmes, des zones brillantes apparaissent et disparaissent dans la nappe laser. C'est l'évolution de ces zones qui nous intéresse.

5.3.1.2 Existence d'une phase blanche

La figure 5.14 montre le déroulement de l'adsorption à 4.5 K dans le B102. Les douze images représentées dans la partie haute de la figure sont prises pour des valeurs de la fraction condensée comprises entre 0.18 et 1. Elles sont reportées sur l'isotherme représentée sur la partie basse de la figure. Le signal optique est homogène à basse fraction puis devient hétérogène. Une *zone blanche* se forme ($0.3 < \phi < 0.4$) puis se rétracte vers le centre de l'échantillon et disparaît quand l'aérogel est plein. Cette zone sera décrite par la suite sous le terme de *phase blanche*. Pour

6. Sa plus faible densité, 35 g/L contre 102 pour le B102, fait qu'il absorbe moins les infrarouges.

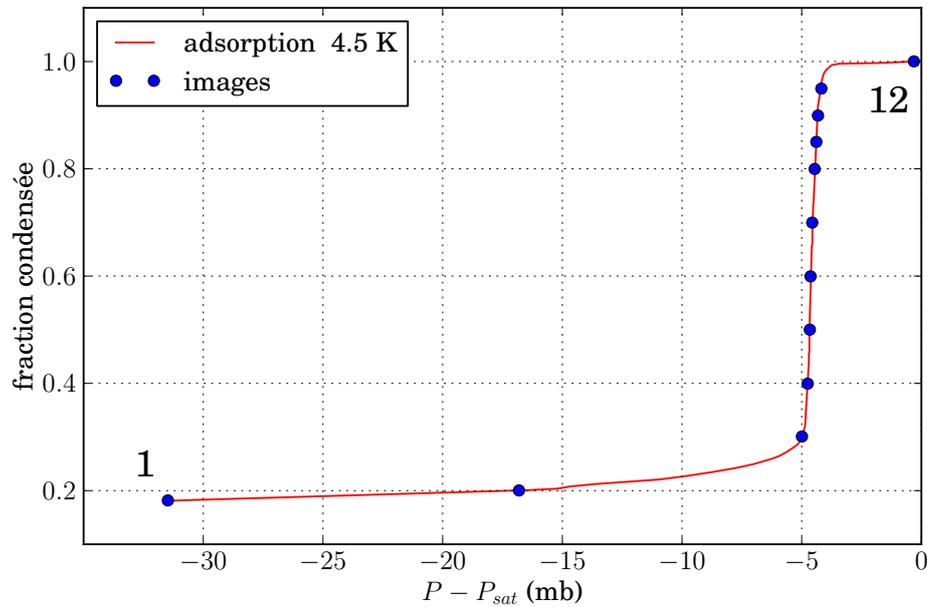
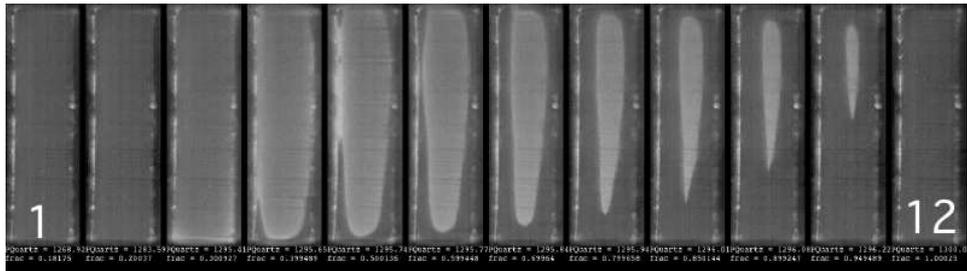


FIGURE 5.14 – **Adsorption à 4.5 K dans le B102.** Déroulement de l'adsorption à 4.5 K imagé par la caméra 45°. Sur l'image du haut sont représentées les images de la nappe laser obtenues avec la caméra 45° et correspondant aux points bleus sur la courbe du bas. Les fractions condensées correspondantes sont : 0.18, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.85, .9, 0.95 et 1.

éviter toute confusion, nous n'impliquons pas par là qu'elle corresponde à une phase homogène et à l'équilibre.

La région sombre qui entoure la phase blanche est, elle, pleine d'hélium liquide. Pour s'en convaincre, il suffit de constater qu'une fois sombre, une région le reste (avec une intensité constante) jusqu'à la fin de l'isotherme, où on sait qu'elle est remplie de liquide.

Ces images traduisent, à la surface de la phase blanche, l'existence d'une transition brutale entre un état partiellement rempli, donc diffusant, et un état complètement rempli. La comparaison des images à l'isotherme (figure 5.14) suggère que la présence de la phase blanche est corrélée au palier de pression que nous avons précédemment attribué à la macro-avalanche du modèle TID. Par la suite, nous verrons comment on pourrait expliquer une telle corrélation. Cependant, l'étude de l'évolution en température va nous montrer qu'elle n'est pas parfaite.

5.3.1.3 Evolution avec la température

L'évolution du déroulement de la condensation avec la température est reportée sur la figure 5.15. On peut faire quatre constats sur la phase blanche :

1. La phase blanche possède toujours la même géométrie ;
2. Elle existe pour toutes les températures sauf la plus chaude 5.16 K ;
3. Elle disparaît toujours pour des fractions comprises entre 0.95 et 1, mais apparaît de plus en plus tard quand la température augmente ;
4. Le signal optique est maximal entre 4.7 et 4.9 K.

Le premier point montre que la localisation de la phase blanche est fixée par des contraintes extérieures et pas par des fluctuations aléatoires. Le second point montre qu'on peut observer la phase blanche même au-delà de T_{B102}^* , c'est -à-dire pour des températures où l'isotherme à débit non nul ne présente plus de palier. Il n'y a donc pas d'association parfaite entre palier et phase blanche. Ceci étant, le troisième point montre qu'on peut au moins associer la phase blanche avec la partie raide de l'isotherme. Nous reviendrons en détail sur ce point dans le paragraphe suivant.

Le dernier point porte sur la distribution microscopique du liquide. Si on se place dans la limite de la diffusion de Rayleigh-Gans, valable pour l'hélium jusqu'à l'échelle du micron (*cf.* paragraphe 2.4.3.1 page 74), on s'attend à ce que l'intensité varie en fonction de la fraction locale⁷, de la taille des diffuseurs et du contraste d'indice, qui augmente quand la température baisse. Si le déroulement microscopique de l'adsorption était le même à toutes les températures⁸, on s'attendrait donc à

7. Comme la distribution macroscopique de matière est hétérogène, la fraction globale ϕ ne donne qu'une information moyenne.

8. Le changement de l'isotherme étant lié à celui de la pression pour une configuration donnée

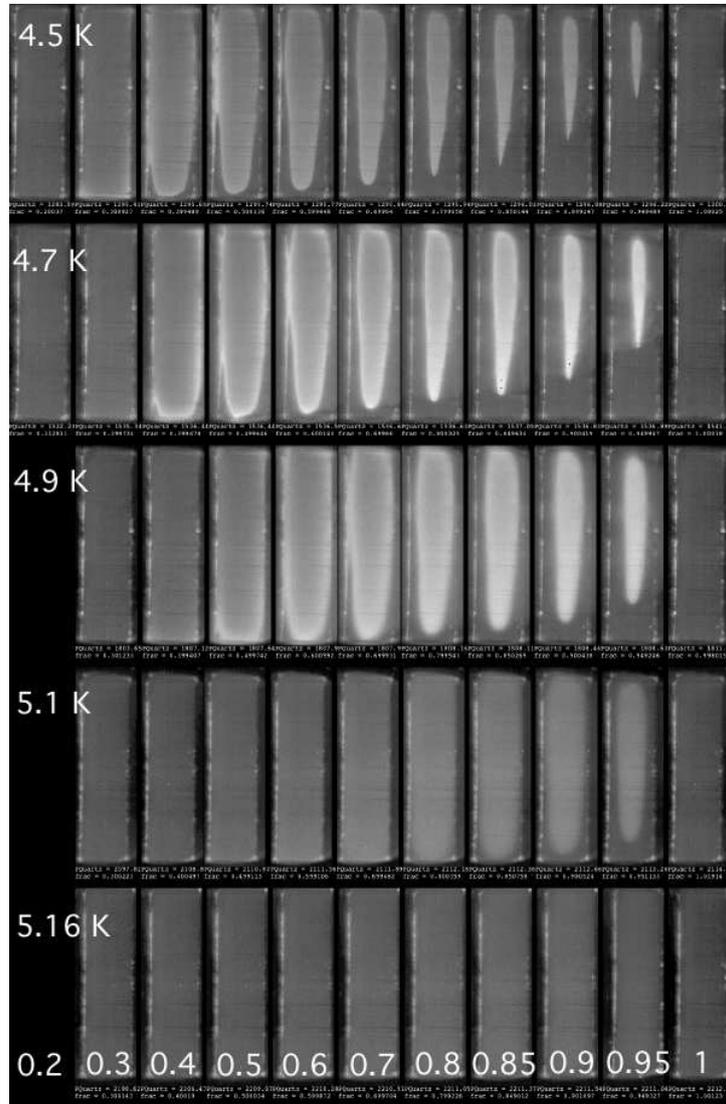


FIGURE 5.15 – *Déroulement de l'adsorption pour les températures 4.5, 4.7, 4.9, 5.1 et 5.16 K. Pour chaque température, les images à 45° sont prises pour une même fraction (0.2 quand celle ci existe, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.85, 0.9, 0.95 et 1) . L'isotherme à 5.16 K possède encore de l'hystérésis (fermeture à 5.17 K), mais la phase blanche n'existe plus.*

ce que l'intensité diffusée augmente lorsque la température diminue. Le fait que l'intensité dans la phase blanche soit maximale à 4.7 K et non à 4.5 K est alors une preuve qu'à l'adsorption, la distribution microscopique du liquide (combinaison de la fraction locale et de la taille des diffuseurs) évolue avec la température.

5.3.1.4 Phase blanche et palier de pression à $T < T_{B102}^*$

L'objectif de ce paragraphe est d'examiner dans quelle mesure l'existence de la phase blanche peut être considérée ou non comme la manifestation d'une macro-avalanche. Dans un premier temps, nous allons nous limiter aux températures $T < T_{B102}^*$, où, dans notre hypothèse, la pente maximale de l'isotherme n'est pas infinie à cause d'une hétérogénéité de l'échantillon B102. Le palier y est cependant assez bien marqué pour examiner sa corrélation à l'apparition de la phase blanche.

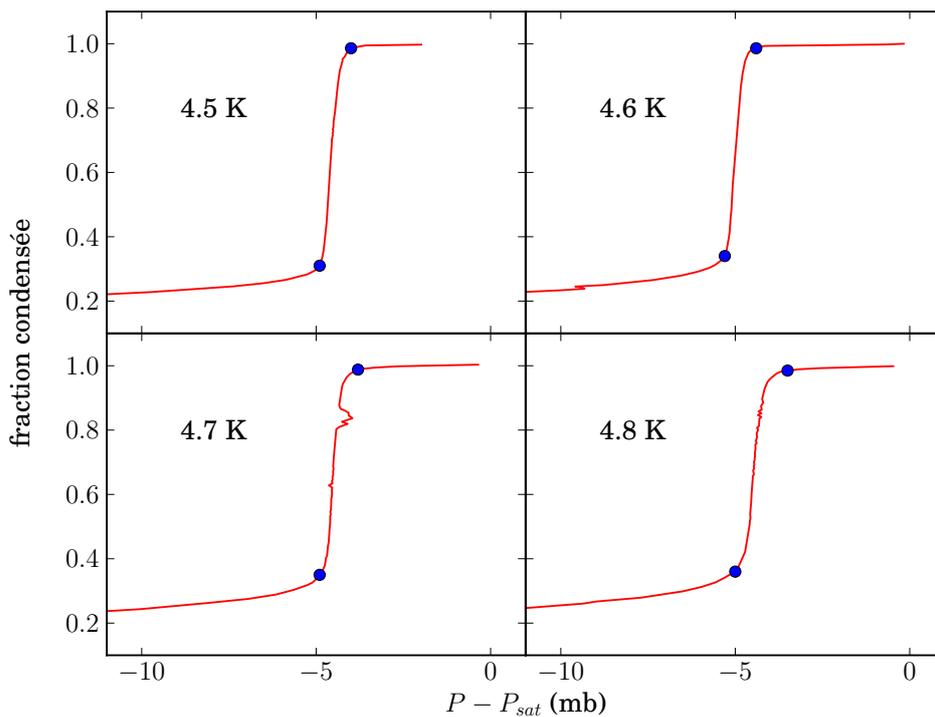


FIGURE 5.16 – *Coïncidence entre phase blanche et palier de pression pour $T < T^*$. Sur les isothermes d'adsorption sont représentées les positions correspondant à l'apparition et la disparition de la phase blanche dans la nappe.*

Dans ce but, nous portons dans la figure 5.16, sur les isothermes à 4.5, 4.6, 4.7

et 4.8 K, le point où on commence à détecter la phase blanche⁹, et celui auquel elle disparaît. Pour 4.5 et 4.6 K, l'apparition de la phase blanche coïncide avec le début du palier de pression. Pour 4.7 et 4.8 K, elle survient légèrement sous ce palier. Nous pensons que ceci s'explique par l'hétérogénéité du matériau. Les mesures thermodynamiques ne donnent qu'une information moyenne sur tout l'échantillon, tandis que l'optique permet d'accéder au comportement local. Ainsi, il est possible de voir les premières zones qui transitent sur les images, alors que la majorité de l'échantillon n'est pas encore au seuil de condensation. A toute température, la phase blanche subsiste légèrement au-delà du palier de pression à proprement parler, mais la différence est faible et pourrait résulter de l'effet du débit.

Au total, et bien que nous devions encore vérifier par tomographie que la phase blanche n'apparaît pas en dehors de la nappe à des pressions inférieures au palier, nous pensons que cette figure montre qu'en dessous de T_{B102}^* , le palier de pression coïncide bien avec la phase blanche.

A ce stade, il pourrait être tentant de considérer que nos mesures montrent l'existence d'une transition de phase thermodynamique traditionnelle entre deux phases, l'une étant le mélange de liquide et de gaz qui constitue la phase blanche et l'autre le liquide. Le palier de pression serait alors associé à la coexistence de ces deux phases, la forme du domaine résultant des perturbations résiduelles (gradient thermique ou de densité dans l'aérogel, ou, ultimement, gravité comme ce serait le cas sans aérogel). On irait ainsi dans le sens de la conclusion qu'avait tirée Chan de sa première étude [31]. Bien évidemment, l'hystérésis des isothermes (y compris quand on part d'un état non rempli) permet d'exclure qu'on est à l'équilibre thermodynamique. Cependant, on pourrait supposer que, microscopiquement, phase blanche et liquide soient deux phases à l'équilibre thermodynamique, et que l'hystérésis résulte simplement du piégeage par l'aérogel de l'interface entre ces phases, de la même façon que dans certains systèmes magnétiques. Pour exclure cette possibilité, il faut montrer que la phase blanche n'est pas uniquement définie par la température. Nous le ferons ci-dessous grâce à l'analyse quantitative des images. Dans la suite, nous nous placerons donc dans le cadre de la transition TID uniquement.

Dans ce cadre, la coïncidence entre palier de pression et phase blanche suggère que la phase blanche est la manifestation directe de la macro-avalanche du modèle. La surface de la phase blanche serait alors le lieu de la macro-avalanche. En effet, à la surface de la phase blanche, des zones hétérogènes à l'échelle microscopique transitent brutalement vers un état plein, et ce, sur une étendue macroscopique. Par ailleurs, la phase blanche diminuant tout au long du palier de pression, sa surface parcourt l'ensemble de l'échantillon. Au cours du quasi-palier de pression, toutes les régions de l'échantillon basculent donc, brutalement mais successivement, vers l'état

9. L'apparition de la phase blanche, par définition, correspond à celle de liquide massif. Nous la détectons - dans la nappe- à partir de l'intensité diffusée dans le coin inférieur droit de l'image à 45°.

plein. Ce résultat est conforme à la prédiction du modèle TID à la différence près que, dans le modèle, l'avalanche balaie l'échantillon à une pression déterminée. Ici, elle est étalée sur une gamme de pressions.

Nous pensons que cette différence entre le modèle et l'expérience a une double origine. D'une part, dans les simulations numériques, l'échantillon est généralement traité en régime grand canonique. La macro-avalanche du modèle remplit entièrement l'échantillon dès lors qu'on atteint la valeur de la pression (ou le potentiel chimique) de déclenchement de l'avalanche. Ceci n'est pas possible dans notre système puisque le paramètre de contrôle n'y est pas la pression, mais la quantité de matière adsorbée. De ce fait, la macro-avalanche ne peut progresser que si le dispositif de contrôle de la quantité de matière lui fournit de l'hélium. À un instant donné, nous ne pouvons donc observer qu'une macro-avalanche localisée. Puis, au fur et à mesure que le dispositif de contrôle fournit de l'hélium, des macro-avalanches successives progressent dans tout l'échantillon. D'autre part, l'échantillon théorique a une taille de quelques centaines de nanomètres de côté, ce qui est cinq ordres de grandeur plus petit que le B102. On est donc sensible aux hétérogénéités macroscopiques de ce dernier, auxquelles correspondent des pressions d'avalanche légèrement différentes qui vont déterminer la localisation des macro-avalanches locales. Une illustration de l'adsorption théorique dans le cas hétérogène est donnée sur la figure 5.17. À la pression P , l'échantillon n°1 a déjà transité, il est liquide, l'échantillon n°2 est à la fraction de l'avalanche et est sur le point de transiter, les échantillons n°3 et 4 sont un peu plus loin de la transition.

Dans le cas de l'échantillon B102, la surface de la phase blanche est alors le lieu où la pression d'avalanche locale est égale à la pression extérieure. La phase blanche gardant une forme proche de celle de l'échantillon (à la différence du B100), ceci tend à montrer que l'échantillon est très homogène, ou que les hétérogénéités ont une symétrie voisine de l'échantillon.

Comme nous l'avons vu lors de la discussion de la forme des isothermes, cette hétérogénéité peut concerner soit la densité, soit le champ de température. Dans ce second cas, la progression de la phase blanche au cours de l'isotherme indique que la température est plus élevée au centre de l'échantillon. Ceci peut provenir de la chaleur libérée dans le volume (si l'interface de la phase blanche ne peut pas relaxer après arrêt du débit), soit de l'effet des infrarouges. Grâce aux obturateurs sur les hublots, nous allons pouvoir tester cette dernière hypothèse. Si la forme de la phase blanche, révélée pendant une ouverture brève des obturateurs, est modifiée, alors les infrarouges en étaient à l'origine. Par ailleurs, nous avons placé un élément chauffant sous la cellule pour créer artificiellement un gradient contrôlé de température dans la cellule, et contrôler si, conformément à notre interprétation, la forme de la phase blanche est affectée.

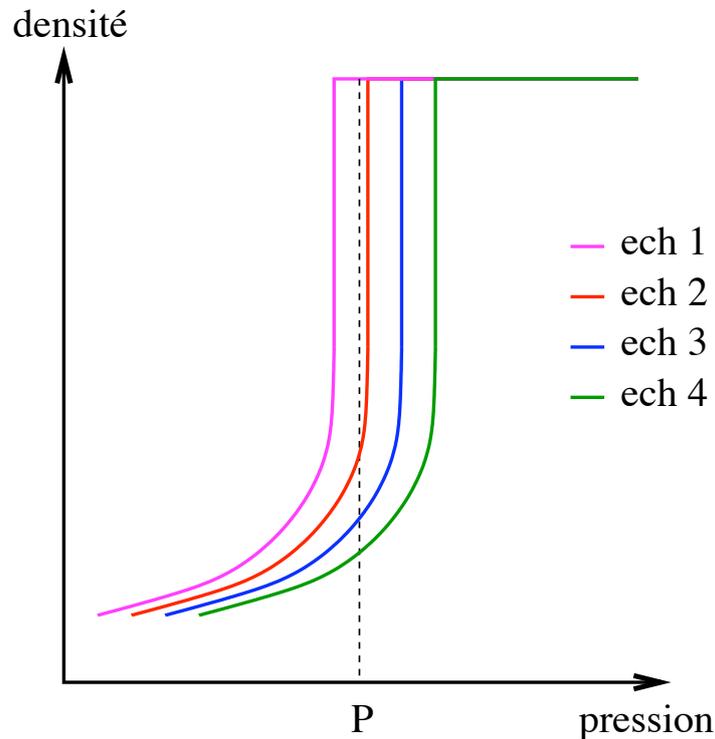


FIGURE 5.17 – **Modèle à plusieurs échantillons.** L'échantillon macroscopique est ici constitué de quatre sous-échantillons ayant une pression de transition légèrement décalée. À la pression P , le n°1 a transité, le n°2 est sur le point de transiter et les n°3 et 4 sont nettement en dessous de la transition.

5.3.1.5 Phase blanche à $T > T_{B102}^*$

L'identification faite au paragraphe précédent entre phase blanche et palier de pression pose cependant un problème. Comment interpréter qu'on observe la phase blanche jusqu'à 5.15 K, température à laquelle l'isotherme est nettement moins raide qu'en dessous de T_{B102}^* ? Nous avons successivement envisagé deux solutions à ce paradoxe.

La première solution consiste à invoquer les effets cinétiques décrits au paragraphe 5.2.1. Comme nous l'avons vu, les isothermes au delà de 4.8 K, une fois relaxées, présentent une partie raide (de pente comparable à celle en-dessous de 4.8 K). C'est dans cette partie que nous observons la phase blanche, comme le montre la figure 5.18 pour la condensation à 5.05 K. Les images correspondent aux points statiques. Le palier de pression des points statiques commence au point n°4, qui est aussi le point où la phase blanche apparaît. Cette correspondance suggérerait que la phase blanche est bien associée à un palier de pression, mais que, contrairement

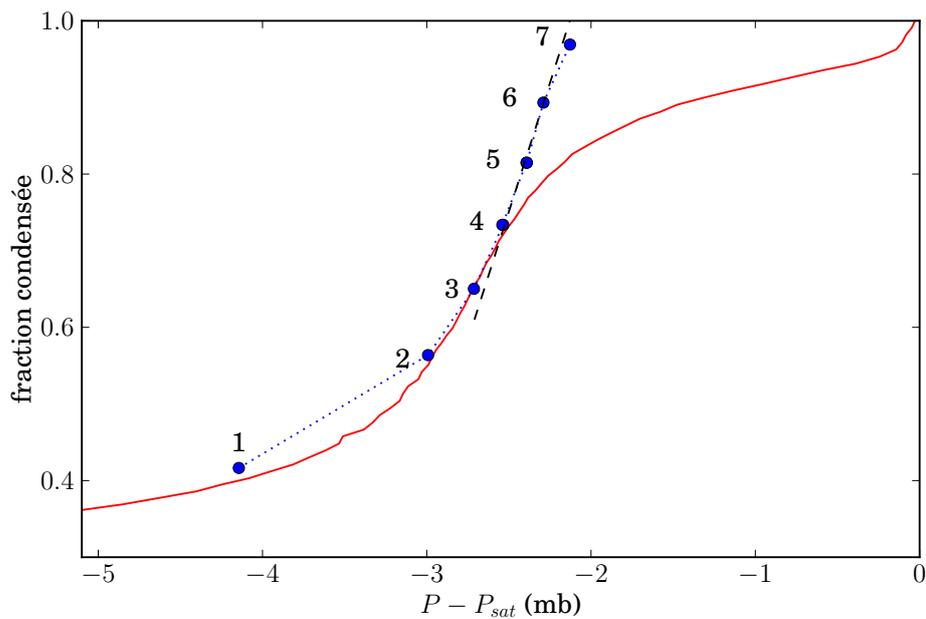
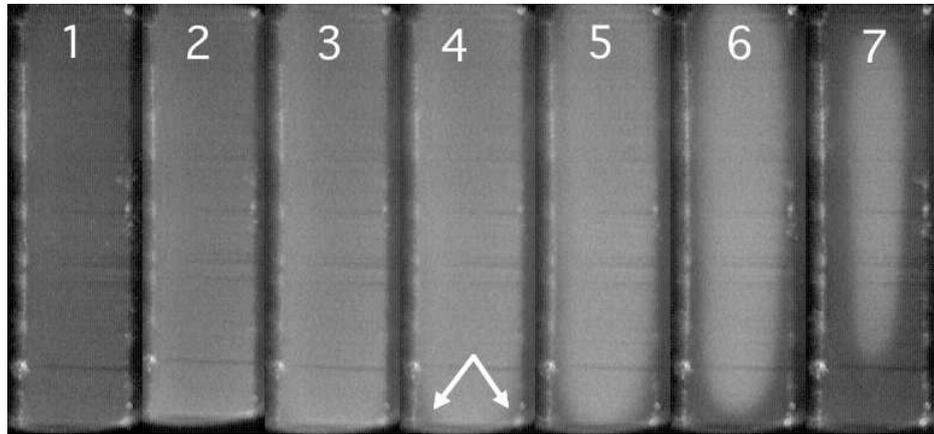


FIGURE 5.18 – **Coïncidence entre phase blanche et palier de pression statique pour $T > T^*$.** Correspondance entre les images de la nappe et les points fixes de l'isotherme statique (points bleus) à 5.05 K. Le palier de pression, souligné par la droite en pointillés, démarre à l'image n°4, qui est aussi l'image où le liquide, donc la phase blanche, apparaît (flèches). La courbe continue est l'isotherme à débit fixe.

à ce dernier, elle n'est pas affectée par les effets cinétiques. La raison pour une telle différence n'est cependant pas claire. En outre subsiste le problème de l'existence de la phase blanche à 5.15 K. Là, il n'est pas question d'invoquer un palier de pression, car même l'isotherme statique est clairement penchée.

Indépendamment du problème du palier de pression, associer la phase blanche au régime d'avalanche macroscopique présente une difficulté. Comme nous l'observons jusqu'à 5.15 K, ceci remonterait T_{B102}^* jusqu'à cette valeur au moins. Or, comme nous l'avons discuté lors du paragraphe sur la forme des isothermes, une telle valeur semble trop proche de ce qu'on observe dans l'échantillon léger B35.

Une solution alternative peut cependant être invoquée pour réconcilier les mesures optiques et thermodynamiques. Comme nous allons le voir, il est possible d'observer une phase blanche, même pour une isotherme au-dessus de T_{B102}^* , à condition que la largeur de cette isotherme ne soit pas nettement supérieure à la variation de la pression d'avalanche (à basse température) à travers l'échantillon.

La figure 5.19 montre le déroulement de la condensation dans une tranche d'échantillon pour des avalanches microscopiques ou une avalanche macroscopique, tel qu'il est prédit par les simulations numériques. Qualitativement, on peut s'attendre à ce que l'intensité diffusée évolue comme esquissé. Dans le premier cas (figure 5.19-a), l'intensité passe par un maximum pour une fraction condensée de l'ordre de 50 %, puis diminue pour des fractions supérieures, quand on se rapproche d'une situation homogène. Dans le second (figure 5.19-b), l'intensité augmente, puis chute brutalement à 0 lors du passage de l'avalanche (si celle-ci se produit avant 50 %).

Dans notre échantillon hétérogène, on s'attend à observer le même type de courbes si on trace l'intensité locale en fonction de la pression. L'effet de l'hétérogénéité va être de décaler ces courbes d'un point à un autre. Entre les bords de l'échantillon et son centre, qui condense en dernier, le décalage est maximal et vers les hautes pressions. Dès lors que ce décalage est comparable à la largeur en pression du pic de la figure 5.19-a, on devrait observer au cours de la condensation un défaut d'intensité diffusée au centre (lorsque le signal des bords est maximal) puis un excès (bulle blanche) lorsque le signal du centre devient maximal à son tour. La différence avec le processus d'avalanche macroscopique doit être une largeur finie de la région de transition entre le blanc central et le liquide (cette largeur dépendant du gradient du décalage de pression). En d'autres termes, on ne doit associer la frontière de la phase blanche à une macro-avalanche que si elle marque un changement brutal entre la phase hétérogène et le liquide.

Nous comparons donc dans la figure 5.20-a les profils d'intensité diffusée à 45° pour deux températures présentant la phase blanche, l'une en dessous de T_{B102}^* , l'autre au dessus. La transition entre le liquide et la phase blanche est plus étalée à 5.1 K qu'à 4.5 K. Même dans le second cas, la transition s'étale sur plusieurs pixels, mais ceci peut être lié à la résolution expérimentale et à la convolution par l'épaisseur de la nappe.

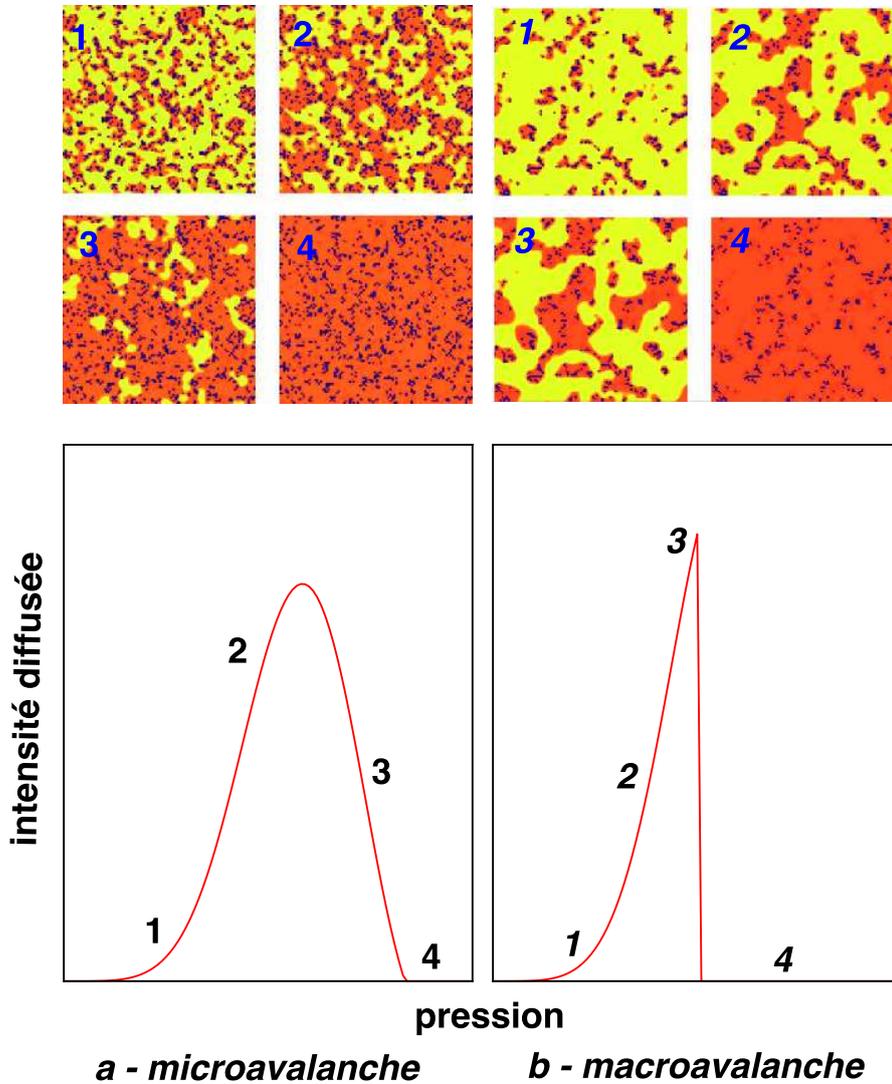


FIGURE 5.19 – **Scénario pour le signal diffusé lors des simulations numériques.** Nous avons représenté l'intensité diffusée telle que nous pensons l'observer dans le cas des simulations numériques de Detcheverry et al. [51]. **(a)** Dans le cas des micro-avalanches, le signal augmente avec la fraction, puis diminue à partir de $\phi \sim 0.5$. En fonction de la pression, on s'attend à observer un pic s'étalant sur toute la variation de pression de la branche d'adsorption pendant l'hystérésis. **(b)** dans le cas de la macro-avalanche, l'intensité doit s'annuler une fois que l'avalanche est finie. Comme elle se déroule pour une seule valeur de pression, on s'attend à observer une chute brutale de l'intensité à cette pression.

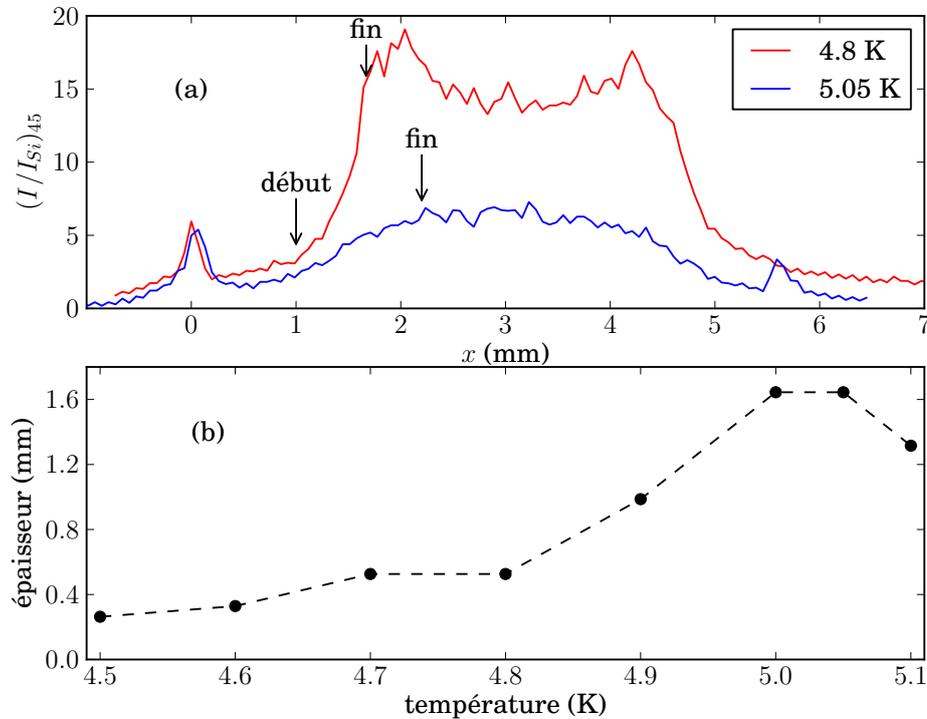


FIGURE 5.20 – **Largeur de la transition entre le liquide et la phase blanche.** (a) Les profils d'intensité en fonction de la distance parcourue dans l'échantillon montrent la distance sur laquelle transite le système entre liquide et phase blanche. (b) Évolution avec la température de l'épaisseur associée à la transition. Une augmentation brutale se produit à 4.8 K.

La figure 5.20-b montre alors comment l'épaisseur de la zone de transition varie avec la température. Le manque de résolution pour les hautes températures, dû au faible contraste, rend délicate la mesure précise d'une épaisseur (À 5.1 K, la transition correspond à une augmentation de seulement 5 bits sur la caméra). Néanmoins, il est clair que l'épaisseur augmente brutalement au dessus de 4.8 K. Cette analyse tend à confirmer que la macro-avalanche n'apparaît qu'en dessous de cette température.

Pour confirmer indépendamment cette conclusion, nous pouvons, dans l'esprit de la figure 5.19, tracer l'intensité diffusée à 135° par une petite zone de l'échantillon¹⁰ en fonction de la pression (carré de 1 pixel). La figure 5.21 montre que la chute

10. La zone étudiée et l'angle sont choisis de façon à minimiser les effets d'atténuation décrits dans le paragraphe suivant.

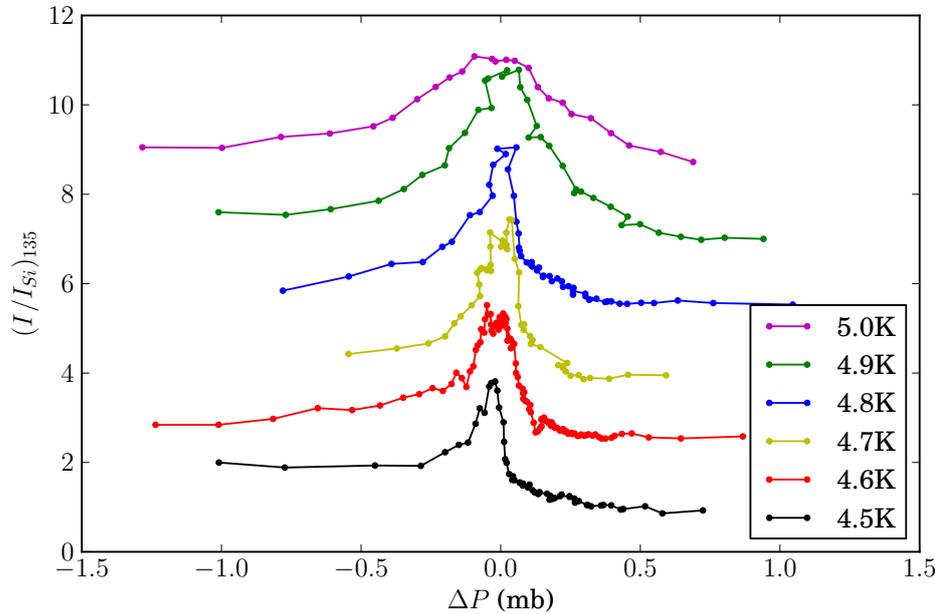


FIGURE 5.21 – **Évolution de l’intensité diffusée avec la pression pour différentes températures.** L’intensité diffusée à 135° dans une zone de 1 pixel montre un comportement compatible avec la figure 5.19. En dessous de T_{B102}^* , l’intensité augmente progressivement puis chute brutalement. En dessus de T_{B102}^* , l’intensité augmente, puis baisse progressivement. ΔP est référencé au maximum d’intensité et les courbes sont décalées, les unes des autres, de $1.5I_{Si}$.

d’intensité est brutale de 4.5 à 4.8 K, mais graduelle à 4.9 et 5 K, comme on s’y attend si T_{B102}^* est bien la température critique T^* de la TID.

5.3.2 Analyse quantitative du signal optique

Dans cette partie, nous allons analyser quantitativement l’intensité diffusée. Ceci nous permettra d’exclure la possibilité qu’elle soit une phase d’équilibre, et, dans l’idée de comparer nos expériences au modèle de TID, de caractériser la configuration du liquide quand l’avalanche macroscopique se produit. Les questions que nous souhaitons résoudre sont alors les suivantes :

- La phase blanche est-elle homogène ?
- Le signal diffusé par la surface de la phase blanche est-t-il constant au cours du palier de pression, comme on s’y attend si la macroavalanche se déclenche pour une fraction locale bien déterminée ?

- Ce signal est-il différent à la condensation et l'évaporation ?
- Quelle est son évolution en température ?

Répondre à ces questions n'est pas immédiat. En effet, l'intensité diffusée par un point de la nappe dépend non seulement des propriétés locales de diffusion, mais aussi de l'atténuation lors des trajets incident et diffusé, liée à la diffusion par les régions traversées. Il nous faut donc d'abord discuter l'influence de cet effet sur les mesures.

5.3.2.1 Problème de l'atténuation

Dans notre expérience, nous mesurons directement l'atténuation globale de la nappe lors de la traversée de l'aérogel, en refocalisant sa partie non diffusée sur une photodiode à la sortie du cryostat. La figure 5.22 montre son évolution lors de la condensation pour les différentes températures étudiées. À faible fraction condensée, l'atténuation est d'autant plus marquée que la température est basse, ce qui est compatible avec l'influence de la variation de contraste optique. Au-delà, le comportement dépend de la température. Pour 4.5 et 4.6 K, l'atténuation commence à diminuer lorsque la phase blanche se détache des bords. Nous interprétons cet effet en termes de réduction de l'épaisseur diffusante traversée. Aux températures intermédiaires (4.7-4.9 K), la phase blanche se détache plus tard, ce qui donne aux domaines diffusants du temps pour grossir et augmenter l'intensité diffusée, donc l'atténuation. À encore plus haute température, la diminution du contraste d'indice peut expliquer la chute de l'atténuation. Au total, l'atténuation est maximale pour 4.8 K et une fraction condensée de l'ordre de 0.6 à 0.8. La transmission (relative à l'aérogel sec) est alors de l'ordre de 30%, après une distance parcourue dans l'échantillon de 5.6 mm. Le libre parcours moyen est donc 5 mm, ce qui est légèrement inférieur à la distance parcourue. À 5 K, l'atténuation est encore importante, avec seulement 50% de l'intensité transmise et le libre parcours moyen 9 mm.

Ceci montre que nous ne pouvons nous affranchir de l'atténuation. De plus, elle est d'autant plus gênante dans notre cas, que tous les régions de la nappe observées ne correspondent pas à la même distance parcourue. Ce fait est illustré sur la figure 5.3.2.1, où l'on peut voir que le chemin parcouru dans la phase blanche pour différents rayons. À 45°, l'atténuation est inévitable, mais reste sensiblement la même pour tous les points¹¹. Par contre, à 135° l'atténuation varie fortement suivant la zone étudiée. Le chemin parcouru dans la phase blanche est nul pour la région d'entrée dans la phase blanche, mais devient maximal pour la face de sortie.

On pourrait imaginer s'affranchir de l'atténuation en estimant la distance parcourue dans la phase blanche en fonction des zones observées. Ceci supposerait que l'atténuation locale est homogène dans toute la phase blanche. Comme nous allons

11. Ceci est vrai si la phase blanche conserve une forme elliptique prononcée. Dans la limite rectangulaire, la différence de chemin est de $\sqrt{2} - 1$.

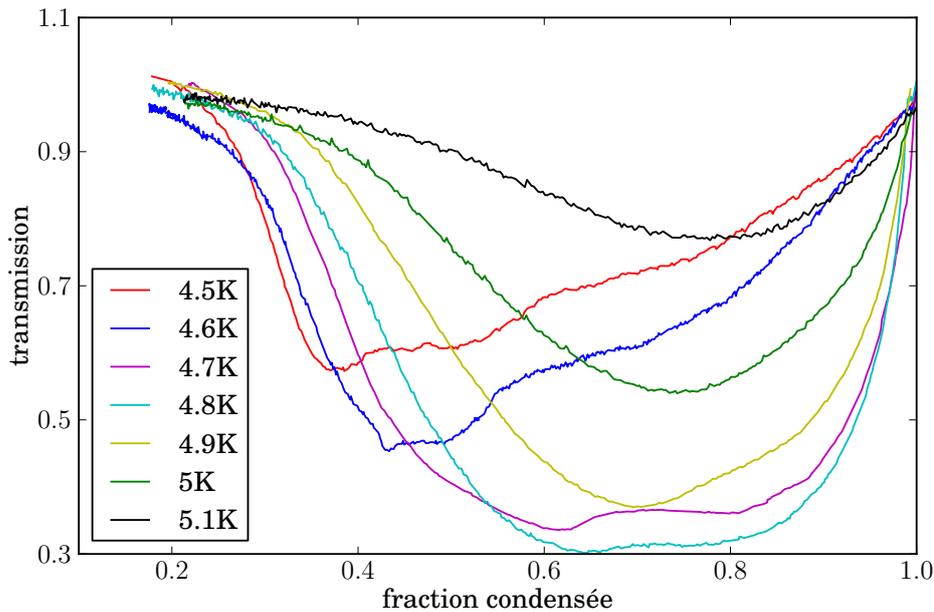


FIGURE 5.22 – **Transmission de l'intensité dans le B102.** Mesure de la transmission globale de la nappe après la traversée de l'échantillon. Une forte évolution en température est visible. À 4.5 et 4.6 K, la transmission baisse rapidement pour les faibles fractions, puis augmente quand la phase blanche commence à se décoller des surfaces. À 4.7, 4.8 et 4.9 K la transmission continue à baisser plus longtemps, ce qui correspond à un décollement plus tardif de la phase blanche. Le minimum d'intensité transmise est atteint à 4.8 K pour des fractions comprises entre 0.6 et 0.8. L'atténuation est alors de 70%. À plus haute température, l'atténuation est plus faible, même si seulement 50% de la lumière est transmise à 5 K.

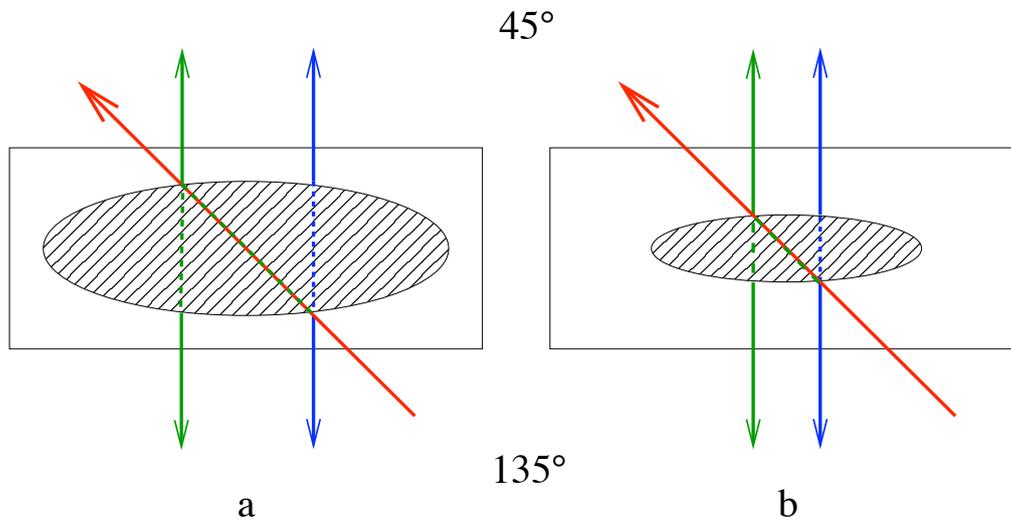


FIGURE 5.23 – **Schéma de la diffusion dans la phase blanche.** Comparaison des chemins optiques parcourus par la lumière diffusée à 45° et 135° vus du dessus pour deux valeurs de la fraction a et b . On remarque que la lumière diffusée à 45° traverse toujours une partie de la phase blanche (en hachures) et est donc atténuée par un facteur dépendant de l'épaisseur traversée et du libre parcours moyen local, grandeurs difficiles à évaluer. Ce problème ne se pose pas pour la région située à l'entrée de la nappe dans la phase blanche à 135° .

le voir, ce n'est pas le cas.

Homogénéité de la phase blanche Les images à 4.7 K de la figure 5.15 montrent que la frontière de la phase blanche brille plus que son centre. On peut en avoir une confirmation quantitative en traçant figure 5.24 le profil de l'intensité diffusée à 45° selon une coupe horizontale de l'image. Pour les basses fractions (0.56 et 0.71), les profils d'intensité présentent deux pics correspondant aux intersections avec la surface de la phase blanche. L'intensité à l'intérieur est plus basse. Contrairement à la différence d'intensité entre les deux pics, cet effet ne peut pas être expliqué par l'atténuation par une phase blanche uniforme. Il implique que l'intérieur de la phase blanche diffuse moins que sa surface à cette température.

Cette conclusion est compatible avec l'existence postulée au paragraphe 5.3.1.5 d'un gradient de la pression d'avalanche. Les points situés à l'intérieur de la phase blanche sont plus loin du seuil que ceux sur la frontière et donnent un plus faible signal de diffusion. Le contraste entre frontière et intérieur dépend de la largeur en pression du signal de diffusion (figure 5.19). On peut ainsi comprendre qu'il s'atténue quand la température augmente, comme le montre la figure 5.15.

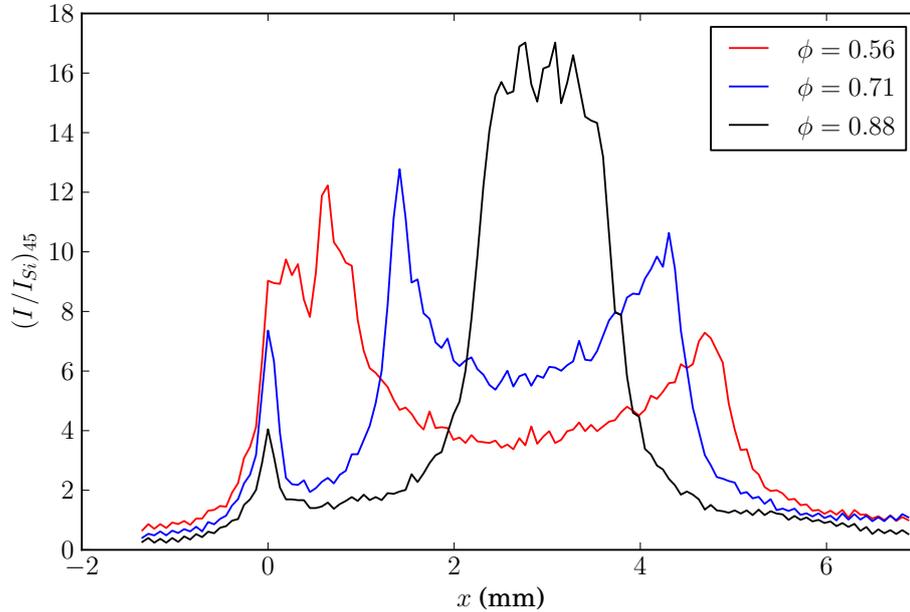


FIGURE 5.24 – **Profils d'intensité à 45°**. Intensité diffusée à la distance x de la face d'entrée de l'échantillon B102, vue par la caméra 45° à 4.7 K. Les deux profils de basse fraction présentent deux pics, pour la haute fraction ils sont confondus. L'intensité de chacun de ces pics augmente avec la fraction en accord avec l'atténuation. Le signal au centre augmente aussi. Le pic à la position $x = 0$ correspond à la diffusion sur la face d'entrée

La figure 5.24 montre également que l'intensité des pics augmente au fur et à mesure que la phase blanche se réduit. Pour la fraction la plus grande (0.88), les deux pics se confondent, donnant un signal maximal au centre de l'échantillon. Cette variation d'intensité est au moins en partie due à la réduction de l'atténuation avec l'épaisseur de la phase blanche, ce qui fait qu'il n'est pas possible de décider sur les profils à 45° si la macroavalanche se produisant à la surface de la phase blanche a lieu pour une fraction liquide locale fixe ou non.

Intensité à la surface : Pour obtenir cette information, nous pouvons étudier l'intensité diffusée à 135° par la surface d'entrée de la phase blanche. En effet, cette intensité n'est pas affectée par l'atténuation dans la phase blanche (figure 5.3.2.1) La figure 5.25 représente ainsi l'évolution du profil d'intensité à 135° et mi-nappe à 4.8 K. Quatre valeurs de fraction sont tracées de 0.6 à 0.9, 0.6 correspondant au décollement de la phase blanche de la surface d'entrée au niveau du profil, et

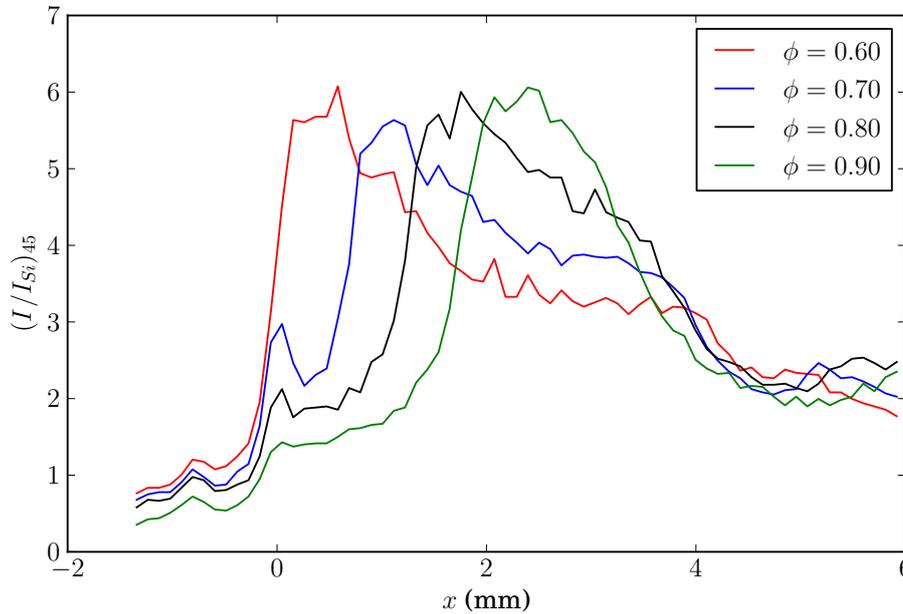


FIGURE 5.25 – **Profils d'intensité à 135°**. Intensité diffusée à la distance x de la face d'entrée de l'échantillon B102, vue par la caméra 135° à 4.8 K. Le maximum du profil correspond à la surface d'entrée de la phase blanche. Il est constant en intensité pour les quatre fractions étudiées et se déplace vers le centre de l'échantillon. On en déduit que l'organisation microscopique à la surface de la phase blanche est constante et donc que la fraction à la surface l'est aussi. On peut penser qu'elle correspond à la fraction de déclenchement de la macro-avalanche.

0.9 à la disparition de la phase blanche dans la zone étudiée. Le maximum, qui correspond à la surface d'entrée de la phase blanche, se déplace vers le centre de l'échantillon au cours de la condensation. Sa valeur est constante à 10% près lors de la condensation. Ceci suggère fortement que la distribution microscopique du liquide au seuil de l'avalanche est statistiquement identique dans tout l'échantillon. L'hétérogénéité de l'échantillon n'a une influence qu'à travers la pression à laquelle se produit la macroavalanche.

Nous verrons plus loin qu'un phénomène identique se produit à la désorption. Mais il faut souligner que l'intensité diffusée par la frontière est dans ce cas différente, comme le montre la figure 5.26. L'état de la phase blanche est donc différent à l'adsorption et à la désorption. C'est cette constatation qui nous permet de conclure que l'hystérésis entre les deux situations n'est pas simplement liée à un piégeage de l'interface macroscopique de la phase blanche, mais implique également un hystérésis

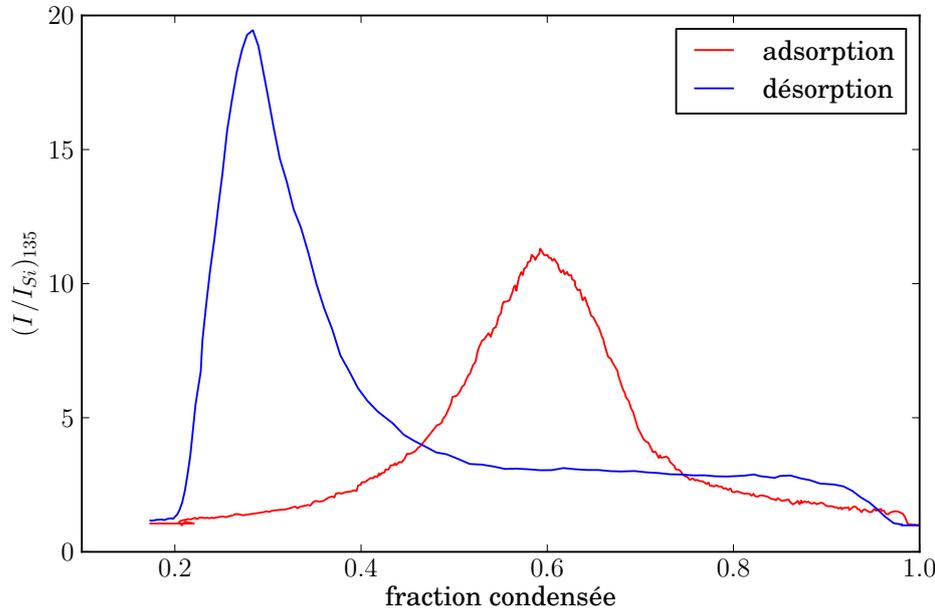


FIGURE 5.26 – **Comparaison de l'intensité diffusée à l'adsorption et à la désorption.** Représentation de l'intensité diffusée à 135° à 4.7 K dans une région de 10 pixels de côté située près de la face d'entrée de la nappe. Le maximum de chaque courbe correspond à un signal sans atténuation. Il est près de 2 fois plus important à la désorption qu'à l'adsorption, ce qui exclut que ce soit la même phase thermodynamique (la répartition de la matière est forcément différente).

interne de la phase blanche.

La constance du signal diffusé à 135° par la surface d'entrée de la face blanche n'est pas spécifique à 4.7 K. On la retrouve pour l'adsorption aux autres températures. L'évolution en température de ce signal, corrigé du contraste d'indice, est représentée sur la figure 5.27. Il est maximum à 4.9 K. Compte tenu de l'équation 2.4.3.1, ce maximum peut, soit correspondre à une taille maximale des diffuseurs au seuil de l'avalanche, soit à une valeur de la fraction au seuil autour de 50%.

5.3.3 Estimation de la taille des diffuseurs au seuil de l'avalanche

Pour estimer la taille des diffuseurs, on peut, soit utiliser l'intensité absolue diffusée en régime Rayleigh, soit l'anisotropie en régime de Rayleigh-Gans. Supposons dans un premier temps que les diffuseurs soient assez petits pour relever de la dif-

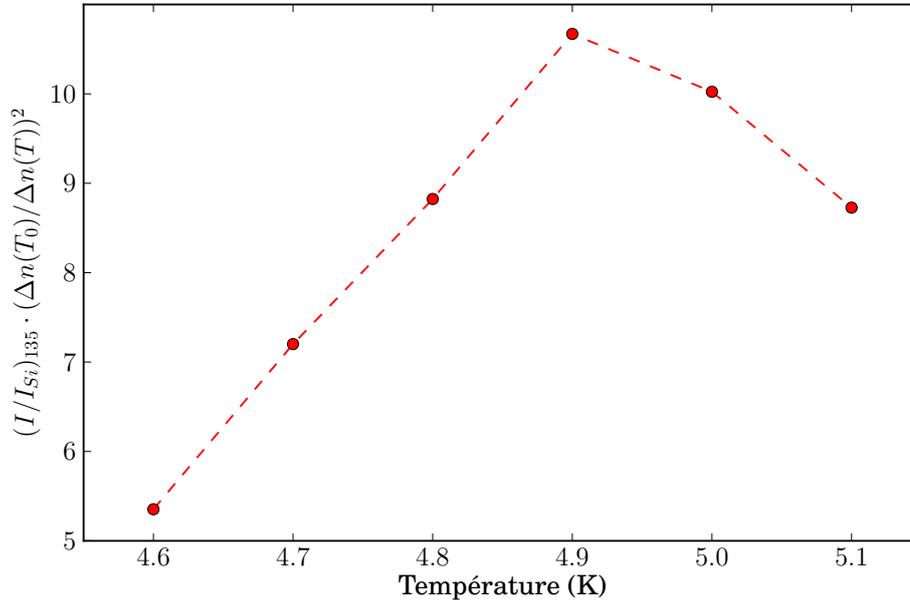


FIGURE 5.27 – **Intensité diffusée à 135° à la surface de la phase blanche.** L'évolution de l'intensité en fonction de la température montre un maximum à 4.9 K. Ce résultat confirme les observations dans le B100 []. L'intensité est normalisée par l'intensité de la silice et corrigée de la dépendance en température de la différence d'indice entre liquide et gaz ($T_0 = 4.2$ K).

fusion Rayleigh.

Le rayon a des diffuseurs, en régime de diffusion Rayleigh, s'écrit alors :

$$a = \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{9}{8\phi(1-\phi)kl_{He}\Delta n^2} \right)^{1/3} \quad (5.2)$$

où l_{He} est le libre parcours moyen de la lumière dans la phase blanche. l_{He} est relié à l'intensité diffusée à 135°, I_{He} , par $l_{He} = I_{Si}/I_{He} \cdot l_{Si}$ où l_{Si} est le libre parcours moyen dans l'aérogel sec et I_{Si} est l'intensité diffusée par l'aérogel.

Dans l'équation 5.2, la taille des diffuseurs ne peut être déterminée indépendamment de la fraction. Toutefois, celle-ci a une influence réduite ($a \propto (\phi(1-\phi))^{1/3}$) pour des valeurs (raisonnables) entre 0.1 et 0.9.

Si nous fixons la fraction à 0.5, en tenant compte de la différence d'indice (0.028 à 2 K) et du libre parcours moyen de l'aérogel B102 sec (8 cm), nous pouvons estimer le diamètre approximatif des diffuseurs à 120 nm à 4.9 K.

Cette taille est nettement supérieure à la longueur de corrélation estimée pour

l'aérogel d'après son libre parcours moyen (10 nm). Ceci confirme la conclusion déjà tirée dans l'étude du B100 [52, 48] : l'hélium est corrélé sur des distances plus longues que le squelette de silice.

Par contre, une telle taille est à la limite du régime de Rayleigh. On peut donc s'attendre à une anisotropie de la diffusion.

Analyse de l'anisotropie : Dans la limite $ka(1 - (n_l - n_g)) \ll 1$, nous sommes en régime de diffusion Rayleigh-Gans (*cf.* paragraphe 2.4.3.1 page 74). L'étude de l'anisotropie nous permet alors d'estimer directement la taille des diffuseurs, sans hypothèse *a priori* sur la fraction.

L'anisotropie de la diffusion peut être mesurée avec notre dispositif expérimental. Grâce aux deux angles d'acquisition, il nous est possible de comparer l'intensité diffusée vers l'avant (45°) et vers l'arrière (135°). Le rapport des intensités permet d'évaluer l'anisotropie, à condition que l'atténuation soit identique sur les deux directions de sortie. Ceci nous restreint à ne considérer que le plan médian de l'aérogel (en supposant la phase blanche symétrique par rapport à ce plan), ou la fin du processus de condensation, lorsque l'épaisseur de la phase blanche tend vers 0.

L'anisotropie observée dans le B102 est représentée sur la figure 5.28. Il est possible de faire deux constats.

Le premier est que le système est nettement anisotrope (rapport supérieur à 2) pour presque toutes les températures. Seule la température la plus élevée, 5.1 K, est proche de l'isotropie (rapport de 1.2). Dans l'hypothèse des diffuseurs sphériques indépendants dans le régime de Rayleigh-Gans, un facteur d'anisotropie de 5 correspond à des diffuseurs de 300 nm de diamètre, comme le montre la figure 2.15 page 77. Malgré la forte anisotropie pour les températures intermédiaires, la taille des diffuseurs obtenue par l'équation de Rayleigh est le bon ordre de grandeur.

Le second est que le rapport d'anisotropie est maximal à 4.8 K, ce qui est en accord avec l'intensité diffusée à 135° (*cf.* figure 5.27). L'interprétation la plus simple est que la taille des diffuseurs à la surface de la phase blanche atteint un maximum entre 4.8 et 4.9 K. Elle dépend donc de la température.

Le fait que le maximum corresponde à la température de transition T_{B102}^* n'est sûrement pas un hasard. Pour comprendre pourquoi les diffuseurs sont plus petits à plus basse température, on peut invoquer le fait que la macro-avalanche survient avant que de gros objets (gouttes/bulles) n'est eu le temps de se former. À plus haute température se sont probablement les micro-avalanches qui changent la distribution microscopique avant que les gros diffuseurs ne se forment.

Estimation de la fraction : Il est tentant d'utiliser la valeur obtenue grâce à l'anisotropie, pour déduire une fraction de l'équation de Rayleigh-Gans (*cf.* équation 2.3 page 76). Cependant, la taille reste un paramètre critique de l'équation, à cause de son exposant (3). Ceci implique une grande variabilité dans la valeur trouvée

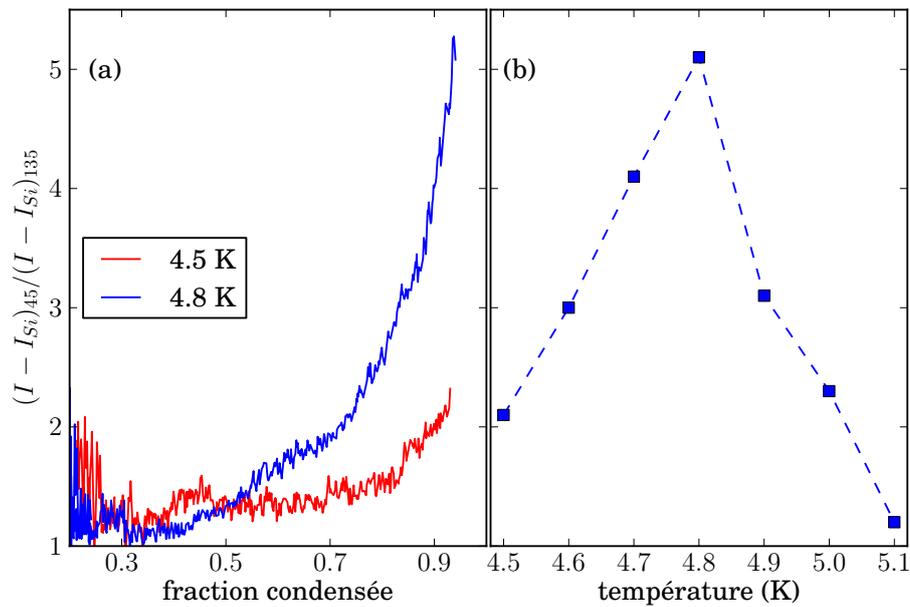


FIGURE 5.28 – **Anisotropie de l'intensité diffusée entre les angles 45° et 135°.** (a) Rapport du signal à 45° au signal à 135° dans une région de 5 pixels de côté au centre de la phase blanche durant l'isotherme. L'évolution progressive suggère que la taille des diffuseurs augmente continûment. La maximum du signal correspond à la disparition de la phase blanche dans la zone d'étude. (b) Évolution du maximum d'anisotropie avec la température. Cette courbe montre que les diffuseurs ont une taille maximale à 4.8 K, qui, d'après l'équation 2.4 page 76, correspond à un diamètre de 300 nm. Le rapport est corrigé de la différence entre les deux caméras ($I_{CCD45}/I_{CCD135} = 0.7$).

pour la fraction. En effet avec un rayon de 150 nm, la valeur de $\phi(1 - \phi)$ déduite est supérieure à 1.

Ceci montre la limite de notre analyse en terme de diffuseurs sphériques indépendants monodisperses. Il est difficile de savoir quelle est l'hypothèse la moins réaliste. La forme des diffuseurs est probablement très complexe, et le choix d'une géométrie par rapport à une autre est discutable. Il est également possible que, pour une distribution polydisperse, le rayon moyen tiré de l'intensité diffusée ne coïncide pas avec celui donné par l'anisotropie. En tout état de cause, il semble exclu d'obtenir la valeur précise de la fraction au déclenchement de l'avalanche à partir d'une mesure de l'intensité diffusée.

Il n'est donc pas aisé de déterminer cette grandeur, qui reste pourtant un enjeu important pour la confrontation au modèle théorique. Bien entendu, il est possible de déterminer la valeur de la fraction condensée globale lorsque la phase blanche se décolle des surfaces. Mais il s'agit là que d'une borne inférieure de la fraction à l'avalanche car le remplissage du matériau n'est pas homogène¹².

Un enjeu expérimental important serait donc de trouver une méthode optique pour déterminer la fraction locale. Ceci permettrait de s'affranchir des hétérogénéités à grande échelle. L'indice optique local, si on pouvait le déterminer avec une grande précision, permettrait d'accéder à la fraction, mais sa mesure nous semble un défi.

Conclusions

L'étude des mesures optiques lors de l'adsorption apporte un crédit supplémentaire au modèle TID. L'existence d'une transition brutale entre un état hétérogène et le liquide dans l'échantillon à basse température est compatible avec le concept de macro-avalanche. Cette interprétation est confortée par la coïncidence, à basse température, entre la phase blanche et le palier de pression. Pour les températures supérieures à T_{B102}^* , nous pensons que la phase blanche n'est plus associée à la macro-avalanche car la transition devient graduelle.

L'étude des diffuseurs dans la zone de transition montre que leur taille est largement supérieure à celle des cavités de l'aérogels, (100 à 300 nm). Les mesures optiques montrent que cette taille varie avec la température et est maximale vers T_{B102}^* . Il s'agit donc du troisième paramètre à présenter une irrégularité à T_{B102}^* .

L'optique s'avère un outil très performant pour caractériser la transition induite par le désordre. Cependant, nous ne parvenons pas encore à accéder à une mesure

12. Un autre problème, qui lui, tendrait à surestimer la fraction, est que nous regardons qu'une petite partie de l'échantillon, et que nous ne connaissons pas le comportement ailleurs. Pour le résoudre, il est possible d'utiliser le signal en transmission, qui donne une information globale. Dans ce cas, nous superposons à la nappe un éclairage étendu à tout l'échantillon (cf. paragraphe 2.4.3 page 71). On peut alors déterminer la fraction globale correspondant à la première apparition de liquide dans l'échantillon. Encore une fois, il ne s'agit que d'une borne inférieure.

de la fraction locale, qui serait beaucoup plus utile que la fraction globale pour la confrontation avec les prédictions numériques dans nos échantillons macroscopiques, nécessairement hétérogènes.

Les mesures optiques dans l'échantillon B35 sont présentées dans l'annexe (à venir). Elles confirment les observations dans le B102, avec l'existence d'une phase blanche qui progresse au sein de l'échantillon le long du palier de pression¹³ et la constance de l'intensité diffusée à 135° à la frontière entre le liquide et la phase blanche. La taille des objets diffusants, déduite de l'intensité diffusée est comparable à celle mesurée dans le B102, avec un diamètre de 150 nm. Par contre, nous mesurons un rapport d'anisotropie inférieur à 2, ce qui suggère que la taille est plus petite que dans le B102, mais reste supérieure à 100 nm. Malgré la plus grande porosité de cet échantillon, la taille des diffuseurs est supérieure à la longueur de corrélation de l'aérogel.

13. Pour rappel, toutes les isothermes du B35 ont un palier, la température de transition étant de 5.1 K.

5.4 Etude de la désorption

La description théorique de la désorption dans les aérogels est moins précise que celle de l'adsorption. Il n'est donc pas possible de mener une étude quantitative des résultats expérimentaux avec un fil conducteur théorique comme nous avons pu le faire pour l'adsorption. Cependant, un certain nombre de concepts généraux sur la désorption peuvent être testés grâce à nos mesures.

5.4.1 Isothermes de désorption

5.4.1.1 Forme des isothermes

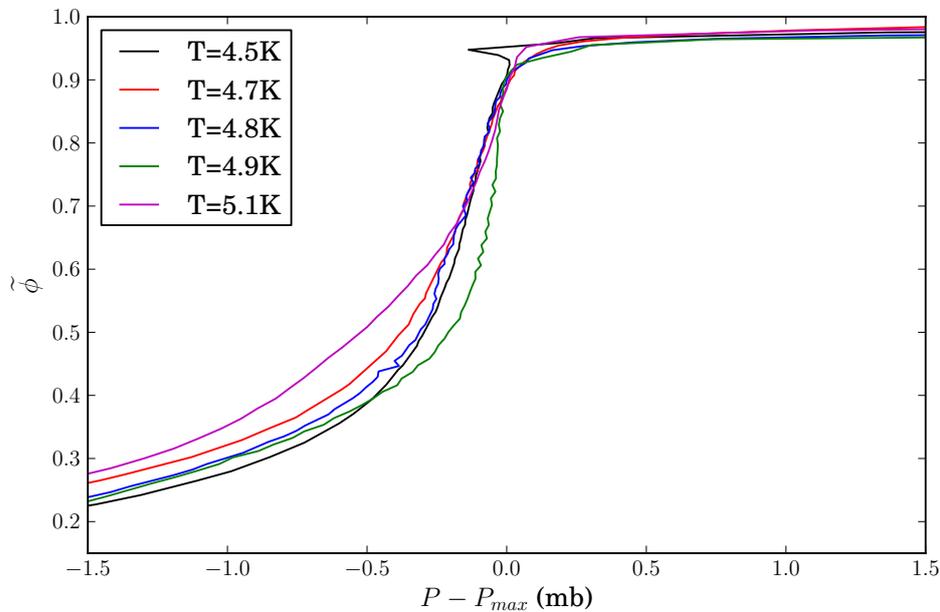


FIGURE 5.29 – **Isothermes de désorption dans le B102.** Évolution de la pente avec la température de la branche de désorption. Aucun changement de pente notable n'est observé, au contraire de l'adsorption. $\tilde{\phi}$ est la fraction condensée hors film et P_{max} est la pression de pente maximale.

La comparaison des isothermes de désorption du B102 est faite sur la figure 5.29 pour les mêmes températures qu'à l'adsorption. Nous utilisons les mêmes conventions que pour l'adsorption, avec $\tilde{\phi}$ est la fraction hors film et P_{max} la pression de pente maximale¹⁴.

14. Dans le cas de la désorption la pente est constante sur la moitié du palier de pression. Nous

Ici, aucun changement de forme évident n'est visible. La seule courbe se détachant des autres est l'isotherme à 4.9 K qui présente un comportement plus raide que les autres. Nous n'avons pas d'explication pour cela.

L'isotherme à 5.1 K a un comportement très proche des isothermes froides, avec une large partie commune. Ce résultat tranche par rapport à l'adsorption où la branche à 5.1 K est beaucoup plus penchée que celles à basse température.

Le même comportement est observé dans l'aérogel B35. Ceci suggère que la désorption dans nos aérogels ne présente pas de transition d'un régime de micro à un régime de macro-avalanches..

5.4.1.2 Position du palier

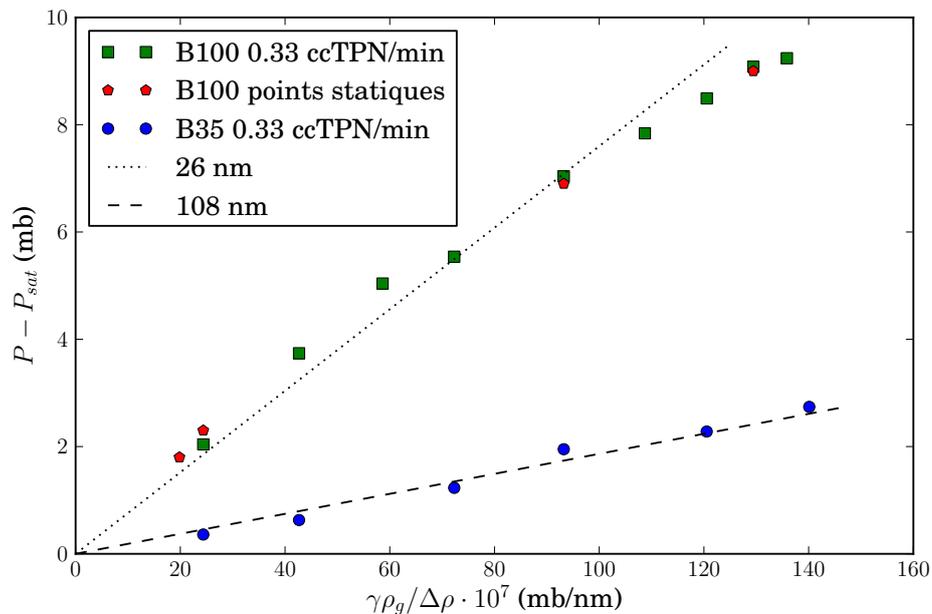


FIGURE 5.30 – **Validité de l'équation de Kelvin à la désorption.** Évolution de l'écart à la pression de vapeur saturante du palier de pression à la désorption en fonction du facteur (dépendant de T) $\gamma \cdot \rho_g / (\rho_l - \rho_g) \cdot 10^7$. Dans le cadre de l'équation de Kelvin, la pente des droites représentées est égale à la courbure de l'interface. Pour une interface sphérique, les rayons de courbure équivalents sont de 26 nm pour le B102 et 108 nm pour le B35.

De la même manière qu'à l'adsorption, il est possible de comparer la position prenons donc la pression sous le coude supérieur.

du palier de pression aux prédictions de l'équation de Kelvin (cf. paragraphe 5.2.2 page 153). Pour cela, nous traçons le décalage à la pression de vapeur saturante du palier en fonction du terme dépendant de la tension de surface de l'équation de Kelvin simplifiée pour une interface *sphérique* de rayon R :

$$\Delta P = (2\gamma\rho_g)/(\Delta\rho R)$$

Le résultat est représentée sur la figure 5.30 pour les échantillons B35 et B102.

Contrairement à l'adsorption, les deux échantillons donnent un comportement linéaire. Ceci signifie que le terme $\gamma\rho_g/\Delta\rho R$ rend bien compte des évolutions de la position du palier de pression à la désorption. Cependant, l'échelle de taille déduite reste difficile à interpréter, particulièrement dans le cas du B35 où 100 nm ne correspond à aucune échelle du matériau. Pour le B102, la taille déduite de 26 nm est plus raisonnable, mais diffère de celle obtenue à l'adsorption¹⁵

5.4.1.3 Prédictions théoriques

Sans fournir une étude détaillée de la désorption, Kierlik *et al.* [54, 53] proposent différents mécanismes pour expliquer le comportement du fluide. Ils identifient trois régimes différents en fonction de la température :

À haute température : Des germes de vapeurs nucléent de manière aléatoire au cœur de l'échantillon. C'est le régime de cavitation ;

Aux températures intermédiaires : La nucléation est remplacée par la percolation de la vapeur depuis les surfaces ;

À basse température : La percolation est elle-même remplacée par l'invasion d'une interface compacte séparant la phase liquide de la phase vapeur. Lors de la désorption, cette interface traverse l'échantillon à pression constante.

Ces trois mécanismes sont illustrés sur la figure 5.31 reproduite d'après [53].

Si l'invasion correspond à un palier de pression¹⁶, il n'est pas clair de savoir comment la forme des isothermes numériques est modifiée quand on passe du régime de cavitation au régime de percolation. Par contre, nous allons voir que l'optique nous permet de distinguer ces deux régimes et d'étudier leur dépendance en température.

5.4.2 Etude optique

L'étude de la lumière diffusée à la désorption nous permet d'accéder à un plus grand nombre d'informations qualitatives que l'étude des isothermes. Elle dévoile notamment une évolution marquée en température. La possibilité de mesurer le comportement local de l'hélium dans l'aérogel est encore une fois déterminante.

15. Notre interprétation est que l'adsorption est régie par le modèle TID, et que l'équation de Kelvin ne rend pas compte correctement du comportement.

16. Ce phénomène peut être vu comme l'équivalence de la macro-avalanche de l'adsorption.

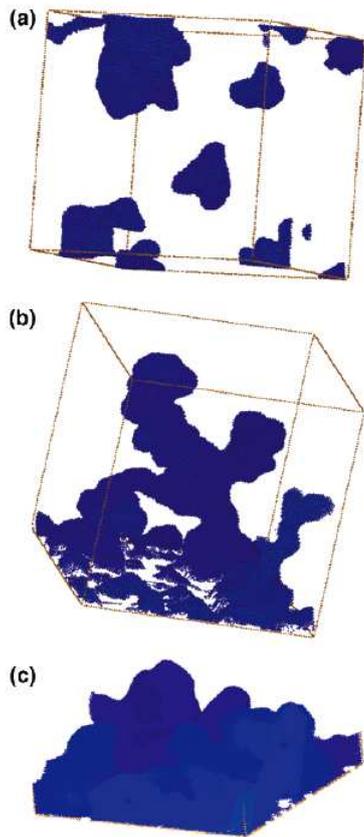


FIGURE 5.31 – **Différents mécanismes théoriques pour le désorption.** Les trois images correspondent à des réalisations numériques de Detcheverry et al. [53], dans un aérogels de 95% juste après le coude de la désorption. (a) À haute température, des germes apparaissent en volume dans l'échantillon. (b) Pour les températures intermédiaires, la vapeur percole depuis les surfaces. (c) À basse température une interface entre liquide et vapeur se déplace à travers l'échantillon.

5.4.2.1 Présentation

La figure 5.32 représente le déroulement de la désorption à 4.5 K dans les mêmes conditions qu'à l'adsorption. On observe des hétérogénéités macroscopiques, de répartition similaire, mais non identique, à celle observée à l'adsorption. À cette température, une zone diffusante naît au centre de l'échantillon puis se propage vers les bords. La ligne de la face d'entrée (à gauche des images) est atteinte très tard dans le palier ($\phi = 0.4$).

Le forme de la zone brillante rappelle la phase blanche de l'adsorption. Cependant, comme nous l'avons montré sur la figure 5.26 page 178, l'intensité diffusée à la désorption est deux fois plus grande qu'à l'adsorption. Ceci écarte la possibilité qu'on ait la même distribution locale de la matière dans les deux cas.

Enfin, dans les tous premiers instants du palier de désorption, la zone diffusante est composée d'un amas de taches brillantes de petite dimension. Elles seront mentionnées par la suite sous le terme de *flocons*, leur forme à certaines températures rappelant celle des flocons de neige.

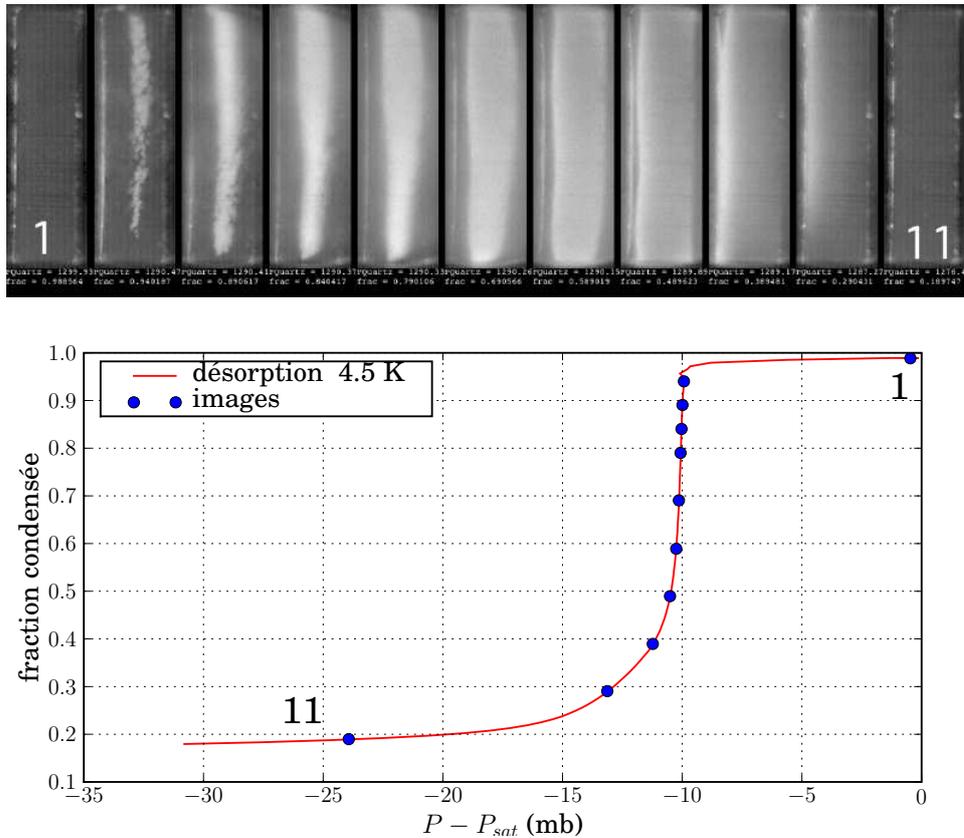


FIGURE 5.32 – *Déroulement de la désorption à 4.5 K observé par la caméra 45°*. Sur l'image du haut sont représentées les images de la nappe laser obtenues par la caméra 45° correspondant aux points bleus sur la courbe du bas. Les fractions condensées correspondantes sont : 1, 0.95, 0.9, 0.85, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.18.

5.4.2.2 Évolution avec la température

Contrairement à l'adsorption, la morphologie observée à la désorption est fortement modifiée par la température. C'est principalement la partie située juste après le coude de désorption qui évolue ($\phi = 0.95$). À basse température, nous avons évoqué l'apparition d'un amas de flocons au centre de l'échantillon. Cet amas semble se morceler quand la température augmente ; seuls quelques flocons subsistent à 4.9 K. À partir de 5.1 K, des régions brillantes partant des bords de l'échantillon se rajoutent aux flocons. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le paragraphe suivant.

Enfin, la désorption présente une autre différence avec l'adsorption, puisqu'aucune diminution sensible de l'intensité des images ne se produit à basse température. En tenant compte de la variation du contraste avec la température, nous avons com-

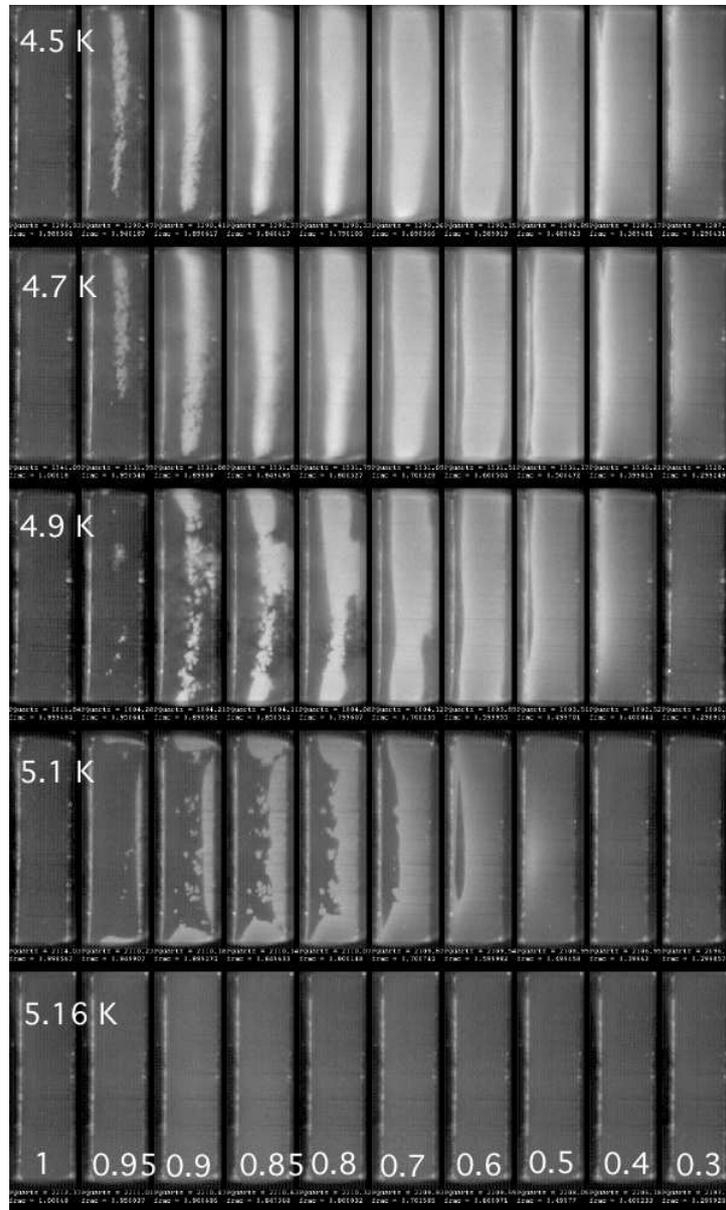


FIGURE 5.33 – *Déroulement de la désorption pour les températures 4.5, 4.7, 4.9, 5.1 et 5.16 K. Pour chaque température, les images sont prises pour une même fraction (0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.85, 0.9, 0.95 et 1). L'isotherme à 5.16 K possède encore de l'hystérésis (fermeture à 5.17 K).*

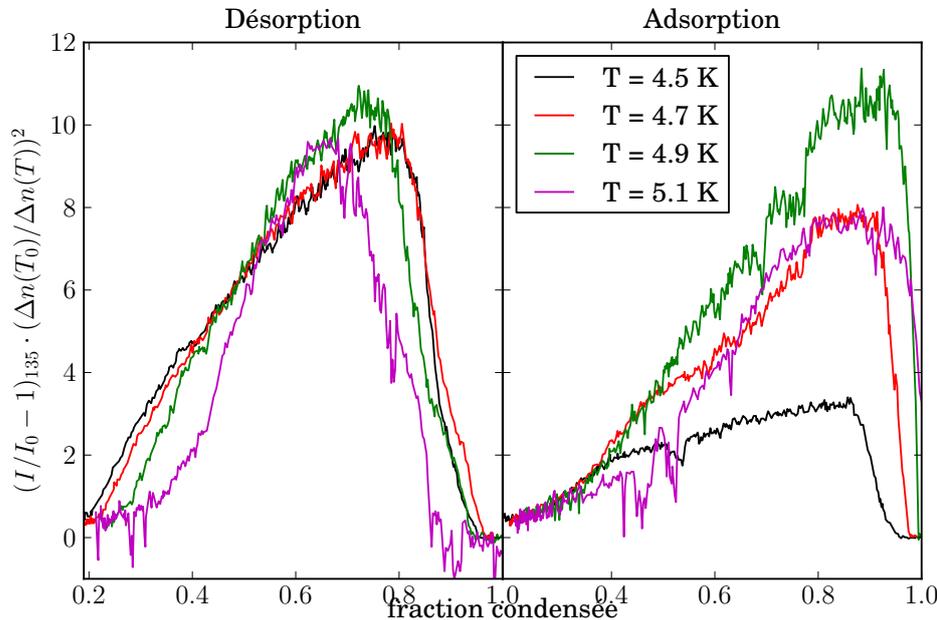


FIGURE 5.34 – **Intensité diffusée à 135° au centre de la nappe.** Alors que l'intensité diffusée à l'adsorption dépend de la température, avec un maximum à 4.9 K, celle à la désorption est sensiblement la même quelle que soit la température. Cependant, les problèmes liés à l'atténuation limitent l'analyse quantitative. L'intensité est corrigée des variations du contraste avec la température ($T_0 = 4.2$ K).

paré sur la figure 5.34 l'intensité diffusée à 135° dans une zone de cinq pixels de côté au centre de la nappe à l'adsorption et à la désorption. Alors que l'adsorption montre une dépendance en température, avec un maximum d'intensité à 4.9 K et une forte baisse à plus basse température (chute d'un facteur 3.5 entre 4.9 et 4.5 K), la désorption ne montre pas d'effet marqué de la température. Ceci montre que la distribution microscopique de l'hélium dans la phase hétérogène change peu à la désorption et implique des diffuseurs de taille équivalente à celle des plus grands diffuseurs de l'adsorption, soit quelques centaines de nanomètres. Toutefois, les effets d'atténuation, que nous avons mentionnés au paragraphe 5.3.2.1, nous poussent à être prudents sur l'interprétation quantitative de la figure 5.34.

5.4.3 Étude de la phase initiale de la désorption

L'étude morphologique de la désorption dans le B102 montre qu'un changement intervient à haute température dans la partie suivant le coude. À toutes les tem-

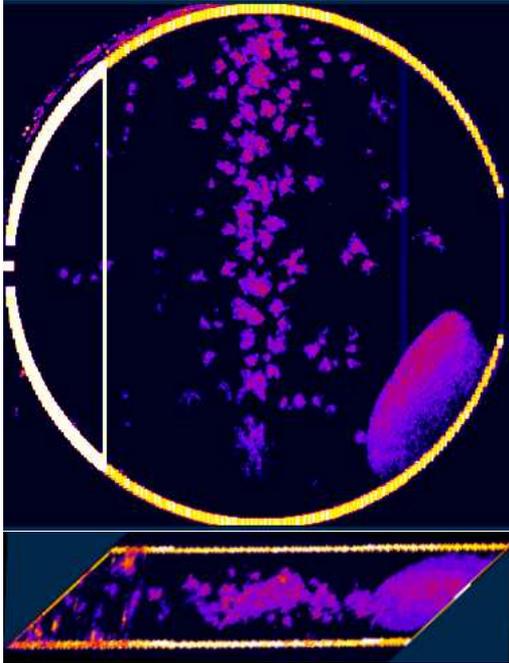


FIGURE 5.35 – **Tomographie des centres de diffusion à 5 K pour une fraction de 0.95.** Vue de face et de côté de l'échantillon reconstruit par tomographie. Les diffuseurs sont localisés au centre de l'échantillon et n'ont pas de contact avec les surfaces.

pératures, on observe l'apparition de flocons au cœur de la nappe, suggérant un processus de nucléation. À haute température ($T > 5.1$ K), se rajoutent aux flocons des régions brillantes partant des surfaces de l'échantillon. Ces observations doivent être comparées aux prédictions théoriques.

5.4.3.1 Nucléation

Dans l'aérogel B55, nous avons observé pour la première fois l'apparition de diffuseurs au cœur de l'échantillon à la désorption, observation que nous avons reportée dans [55]. Nous avons retrouvé ce phénomène de manière beaucoup plus nette dans le B102. Nous avons commencé une étude systématique dont nous présentons les premiers résultats qualitatifs ici.

Localisation : Le fait d'observer des objets diffusants (flocons) au centre de la nappe sans lien apparent avec la surface de l'aérogel ne garantit pas qu'ils ne soient pas reliés aux surfaces hors de la nappe. Pour nous assurer de la localisation des flocons, nous avons réalisé des tomographies. L'une d'elles, réalisée à $T = 5$ K et $\phi = 0.95$, est reportée sur la figure 5.35 et montre clairement que les flocons ne sont pas reliés aux surfaces.

Nous avons alors envisagé deux hypothèses pour expliquer nos observations. La première est, qu'à la pression de vapeur saturante, on remplit incomplètement l'aérogel, laissant des microbulles de vapeur dans des régions moins attractives (grandes

cavités ?) qui servent ensuite de germes. La seconde est que les régions où apparaissent les flocons sont en fait connectées par des microcanaux (de rayon nettement supérieur à 10 nm) ou des fissures à la vapeur à l'extérieur. Un aspect commun des deux hypothèses serait la présence de défauts dans la structure de l'aérogel à une échelle intermédiaire. L'absence de signature optique, même si elle n'est pas une preuve absolue, va contre cette idée. De plus, nous continuons à observer la formation de flocons même si nous remplissons complètement de liquide l'aérogel avant de le vider. L'hypothèse de vapeur subsistant dans des grandes cavités semble alors peu réaliste. Quant à celle des canaux, elle devrait impliquer l'apparition de flocons tout au long de leur trajet, donc la formation d'un chapelet de flocons connecté aux parois, ce que nous n'observons pas.

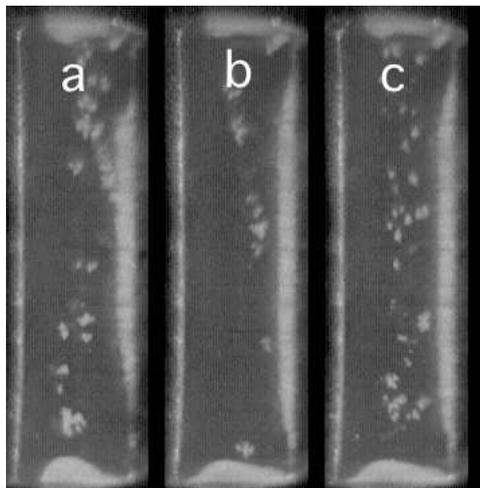


FIGURE 5.36 –
Répartition des centres de diffusion pour trois isothermes de désorption à 5.1 K.
 Les débits sont de $0.33 \text{ ccTPN} \cdot \text{min}^{-1}$ pour l'image (a) et $0.66 \text{ ccTPN} \cdot \text{min}^{-1}$ pour les images (b) et (c). Les centres sont répartis aléatoirement et aucun effet du débit n'est visible. ($\phi = 0.914$).

Un dernier élément à prendre en compte est la localisation aléatoire des flocons d'une vidange à l'autre. Nous avons étudié la formation des flocons pour deux débits à 5.1 K. La figure 5.33 montre les images obtenues pour trois isothermes, l'une à faible débit ($0.33 \text{ ccTPN} \cdot \text{min}^{-1}$) et deux avec un débit double ($0.66 \text{ ccTPN} \cdot \text{min}^{-1}$). Ces images sont prises pour la même fraction, sous le coude de la désorption, comme le montre la figure 5.37. Leur examen montre une répartition aléatoire des flocons¹⁷.

En résumé, sa localisation comme son caractère aléatoire suggère que la formation des flocons résulte d'un processus de nucléation¹⁸.

17. On pourrait arguer que les changements dans la distribution des flocons proviennent d'un déplacement de la nappe dans l'aérogel (induit par exemple par les déplacements de la cellule dus aux transferts d'hélium). Cependant, ces déplacements sont plus petits que la taille des plus gros flocons.

18. L'absence de corrélation avec le débit semble à cet égard un peu surprenante : à fraction donnée, on pourrait s'attendre à ce que les flocons soient moins nombreux et plus gros pour un

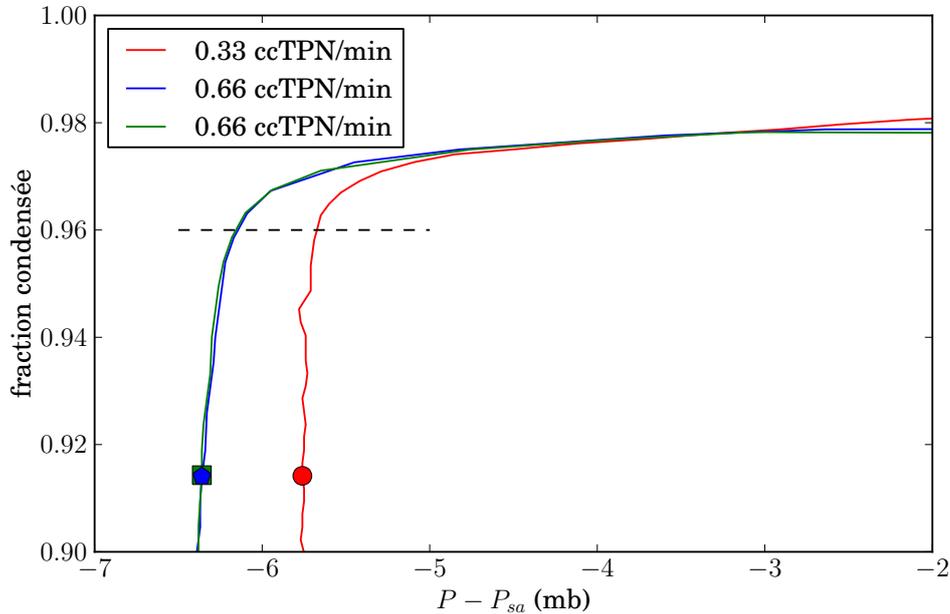


FIGURE 5.37 – **Lieu d'apparition des centres de nucléation.** Sont représentées trois isothermes de désorption à 5.05 K à deux débits différents : 0.33 et 0.66 ccTPN · min⁻¹. La ligne en pointillés matérialise l'apparition des premiers diffuseurs et les marqueurs les conditions des images de la figure 5.36.

Estimation de la barrière d'énergie Un processus de nucléation nécessite que le système est capable de passer par dessus la barrière d'énergie liée à la formation du germe de vapeur. Pour la cavitation du fluide pur, la hauteur de cette barrière est donnée par[56] :

$$\Delta\Omega = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta P} \quad (5.3)$$

où ΔP est le décalage entre le palier de désorption et la pression de vapeur saturante du liquide (C'est cette valeur qui rentre dans la formule de Fisher utilisée par Machin, comme discuté au ??).

Contrairement au cas du Vycor, pour lequel nous avons vu que le ΔP est suffisant pour abaisser la barrière à une dizaine de $k_B T$, la barrière pour l'aérogel est déraisonnable. À 5 K, ΔP vaut 4 mb, ce qui impose une hauteur de barrière de $2200k_B T$. Cette valeur, très élevée, devrait exclure que la cavitation soit le processus responsable de la formation des flocons. Par ailleurs, nous avons vu dans l'étude

débit d'injection plus faible. Mais les débits utilisés pour l'instant ne diffèrent que d'un facteur 2, ce qui est peut-être insuffisant pour conclure.

morphologique que la morphologie évolue avec la température. La figure 5.33, pour la fraction de 0.95, montre que la densité de flocons est plus élevée à basse température. Cette dépendance en température est également contradictoire avec un processus de cavitation, car le décalage en pression de la pression à 4.5 K impose une barrière encore plus haute, de $70000k_B T$.

Comme la barrière d'énergie dans le fluide pur est insurmontable, il faut alors envisager que, dans l'échantillon B102, certaines régions de la silice favorisent la vapeur au détriment du liquide. Ce point surprenant ne serait pas une propriété intrinsèque des aérogels puisque nous n'avons pas observé de flocons dans le B100 et le B35. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, il faudrait refaire des expériences dans d'autres échantillons. Si on peut reproduire le phénomène, on pourra aussi examiner si, comme dans le B102, les flocons apparaissent dans la dernière région à condenser. Ceci suggérerait que l'hétérogénéité macroscopique observée à la condensation reflète une distribution hétérogène des régions moins attractives de la silice.

Au-delà de ces spéculations, on peut envisager de tirer parti de la localisation des flocons dans le B102 pour étudier le processus d'évaporation à partir de germes de vapeur. A $T \approx 5$ K, les flocons se développent comme des structures ramifiées évoquant des amas de percolation. A ce stade, nous n'avons que mesuré l'anisotropie 45° - 135° , qui ne semble pas très différente de celle observée dans la suite de l'évaporation (typiquement un facteur 5). Un objectif pourrait être d'étudier ces amas à plus grande résolution spatiale, soit dans l'espace direct (microscopie), soit dans l'espace réciproque (diffusion aux petits angles).

5.4.3.2 Evaporation à partir des surfaces

Si l'apparition de flocons est spécifique au B102, la désorption met aussi en jeu un processus observé pour tous les échantillons basiques, l'évaporation à partir des surfaces. Les figures 5.38 et 5.39 montrent que ce processus existe pour toutes les températures étudiées. La morphologie dépend cependant des échantillons et de la température. Pour B100 et B55 à basse température, la phase blanche se développe à partir des surfaces de façon assez irrégulière. Par contre, au-dessus d'environ 5 K, le front séparant la phase blanche du liquide devient plus compact (c'est particulièrement net pour B55). Pour l'échantillon léger B35, nous avons observé le comportement compact à toutes les températures étudiées (*cf.* annexe à venir).

Pour B102, on observe un phénomène semblable. Si, en dessous de 4.9 K, on a surtout nucléation des flocons (avec en parallèle, de l'évaporation localisée près des bords dans une région spécifique de l'aérogel, comme on peut le voir sur la figure 5.35), au-dessus, l'évaporation a principalement lieu à partir des bords. La figure 5.40 montre ainsi ce qui ressemble à un phénomène d'invasion à 5.1 K. L'évaporation, qui inhibe le développement ultérieur des flocons, se produit depuis trois

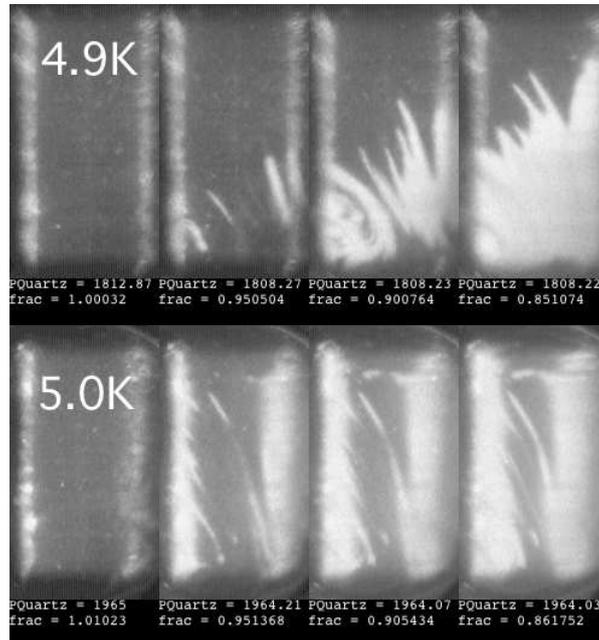


FIGURE 5.38 – **Évolution de la morphologie de la désorption dans le B55.** À 4.9 K, des zones diffusantes apparaissent au sein de la nappe et se développent, tandis qu'à 5.0 K, le processus dominant est la progression de deux zones brillantes partant de chacune des surfaces. Les fractions représentées sont : 1, 0.95, 0.9, 0.85.

des quatre surfaces de l'échantillon, la quatrième surface étant le dernier endroit à se vider. On peut noter que cette quatrième surface n'est pas la première région à se condenser, ce qui exclut que cette particularité à la désorption reflète un gradient de température ou de densité de l'aérogel.

Cette évolution rapide de la morphologie avec la température peut faire penser à une transition de phase hors d'équilibre, analogue à la désorption de la TID à l'adsorption. De fait, elle évoque les images des simulations de Detcheverry *et al.* reproduites dans la figure 5.31, avec le passage d'un régime de percolation (interface ramifiée) à un régime d'invasion par dépiégeage (interface compacte). Mais, dans les simulations, cette évolution se fait quand la température diminue, pas quand elle augmente! En outre, les images montrent des zones brillantes reliées aux surfaces et non pas un front traversant l'échantillon, ce qui exclut l'invasion par dépiégeage. Dans ce dernier cas, les régions de chaque côté de l'interface devraient diffuser sensiblement comme la silice, seul le front les séparant étant brillant.

Par ailleurs, si la morphologie observée fait penser à la percolation, le fait que les zones brillantes ne le soient pas sensiblement plus que la phase blanche à l'adsorption va à l'encontre de cette interprétation. Detcheverry *et al.* ont calculé l'évolution du

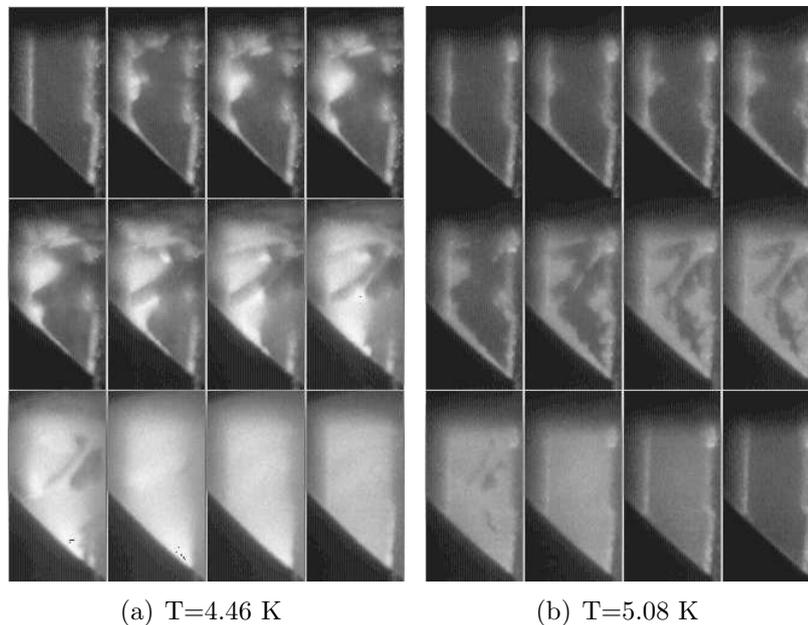


FIGURE 5.39 – **Évolution de la morphologie de la désorption dans le B100.** À 4.46 K, des zones diffusantes se développent depuis les surfaces, mais de manière très irrégulière, tandis qu'à 5.08 K, un front plus homogène apparaît, toujours depuis les surfaces. Reproduit d'après la thèse de T. Lambert [34].

facteur de structure lors de l'adsorption et la désorption dans un aérogel de porosité 87% dans la gamme de températures où l'évaporation a lieu par percolation. Dans ce cas, comme on s'y attend, la diffusion est beaucoup plus forte (entre un et deux ordres de grandeur) à la désorption qu'à l'adsorption. Nous n'avons observé une telle différence dans aucun des échantillons basiques (ni dans le neutre N102 étudié par Lambert).

Pour conclure cette partie, nos observations posent peut-être plus de questions qu'elle n'en résolvent. L'évaporation part en général des surfaces, mais on n'observe pas de signature optique d'un processus spécifique de percolation. Dans l'échantillon B102, on observe ce qui semble être de la nucléation, mais ceci semble inexplicable si la silice favorise le liquide. Il est aussi étrange que cette nucléation démarre précisément à la pression où, pour des fractions liquides inférieures, l'évaporation se produit à partir de la surface. Ceci suggérerait plutôt que certains points de l'aérogel sont connectés à la surface par des gros canaux. Mais comment alors expliquer le caractère aléatoire de cette nucléation? De nouvelles expériences en lien avec des simulations spécifiques sont visiblement nécessaires pour clarifier ces nouvelles questions.

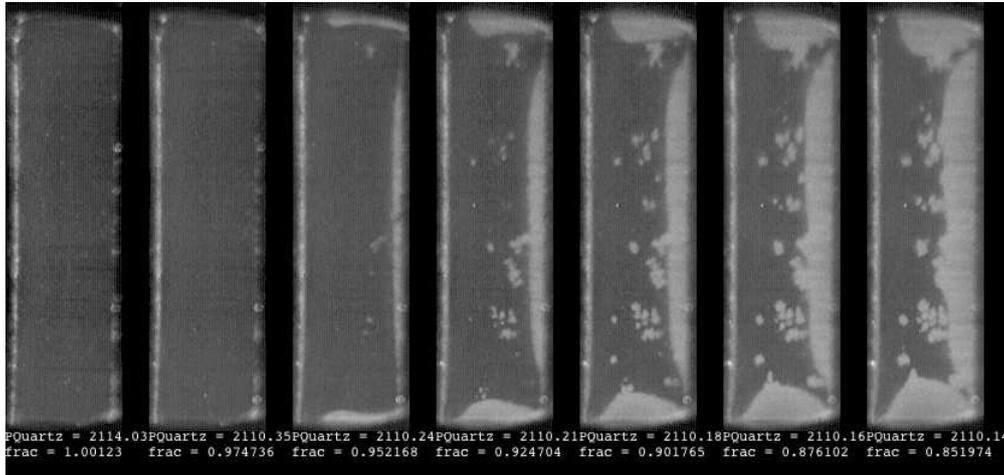


FIGURE 5.40 – *Déroulement du début de l'isotherme de désorption à 5.1 K. La fraction varie de 1 à 0.85 par pas de 0.025. Un front de diffuseurs gagne le centre de l'aérogel à partir de trois des quatre surfaces. Il progresse plus rapidement que les centres nés au cœur de l'échantillon.*

5.5 Etude des effets cinétiques

Nous avons abordé au cours de l'étude des isothermes d'adsorption la problématique des relaxations de pression lorsque l'injection d'hélium est coupée. Nous avons mentionné l'existence de relaxation dépendant de la position dans le cycle et de la température, observée pour la première fois dans un aérogel. Par analogie au Vycor, il est tentant d'attribuer ces effets à l'activation thermique. Cependant une étude plus détaillée est nécessaire avant de tirer une telle conclusion.

Comme le modèle TID ne prend pas en compte l'activation thermique, nous avons préféré analyser ces observations séparément de l'étude de l'adsorption et de la désorption. N'ayant d'observations que sur un échantillon, nous nous contenterons d'une analyse qualitative.

5.5.1 Présentation

5.5.1.1 Principe des mesures

Grâce à la grande résolution des mesures, nous avons pu mettre en évidence des effets cinétiques dans le B102. Ils se traduisent par une relaxation de la pression lorsque le débit d'injection est coupé. L'amplitude de la relaxation et, dans une moindre mesure, son temps caractéristique, dépendent de la fraction condensée.

Pour illustrer la méthodologie, nous avons représenté sur la figure 5.41 une iso-

therme à 5.15 K sur laquelle nous avons procédé à une étude des effets cinétiques.

Pour ce faire, nous réalisons une isotherme à débit fixe durant laquelle nous coupons l'injection d'hélium pour certaines valeurs de la fraction, puis laissons évoluer le système pendant un temps suffisamment long (ici 1 heure). À chaque arrêt la pression relaxe. À l'adsorption, la pression baisse et à la désorption, elle augmente. Ceci tend à réduire la largeur de l'hystérésis.

On peut constater sur la figure 5.41-a que l'amplitude de la relaxation change d'un facteur 2 entre les premiers arrêts (basse fraction) et les derniers (haute fraction). La figure 5.41-b montre que le temps caractéristique change aussi.

5.5.1.2 Etude de l'adsorption à 5.15 K

Contrairement aux relaxations observées dans le Vycor (*cf.* paragraphe 4.3.2.1 page 126), celles dans les aérogels sont de faible amplitude. La figure 5.42-a montre l'évolution temporelle de différentes relaxations sur la branche d'adsorption à 5.15 K de la figure 5.41. Les relaxations sont exponentielles pour toutes les fractions, mais l'amplitude et le temps caractéristique augmentent avec la fraction. Cette évolution est reportée sur les figures 5.42-b et c. Elles mettent en évidence que l'augmentation est beaucoup plus marquée en toute fin de condensation, pour $0.8 < \phi < 1$.

Cette évolution singulière, avec un ralentissement de la relaxation couplé à une augmentation de l'amplitude, suggère que cet effet n'est pas purement thermique. De la même manière que dans le Vycor, ces relaxations pourraient être une trace de l'activation thermique. Dans ce cas, le système pourrait franchir certaines des barrières d'énergie entourant l'état métastable dans lequel il se trouve. Cependant, les temps de relaxation sont beaucoup plus faibles que dans le Vycor et leur variation en fonction de la fraction condensée reste limitée ; seulement un facteur deux sépare la relaxation la plus lente des relaxations rapides (que nous interprétons comme thermiques) . Une telle différence pourrait être liée à l'augmentation du temps de diffusion thermique dans l'échantillon en fin de condensation, lorsque la chaleur à évacuer est concentrée dans la région centrale de l'échantillon. Mais, dans cette hypothèse, on s'attendrait à ce que cette différence subsiste à plus basse température, ce qui n'est pas le cas. Une interprétation possible serait que près de T_c , certaines barrières sont assez faibles pour être franchies. Il faudrait alors expliquer pourquoi ce phénomène se produit que dans la partie haute de l'isotherme.

Dans l'hypothèse de relaxations activées, on pourrait s'attendre à observer une relaxation non exponentielle. Ce ne semble pas être le cas, mais il faut noter que les relaxations sont bruitées¹⁹, ce qui limite la dynamique observable et rend incertaines les conclusions.

19. Nous atteignons assez rapidement les limites de notre capteur de pression, avec une évolution lente qui se chiffre en dizaine de microbars. Le bruit ou des artefacts expérimentaux déforment alors la décroissance exponentielle.

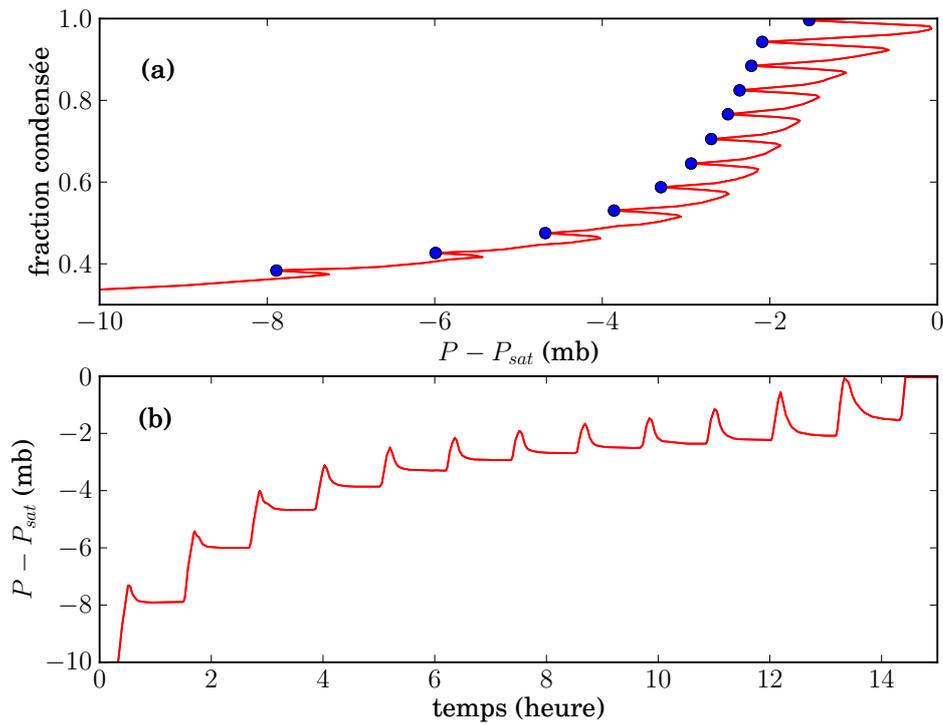


FIGURE 5.41 – **Relaxation de pression le long de l'isotherme à 5.15 K.** (a) Les points bleus donnent les valeurs de pression et de fraction condensée après 1 heure d'attente. La courbe rouge représente l'isotherme entre chacun de ces points, avec un débit de $0.66 \text{ ccTPN} \cdot \text{min}^{-1}$. (b) Evolution de la pression au cours du temps. Lorsque l'injection d'hélium est coupée, la pression relaxe vers une valeur plus faible.

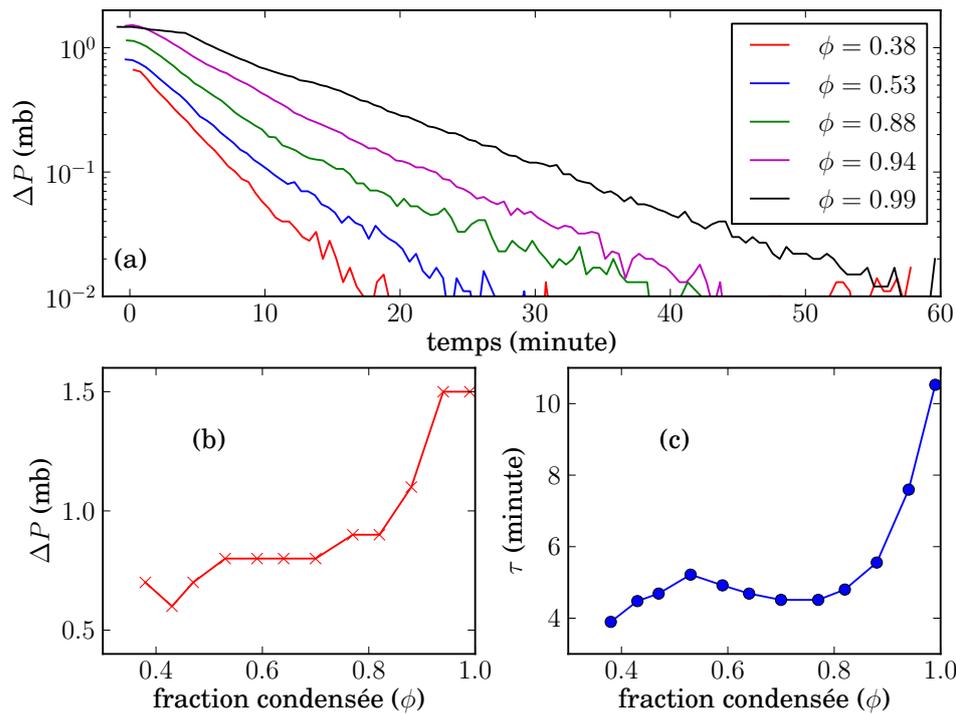


FIGURE 5.42 – **Relaxations à l'adsorption à 5.15 K.** (a) Représentation semi-logarithmique des relaxations de pression pour cinq fractions condensées différentes. Le caractère exponentiel de la relaxation est évident. (b) Amplitude des relaxations de pressions (ΔP) en fonction de la fraction condensée. Elle augmente fortement au delà de 0.8. (c) Temps caractéristique (τ) extrait de la décroissance exponentielle en fonction de la fraction condensée. De la même manière que pour l'amplitude, une forte augmentation du temps intervient en toute fin de condensation. τ est doublé entre 0.90 et 0.99.

5.5.1.3 Comparaison adsorption-désorption

La désorption présente aussi des effets cinétiques. Contrairement à l'adsorption, ceux-ci sont plus importants dans la partie basse de l'isotherme. Ils tendent à faire disparaître le pied du palier de désorption que l'on observe sur les désorption à débit fixe.

Les temps caractéristiques des relaxations sont semblables à ceux de l'adsorption et on retrouve un facteur deux entre les relaxations rapides en haut de cycle ($\tau = 5$ min) et les lentes en bas de cycle ($\tau = 12$ min).

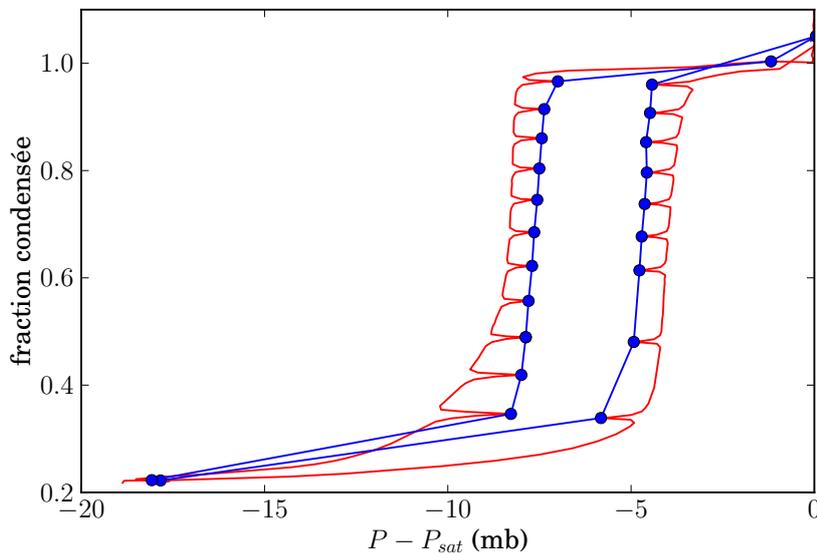


FIGURE 5.43 – **Isotherme complète à 4.8 K.** Arrêts de 1.5 heure sur une isotherme à $0.33 \text{ ccTPN} \cdot \text{min}^{-1}$. La forme générale de l'isotherme est conservée, notamment les pentes à la désorption et à l'adsorption. Le pied du palier de la désorption est par contre gommé par les effets cinétiques.

La figure 5.43 montre l'isotherme complète réalisée à 4.8 K. On remarque que le cycle d'hystérésis formé par les points statiques conserve la pente maximale de celui à débit fixe, mais présente une forme plus rectangulaire dans les parties hautes et basses.

Nous n'avons pas encore réalisé d'étude quantitative sur les effets cinétiques à la désorption. En particulier, nous ne savons pas si les relaxations en bas de cycle se retrouvent à toute température, ce qui serait une différence forte avec l'adsorption.

5.5.2 Fermeture de l'hystérésis dans B102

De la même manière que dans le Vycor, les effets cinétiques jouent un rôle important dans la fermeture de l'hystérésis. En effet, dès lors que l'amplitude des relaxations devient du même ordre que la largeur du cycle, il faut se poser la question de la réalité de l'hystérésis.

5.5.2.1 Les isothermes

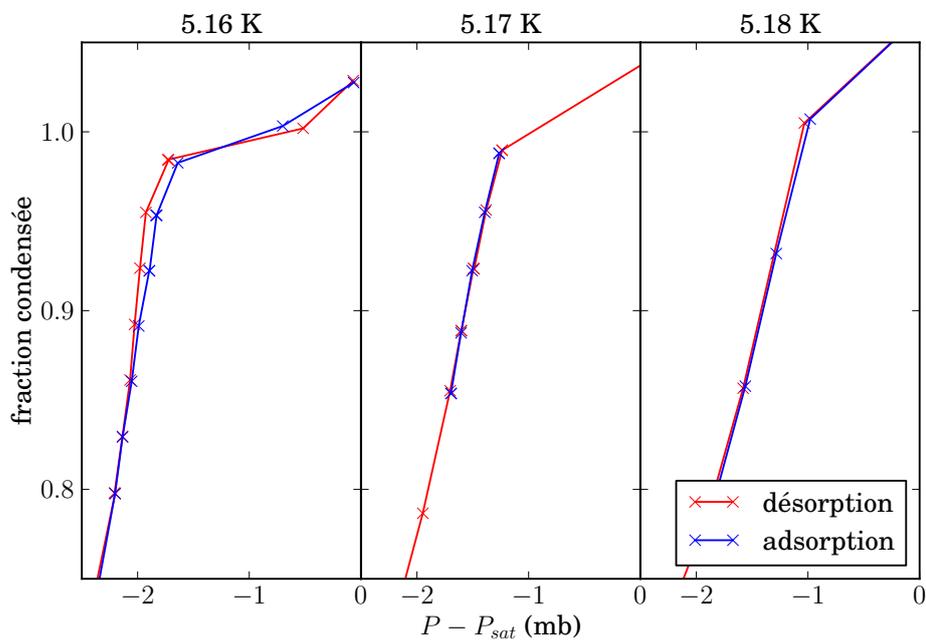


FIGURE 5.44 – Fermeture de l'hystérésis dans l'aérogel B102. Le cycle subsiste à 5.16 K même après 3 heures d'attente, il disparaît à 5.17 et 5.18 K.

Pour estimer précisément la température de fermeture du cycle dans l'échantillon B102, nous avons procédé à une série d'isothermes statiques dans la région de la fermeture. Trois d'entre elles sont représentées sur la figure 5.44. Avec la précision de nos mesures ($50 \mu\text{b}$), nous pouvons situer la fermeture de l'hystérésis à une température comprise entre 5.16 et 5.17 K, alors que les isothermes à débit fixe de 0.33 cc/mn restent hystérétiques jusqu'à 5.18 K.

5.5.2.2 Le signal optique

Les mesures optiques nous fournissent une alternative pour mesurer la température de fermeture de l'hystérésis. La figure 5.45 montre que le signal optique devient

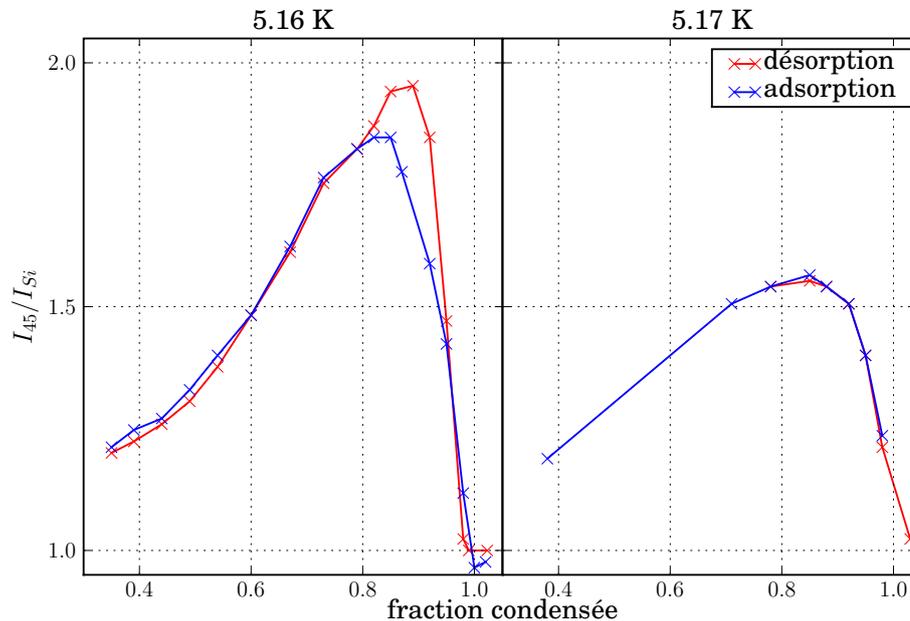


FIGURE 5.45 – **Fermeture de l’hystérésis dans l’aérogel B102 observé par diffusion de la lumière à 45°.** La présence d’un cycle d’hystérésis se traduit par une différence de signal optique entre l’adsorption et la désorption. Cette différence disparaît à 5.17 K, traduisant la fermeture de l’hystérésis.

lui aussi réversible à 5.17 K, ce qui confirme la valeur déduite des isothermes.

On peut noter qu’à 5.16 K, l’hystérésis optique est plus marquée que celle de l’isotherme. L’optique est une sonde plus sensible pour mesurer la fermeture du cycle.

5.5.2.3 Discussion

La mesure de la température de fermeture de l’hystérésis T_h dans le B102 constitue l’estimation la plus fiable que nous ayons réalisée dans un aérogel. Ce progrès découle de l’amélioration de la stabilité de la température de la cellule sur de longues périodes, et de la maîtrise des effets cinétiques.

La valeur, trouvée, 5.16 K, est très proche de celle trouvée par Herman *et al.*[33] dans un échantillon basique de 100 g/L, 5.155 K. Ils donnent aussi une température de fermeture dans un aérogel basique de 51 g/L, comprise entre 5.17 et 5.18 K. Nous n’avons pas d’estimation pour le B35, faute d’avoir réalisé des isothermes statiques, mais nous avons observé un cycle d’hystérésis à 5.185 K lors d’une isotherme à débit fixe ($0.33 \text{ ccTPN} \cdot \text{min}^{-1}$).

Le résultat dans le B102 montre que T_h est plus faible que T_c , même si la différence est seulement de 25 mK. Cet écart contraste avec le Vycor, où l'écart est de 500 mK. Dans une analyse de point critique confiné, la fermeture intervient quand l'épaisseur de l'interface est de l'ordre de grandeur de la taille des cavités. Ceci peut expliquer la différence entre le Vycor et le B102 où les cavités sont beaucoup plus grandes.

Pour tester cette analyse, nous pouvons comparer l'épaisseur de l'interface de l'hélium pur L à T_h à la taille typique des cavités ($\approx \xi \approx 10$ nm). L peut être déduite de la longueur de corrélation du fluide ξ grâce à la relation $L = 3.64\xi$, proposée par Bonn *et al.* [57]. Pour évaluer ξ , on utilise son comportement en loi de puissance près de T_c :

$$\xi = \xi_0 t^{-0.63}$$

où t est la température réduite ($t = (T_c - T)/T_c$). Une valeur pour le pré-facteur, $\xi_0 = 1.8 \pm 0.3$ Å, est donnée par Roe *et al.* [58].

À 25 mK sous le point critique, l'épaisseur de l'interface L est de 20 nm, ce qui est de l'ordre de la taille estimée des cavités .

5.5.3 Effets cinétiques et mesures optiques à l'adsorption

Une question naturelle à propos des effets cinétiques est de savoir s'ils impliquent ou non une réorganisation locale de la matière. Deux processus sont envisageables :

- un déplacement de la frontière entre la phase blanche et le liquide ;
- une réorganisation locale de la matière à l'intérieur de la phase blanche.

L'étude du signal optique pendant les relaxations peut nous donner des réponses sur les deux processus. Le premier sera directement visible en regardant, par exemple, la largeur de la phase blanche. Tandis que le deuxième aura un effet sur l'intensité diffusée par la phase blanche.

5.5.3.1 Évolution de la forme de la phase blanche

Il est possible d'observer simultanément l'intensité et la largeur de la phase blanche en traçant le profil d'intensité diffusée le long de la nappe (parallèlement au sens de propagation). La figure 5.46 montre ce qui se passe pour quatre valeurs de fraction condensée différentes à 4.9 K. La fraction la plus faible correspond au début du redressement de l'isotherme statique ($\phi = 0.78$).

On n'observe aucune évolution, tant dans la forme que dans l'intensité absolue, pour les deux plus basses fractions (0.78 et 0.83) et ce tout au long de l'heure que dure la relaxation. Une évolution est par contre visible à 0.93, avec une baisse sensible de l'intensité (-25%) après une heure et une stabilisation dans l'heure suivante. Par contre il ne semble pas que la largeur de la phase blanche change. La dernière relaxation présente le plus fort changement puisque la phase blanche disparaît com-

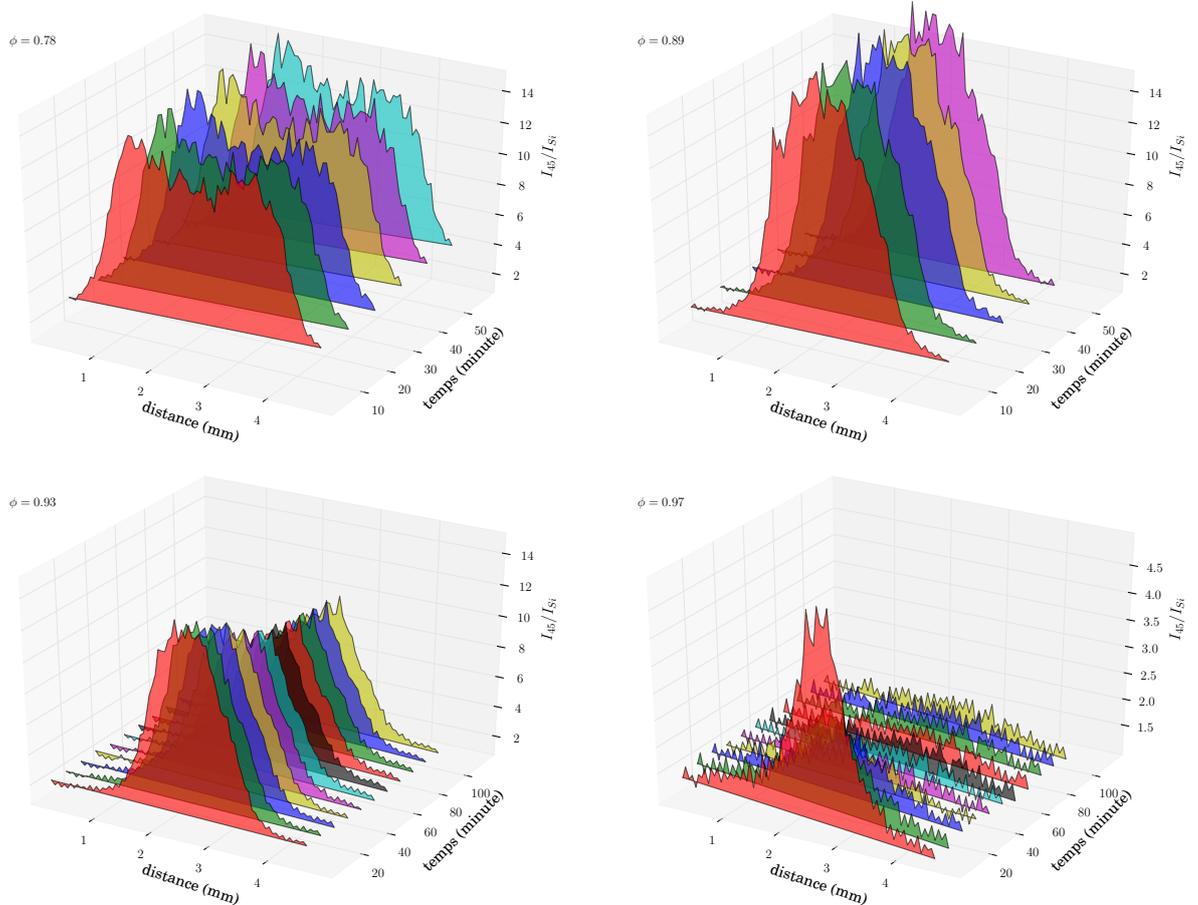


FIGURE 5.46 – **Changement de forme de la phase blanche.** Évolution du profil à 45° de la phase blanche au cours des relaxations pour les fractions condensées 0.78, 0.89, 0.95 et 0.98 à 4.9 K. L'abscisse 0 mm correspond à la face d'entrée de la nappe. Les profils sont espacés de 10 minutes, les relaxations à 0.78 et 0.89 durent une heure, les suivantes deux heures.

plètement au cours de la relaxation (après 50 minutes). Là aussi, l'évolution se fait par une diminution de l'intensité et non par un rétrécissement de la phase blanche.

Ceci suggère que la taille de la phase blanche n'évolue pas au cours des relaxations. Les variations de pression ne correspondent donc pas à un déplacement de l'interface entre la phase blanche et le liquide.

5.5.3.2 Évolution de l'intensité diffusée

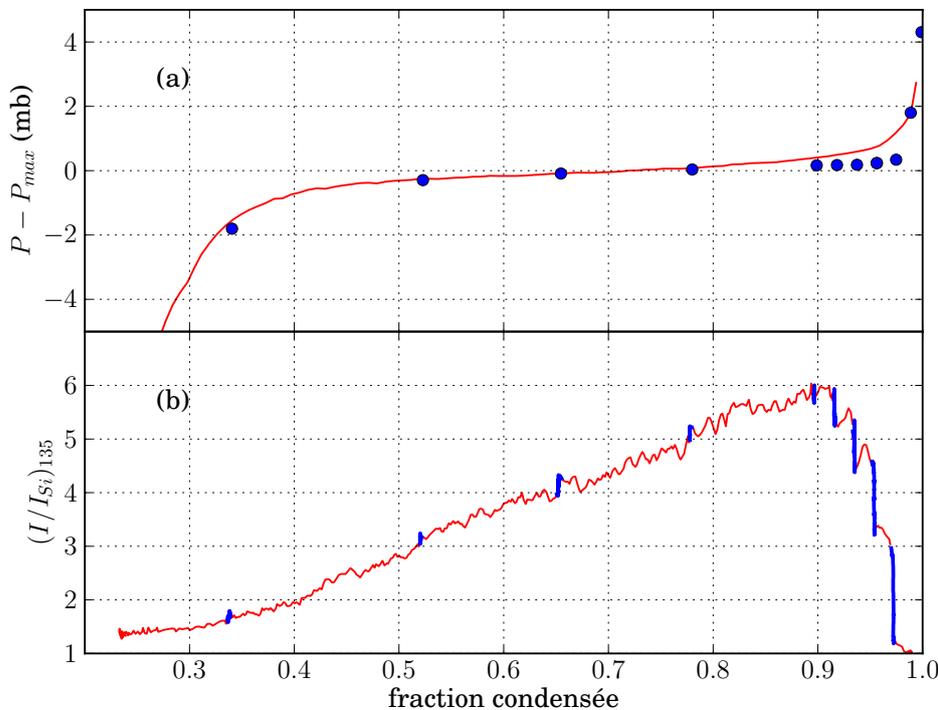


FIGURE 5.47 – **Relaxation du signal optique durant l'adsorption à 4.9 K.** (a) Isotherme d'adsorption avec les points statiques à 4.9 K. (b) Intensité diffusée à 135° au centre de la nappe. Seuls les derniers points statiques présentent une évolution du signal optique sortant du bruit. Ce sont aussi les points qui s'écartent de l'isotherme.

Il est possible d'observer plus finement l'évolution de l'intensité diffusée en observant directement le signal optique, sans recourir aux profils. C'est ce qui est fait sur la figure 5.47 où sont représentées d'une part l'isotherme (en $P - P_{max}$) avec

les points statiques (a) et d'autre part l'intensité diffusée par une zone centrale de l'échantillon (de cinq pixels de côté) en fonction de la fraction (b).

On remarque une variation du signal optique, pendant les arrêts, à partir d'une fraction de 0.91. Les variations sont d'autant plus grandes que l'isotherme se rapproche de la fin du palier. Ces observations prouvent que les relaxations sont corrélées à une réorganisation de la matière à l'échelle microscopique, ce qui peut être attribué du système à travers le paysage énergétique.

Cependant, le fait que les relaxations interviennent très près de la fin du palier de pression nous empêche de conclure sur le mécanisme leur donnant naissance. Les gradients thermiques dus à l'apport de chaleur par condensation peuvent être la cause de telles relaxations. Ils sont, en effet, plus importants durant la phase finale de l'adsorption où tout l'hélium condense au centre de l'aérogel, dans une zone réduite. Comme le débit d'injection est constant, la puissance par unité de volume augmente et le gradient aussi. Or il est tout à fait envisageable que la thermalisation du centre de l'aérogel conduise à la condensation partielle ou totale de l'hélium, donc à la modification de la phase blanche.

5.5.4 Bilan

Une étude plus poussée des effets cinétiques est donc nécessaire pour conclure sur leur origine. Nous n'avons pas à l'heure actuelle de preuve indiscutable que nos observations indiquent un processus d'activation thermique. Les temps caractéristiques évoluent peu, contrairement au cas du Vycor. De plus, l'étude optique ne met pas en évidence un déplacement de la surface de la phase blanche durant les relaxations, mais montre une réorganisation locale de la matière qui peut être interprétée comme une évolution du système dans le paysage énergétique, ou comme une relaxation de gradients thermiques.

Ce constat rejoint celui de l'étude de l'adsorption sur la nécessité de déterminer les effets des gradients thermiques. Cette question est au centre de nombreuses interrogations dans l'échantillon B102.

Il reste qu'il est nécessaire de tenir compte des effets cinétiques pour déterminer la température de fermeture de l'hystérésis, que nous avons déterminée être $5.17\text{K} \pm 10 \text{ mK}$.

Conclusion

Deux aspects de la transition de phase liquide-gaz dans les matériaux poreux ont été abordés durant cette thèse. Dans l'un, le désordre est le paramètre pertinent pour expliquer les déviations par rapport au fluide pur, dans l'autre, c'est le confinement. Pour le premier point, nous avons étudié trois aérogels différents, B35, B55 et B102 de porosité respective 98.5, 97.5 et 95%. Le deuxième point a été abordé dans le Vycor.

Nous avons réalisé une étude de la forme des isothermes d'adsorption. La grande précision sur les mesures de pression et de fraction condensée nous a permis, dans deux échantillons de porosités différentes (B35 et B102) de mettre en évidence la transition induite par le désordre prédite par Kierlik *et al.*. Conformément au modèle, l'aérogel le plus léger présente une température de transition plus élevée. Les mesures optiques réalisées dans l'échantillon le plus dense montrent l'existence d'une transition brutale et localisée, au sein de l'échantillon, entre une phase partiellement remplie et la phase liquide. Nous attribuons cette transition à la macro-avalanche. À des températures plus hautes que la température de la transition induite par le désordre, nous observons également une transition semblable mais moins brutale. Nous interprétons ce résultat comme une signature des hétérogénéités du matériau ou de l'existence de gradients thermiques. Nous pensons que ces facteurs extérieurs sont aussi à l'origine de la saturation de la pente du palier de pression dans cet échantillon. Nous avons également étudié la désorption. Alors que le modèle théorique prédit un processus de nucléation de vapeur en volume à haute température et un processus d'invasion percolation depuis les surfaces à plus basse température, l'étude optique suggère, dans le B55 et le B102, que la nucléation ait lieu à toutes les températures et qu'elle coexiste avec l'invasion depuis les surfaces à haute température. Le B35 ne présente, lui, que le processus d'invasion. Enfin nous avons mis à jour la présence d'effets cinétiques dans le cycle d'hystérésis, mais nous n'en connaissons pas, à l'heure actuelle, l'origine.

Parallèlement, nous avons étudié un verre poreux plus classique, le Vycor. L'objectif était de tester les modèles classiques de condensation capillaire dans un matériau mieux maîtrisé. Nous avons réalisé une série d'isothermes de haute qualité, avec, notamment, une étude précise de la fermeture de l'hystérésis. Pour comparer nos observations au modèle classique, nous avons développé un modèle numérique. Ceci

nous a permis de mettre en évidence le rôle important du potentiel attractif dans la forme générale des isothermes. Pour avoir un accord quantitatif entre isothermes expérimentales et calculées, nous avons dû modifier la tension de surface utilisée dans le modèle. Ceci suggère que cette dernière est affectée par le confinement et nous a amené à discuter de la nature du point de fermeture en terme de point critique confiné, où la tension de surface s'annule. Néanmoins, le rôle joué par des effets cinétiques dans la fermeture, nous a poussé à nous interroger sur l'action de la cavitation. Même si nous n'avons, pour l'heure, de conclusion définitive sur le mécanisme dominant, l'existence d'effets cinétiques est une observation extrêmement instructive. Les mesures à la désorption montrent l'existence de relaxations thermiquement activées, ce qui exclut que la désorption soit la branche à l'équilibre, comme proposé par le modèle de Saam et Cole. Enfin, nous avons pu mesurer optiquement la présence de corrélations à longue portée dans le fluide lors de la désorption, sans pour autant mettre en évidence un lien avec un processus de percolation.

Pour la suite de ces travaux, il nous semble pertinent de continuer dans ces deux voies, désordre et confinement. D'une part, l'étape suivante dans la vérification expérimentale du modèle TID serait l'établissement d'un diagramme de phase porosité-température. Pour cela, il est nécessaire de synthétiser des aérogels de porosité différente, mais de microstructure similaire. Ceci passe par une amélioration de l'homogénéité des échantillons. Une alternative serait la mise au point d'une technique optique permettant de mesurer la fraction condensée locale, mais nous n'avons pas encore de solution à proposer. D'autre part, l'étude sur les échantillons ordonnés doit être poursuivie, avec des matériaux encore mieux caractérisés que le Vycor, comme les MCM-41. Même si ces matériaux, se trouvant sous forme de poudre, ne pourraient faire l'objet d'une étude optique, la précision de nos mesures donnerait des isothermes de grande qualité. Il serait alors envisageable de mener une étude systématique sur l'effet de la taille des pores, de l'interconnectivité et de la distribution de tailles. Ceci nécessitera une adaptation de notre dispositif de contrôle de la quantité adsorbée permettant d'atteindre les très basses pressions. Enfin, il semble intéressant de développer l'outil optique vers la diffusion aux petits angles, notamment pour l'étude de la percolation dans le Vycor ou de la nature des centres de nucléation dans les aérogels.

Bibliographie

- [1] R.D McCarty and V.D Arp. A new wide range equation of state for helium. *Advances in cryogenic engineering*, 35 :1465–1475, 1990.
- [2] S. Ma. *Modern theory of critical phenomena*. Westview Press, 2000.
- [3] M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, and C.H. Ko. Determination of pore size and pore wall structure of MCM-41 by using nitrogen adsorption, transmission electron microscopy, and X-ray diffraction. *J. Phys. Chem. B*, 104(2) :292–301, 2000.
- [4] Millipore (<http://www.millipore.com>).
- [5] P. Levitz. Off-lattice reconstruction of porous media : critical evaluation, geometrical confinement and molecular transport. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77 :71 – 106, 1998.
- [6] Tobias Herman. *Liquid-vapor critical behavior in silica aerogel*. PhD thesis, Alberta University, Edmonton, Canada, 2005.
- [7] René Vacher, Thierry Woignier, Jacques Pelous, and Eric Courtens. Structure and self-similarity of silica aerogels. *Phys. Rev. B*, 37(11) :6500–6503, Apr 1988.
- [8] JM Van Bemmelen. Die Absorption. Das Wasser in den Kolloiden, besonders in dem Gel der Kieselsaure. *Zeitschrift fur anorganische Chemie*, 13(1), 1897.
- [9] Victor.P Soprunyuk, Dirk Wallacher, Patrick Huber, Klaus Knorr, and Andriy.V Kityk. Freezing and melting of ar in mesopores studied by optical transmission. *Phys. Rev. B*, 67, January 2003.
- [10] W. F. Saam and Milton W. Cole. Excitations and thermodynamics for liquid-helium films. *Phys. Rev. B*, 11(3) :1086–1105, Feb 1975.
- [11] P.C Ball and R.Evans. Temperature dependence of gas adsorption on a mesoporous solid : Capillary criticality and hysteresis. *Langmuir*, 5 :714–723, 1989.
- [12] 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.
- [13] K Morishige and N Tateishi. Adsorption hysteresis in ink-bottle pore. *Journal of Chemical Physics*, 119(4) :2301–2306, JUL 22 2003.

- [14] 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, Sep 1995.
- [15] C.G.V. Burgess, D.H. Everett, and S. Nuttall. Adsorption hysteresis in porous materials. *Pure Appl. Chem*, 61(11), 1989.
- [16] K Morishige, H Fujii, M Uga, and D Kinukawa. Capillary critical point of argon, nitrogen, oxygen, ethylene, and carbon dioxide in MCM-41. *LANGMUIR*, 13(13) :3494–3498, JUN 25 1997.
- [17] William. D. Machin. Properties of three capillary fluids in critical region. *Langmuir*, 15 :169–173, November 1999.
- [18] F. Celestini. Capillary condensation within nanopores of various geometries. *Physics Letters A*, 228(1-2) :84–90, 1997.
- [19] M. Blander and J.L. Katz. Bubble nucleation in liquids. *AIChE Journal*, 21(5), 1975.
- [20] J.C. Fisher. The fracture of liquids. *Journal of Applied Physics*, 19 :1062, 1948.
- [21] P.G de Gennes and F Brochard. Phase transitions of binary mixtures in random media. *J.Physiques-Lettres*, 44 :L785, September 1983.
- [22] P.G de Gennes. Liquid-liquid demixing inside a rigid network. qualitative features. *The journal of Physical Chemistry*, 88(26) :6469, 1984.
- [23] François Detcheverry. *Condensation capillaire et transition hors d'équilibre dans les milieux poreux désordonnés : l'exemple des aérogels de silice*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2005.
- [24] James P. Sethna, Karin Dahmen, Sivan Kartha, James A. Krumhansl, Bruce W. Roberts, and Joel D. Shore. Hysteresis and hierarchies : Dynamics of disorder-driven first-order phase transformations. *Phys. Rev. Lett.*, 70(21) :3347–3350, May 1993.
- [25] Belita Koiller and Mark O. Robbins. Morphology transitions in three-dimensional domain growth with gaussian random fields. *Phys. Rev. B*, 62(9) :5771–5778, Sep 2000.
- [26] H.J. Woo, L. Sarkisov, and PA Monson. Mean-field theory of fluid adsorption in a porous glass. *Langmuir*, 17(24) :7472–7475, 2001.
- [27] Anwar Hasmy, Eric Anglaret, Marie Foret, Jacques Pelous, and Rémi Jullien. Small-angle neutron-scattering investigation of long-range correlations in silica aerogels : Simulations and experiments. *Phys. Rev. B*, 50(9) :6006–6016, Sep 1994.
- [28] 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.

- [29] G. Reichenauer and G. W. Scherer. Nitrogen sorption in aerogels. *J. Non-Cryst. Solids*, 285 :167–174, 2001.
- [30] T. Herman, J. Day, and J. Beamish. Deformation of silica aerogel during fluid adsorption. *Phys. Rev. B*, 73(0) :094127, 2006.
- [31] Apollo P. Y. Wong and M. H. W. Chan. Liquid-vapor critical point of ^4He in aerogel. *Phys. Rev. Lett.*, 65(20) :2567–2570, Nov 1990.
- [32] D. J. Tulimieri, J. Yoon, and M. H. W. Chan. Ordering of helium mixtures in porous gold. *Phys. Rev. Lett.*, 82(1) :121–124, Jan 1999.
- [33] 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.
- [34] Thierry Lambert. *Étude optique de la transition liquide-gaz de l'hélium confiné dans les aérogels de silice*. PhD thesis, Univesité Joseph Fourier, Grenoble, 2004.
- [35] James Butterworth. *Thermométrie et régulation de température à 10^{-9} K près vers 2 Kelvin*. PhD thesis, Univesité Joseph Fourier, Grenoble, 1997.
- [36] Claude Gabay. *Transitions de phases de l'hélium dans les aérogels de silice*. PhD thesis, Univesité Joseph Fourier, Grenoble, 2001.
- [37] Benjamin Cross, Laurent Puech, and P. E Wolf. A temperature-controlled device for volumetric measurements of helium adsorption in porous media. *J. Low Temp. Phys.*, 148(0) :903, 2007.
- [38] HC Van de Hulst. *Light Scattering by Small Particles*. Dover New York, 1981.
- [39] D. F. Brewer and D. C. Champeney. Sorption of helium and nitrogen on Vycor porous glass. *Proceedings of the Physical Society*, 79(4) :855–868, 1962.
- [40] Programme Stardust de la NASA. <http://stardust.jpl.nasa.gov/home/index.html>.
- [41] Calas Sylvie. *Surface et porosité dans les aérogels de silice : Etude structurale et texturale*. PhD thesis, Univesité de Montpellier, 1997.
- [42] Neimark A. V. *Characterization of porous solids II*. Elsevier, 1991.
- [43] K. Morishige. Hysteresis critical point of nitrogen in porous glass : Occurrence of sample spanning transition in capillary condensation. *Langmuir*, 25(11) :6221–6226, March 2009.
- [44] V. ARP and R. MCCARTY. Thermophysical properties of Helium-4 from 0. 8 to 1500 K with pressures to 2000 MPa. 1989.
- [45] Lev. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, and M. Sliwinska-Bartkowiak. Phase separation in confined systems. *Rep. Prog. Phys.*, 62 :1573–1659, 1999.
- [46] E. S. Sabisky and C. H. Anderson. Onset for superfluid flow in ^4He films on a variety of substrates. *Phys. Rev. Lett.*, 30(22) :1122–1125, May 1973.

-
- [47] Kunimitsu Morishige. Adsorption hysteresis in ordered mesoporous silicas. *Adsorption*, 14(2-3) :157–163, JUN 2008.
- [48] F. Bonnet, T. Lambert, B. Cross, L. Guyon, F. Despetis, L. Puech, and P. E. Wolf. Evidence for a disorder-driven phase transition in the condensation of ^4He in aerogels. *EPL (Europhysics Letters)*, 82(5) :56003 (6pp), 2008.
- [49] E. Kierlik, J. Puibasset, and G. Tarjus. Effect of the reservoir size on gas adsorption in inhomogeneous porous media. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(15) :155102, 2009.
- [50] F. Detcheverry, E. Kierlik, M. L. Rosinberg, and G. Tarjus. Helium condensation in aerogel : Avalanches and disorder-induced phase transition. *Phys. Rev. E*, 72(5) :051506, 2005.
- [51] 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, Dec 2003.
- [52] T. Lambert, C. Gabay, L. Puech, and P. E. Wolf. Optical study of ^4He condensation in a silica aerogel. *J. Low Temp. Phys.*, 134 :293, 2004.
- [53] F Detcheverry, E Kierlik, M.L. Rosinberg, and G. Tarjus. Mechanisms for gas adsorption and desorption in silice aerogels : The effect of temperature. *Langmuir*, 20 :8006, 2004.
- [54] E Kierlik, M.L 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.
- [55] PE Wolf, F. Bonnet, L. Guyon, T. Lambert, S. Perraud, L. Puech, B. Rousset, and P. Thibault. Probing helium interfaces with light scattering : from fluid mechanics to statistical physics. *The European Physical Journal E*, 28(2) :183–198, 2009.
- [56] L. Landau and E. Lifchitz. Cours de physique theorique tome V : Physique Statistique. *Moscou : MIR*, 1967.
- [57] D. Bonn and GH Wegdam. Capillary waves and ellipsometry experiments. *J. Phys. I France*, 2 :1755–1764, 1992.
- [58] D.B. Roe and H. Meyer. Ultrasonic dispersion and attenuation near the liquid-gas critical point of ^3He . *Journal of Low Temperature Physics*, 30(1) :91–115, 1978.
- [59] AM de Goer, R. Calemczuk, B. Salce, J. Bon, E. Bonjour, and R. Maynard. Low-temperature energy excitations and thermal properties of silica aerogels. *Physical Review B*, 40(12) :8327–8335, 1989.

Annexe A

Effet thermique

Il a été fait mention dans l'étude sur le Vycor et celle sur les aérogels que les isothermes sont affectées par le débit d'injection de l'hélium. Ceci se traduit par un décalage en pression de l'isotherme. Nous attribuons cet effet aux gradients thermiques internes à la cellule.

A.1 Puissance apportée au système

Les gradients thermiques résultent simplement du fait que la condensation ou l'évaporation apportent une puissance en volume dans l'échantillon et que celui-ci est refroidi par ses surfaces. Il s'agit d'un problème de conduction thermique stationnaire, en apparence, simple.

On s'attend à ce que la puissance fournie au système¹ s'écrive :

$$\mathcal{P} = \dot{n} L \tag{A.1}$$

où L est la chaleur latente qui dépend de la température et \dot{n} le débit d'hélium. Cette expression suppose que tout l'hélium injecté condense, ce qui est vrai si on néglige la compressibilité du gaz, mais aussi que la densité du gaz est négligeable devant celle du liquide².

1. On néglige l'apport radiatif dû aux infrarouges et l'énergie libérée dans le potentiel attractif. Cette deuxième hypothèse est discutable dans le cas du Vycor où les pores sont petits, mais raisonnable pour les aérogels.

2. Dans l'hypothèse du gaz incompressible, la quantité de liquide condensée n entre les instants t et $t + dt$ occupe un volume dn/ρ_l . Auparavant ce liquide était occupé par une quantité de gaz, qui a condensé, de $dn \cdot \rho_g/\rho_l$. La quantité totale d'hélium condensée n'est donc pas rigoureusement égale à celle injectée dn_{inj} , mais la relation qui les lie s'écrit $dn = dn_{inj} \cdot \rho_l/(\rho_l - \rho_g)$. La puissance libérée s'écrit donc :

$$\mathcal{P} = L \dot{n} = L \dot{n}_{inj} \frac{\rho_l}{\rho_l - \rho_g}$$

Nous pouvons vérifier expérimentalement l'équation A.1 en regardant la dépendance de la puissance de régulation de la cellule en fonction du débit d'injection et de la température. Pour le faire, nous mesurons la variation de puissance lorsque l'injection est coupée pour réaliser un point statique. Elle est constante dans l'hystérésis, mais varie dans la partie basse de l'isotherme (régime de film) du fait de l'adsorption. Le résultat est reporté sur la figure A.1-a, la puissance libérée est en accord avec le modèle.

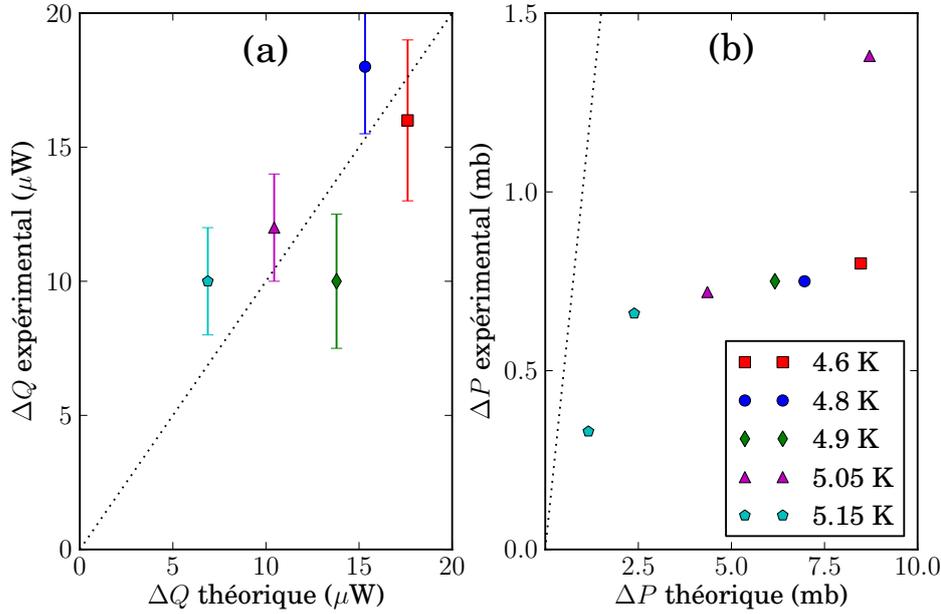


FIGURE A.1 – (a) Comparaison des variations de puissance théoriques, calculées à partir de l'équation A.1 avec un débit de $0.33 \text{ ccTPN} \cdot \text{min}^{-1}$, aux variations de puissance mesurées expérimentalement lorsque le débit est coupé. (b) Comparaison des décalages de pression théoriques, calculées à partir du gradient thermique de l'équation A.3, et les relaxations mesurées expérimentalement. Les courbes en pointillés représentent la droite de pente 1.

A.2 Estimation du gradient thermique

Cette puissance déposée doit être évacuée pour que l'échantillon reste à température constante. Ceci est fait par les surfaces. Plusieurs cas de figures se posent

Notre seconde hypothèse consiste donc à considérer que $n = n_{inj}$, ce qui est vrai quand $\rho_g \ll \rho_l$. Cette hypothèse est vraie à basse température, mais devient fautive à l'approche du point critique.

alors :

- Soit l'élément limitant de la conduction est l'aérogel, auquel cas le gradient sera à l'intérieur de l'aérogel ;
- Soit l'élément limitant est la zone de contact entre l'aérogel et la cellule, le gradient est alors dans cette zone.

Pour connaître lequel de ces scénarios est le plus probable, nous avons comparé les conductivités thermiques des différents candidats à la conduction : l'aérogel, le liquide et le gaz. Elles sont reportées dans le tableau A.1.

| | |
|------------|----|
| Aérogel | 1 |
| He liquide | 18 |
| He gaz | 10 |

TABLEAU A.1 – Conductivité thermique en $\mu\text{W}/\text{m}/\text{K}$. Valeur pour l'aérogel à 4 K donnée par de Goer *et al.* [59], valeurs pour l'hélium à 4.5 K données par Arp *et al.* [44].

La conduction sera vraisemblablement assurée par l'hélium, qu'il soit gazeux ou liquide. Ceci semble écarter la possibilité que le gradient soit entre l'échantillon et les surfaces de la cellule puisque ce volume contient de l'hélium gazeux et que les distances à parcourir sont très faibles, la cellule étant ajustée. Dès lors on peut s'attendre à ce que le gradient soit au sein de l'échantillon.

L'équation de la chaleur nous permet d'exprimer ce gradient. En supposant que la conduction se fait exclusivement selon l'axe du cylindre, et non radialement, et que la chaleur est libérée de manière homogène dans l'échantillon, la température à une distance x du bord de l'échantillon d'épaisseur $2e$ vaut :

$$\Delta T = \frac{L\dot{n}}{4\lambda S e}(e^2 - x^2) \quad (\text{A.2})$$

où S est la surface et λ la conductivité thermique de l'hélium (gazeux ou liquide). La différence de température est maximale au centre et vaut :

$$\Delta T_{max} = \frac{L\dot{n}e}{4\lambda S} \quad (\text{A.3})$$

À partir de ce gradient de température, nous pouvons estimer la variation de pression maximal induit. Celle-ci résulte de la variation de la pression de vapeur saturante, qui dépend de la température³. La comparaison du décalage de pression théorique⁴ et de l'amplitude des relaxations de pression observées lors des points

3. Nous avons vérifié expérimentalement que les variations de température produisent des variations de pression égales aux variations P_{sat} , quelque soit la position dans l'hystérésis.

4. Le décalage est calculé avec la conductivité du gaz.

statiques est montrée sur la figure A.1-b. Les mesures sont un ordre de grandeur plus petites que les valeurs calculées. Il est difficile d'expliquer pourquoi un tel écart existe.

A.3 Discussion

Un tel scénario est pourtant séduisant car il permettrait d'expliquer les relaxations dépendantes de la position dans le cycle pour les isothermes chaudes du B102. En effet, il est clair que la condensation n'est pas homogène dans cet échantillon et que le volume où elle a lieu (la phase blanche) se réduit et s'éloigne des surfaces froides. Ceci conduit à une augmentation du gradient thermique donc à un décalage plus important de la pression pour les hautes fractions.

Cependant, cette interprétation se heurte à deux problèmes. Premièrement, l'amplitude des relaxations n'augmente pas pour les basses températures (4.6 et 4.8 K), alors que l'évolution de la phase blanche est la même. Deuxièmement, les amplitudes expérimentales sont beaucoup trop petites pour correspondre au modèle.

Or l'évaluation de la puissance est juste, comme le montre la figure A.1-a. Ceci nous amène à nous interroger sur l'existence d'un *canal parallèle* pour la conduction de la chaleur, celui-ci devant conduire la chaleur près de dix fois mieux que l'hélium gazeux. Nous n'avons pas encore trouvé de candidat.

Annexe B

Étude optique de l'échantillon B35

Nous détaillons ici les résultats optiques que nous avons obtenus dans l'échantillon très léger B35 (porosité de 98.5 %). Nous avons évoqué le comportement de cet aérogel dans le chapitre 5 en comparaison avec le B102.

B.1 Étude morphologique : Comparaison entre adsorption et désorption

L'étude morphologique dans le B35 montre un comportement très différent de celui du B102, tant en ce qui concerne l'évolution en température que pour la différence entre adsorption et désorption.

B.1.1 Adsorption

Le déroulement de l'adsorption est similaire pour les trois températures, 4.7, 4.9 et 5.1 K, comme le montre la figure B.1. À basse fraction, l'intensité diffusée augmente uniformément dans toute la zone éclairée, puis du liquide apparaît et envahit progressivement tout l'échantillon. La forme de l'interface entre la phase hétérogène (*phase blanche*) et le liquide évolue peu avec la température. Seule la fraction condensée à l'apparition du liquide varie (~ 0.3 à 4.7 K et ~ 0.5 à 5.1 K).

À la différence du B102, on n'observe pas la disparition de la transition entre les deux phases à haute température. Ceci est compatible avec une température de transition dans le modèle TID élevée et avec la valeur de 5.1 K déduite de l'analyse des isothermes. L'existence d'une transition brutale entre la phase blanche et le liquide confirme les observations faites dans le B102. Ici la forme n'est pas celle d'une bulle, mais semble plutôt suivre un facteur extérieur, qui pourrait être le gradient de la densité dans l'échantillon.

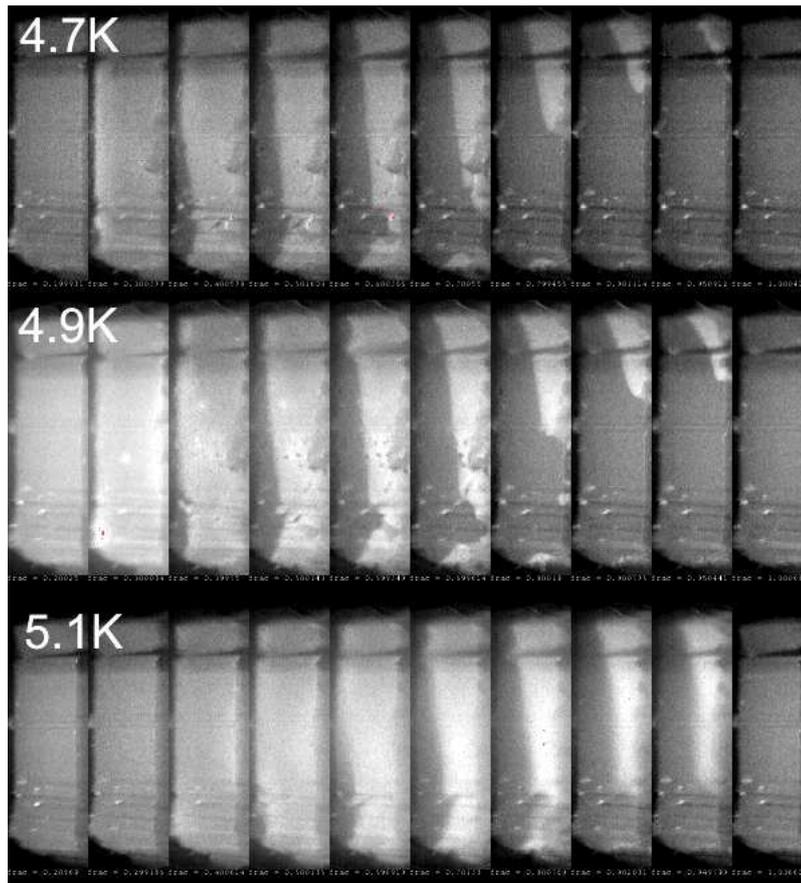


FIGURE B.1 – *Déroulement de l'adsorption dans le B35 pour les températures de 4.7, 4.9 et 5.1 K. Les images, de gauche à droite, ont été prises pour des fractions condensées de 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 0.95 et 1. On observe peu d'évolution avec la température.*

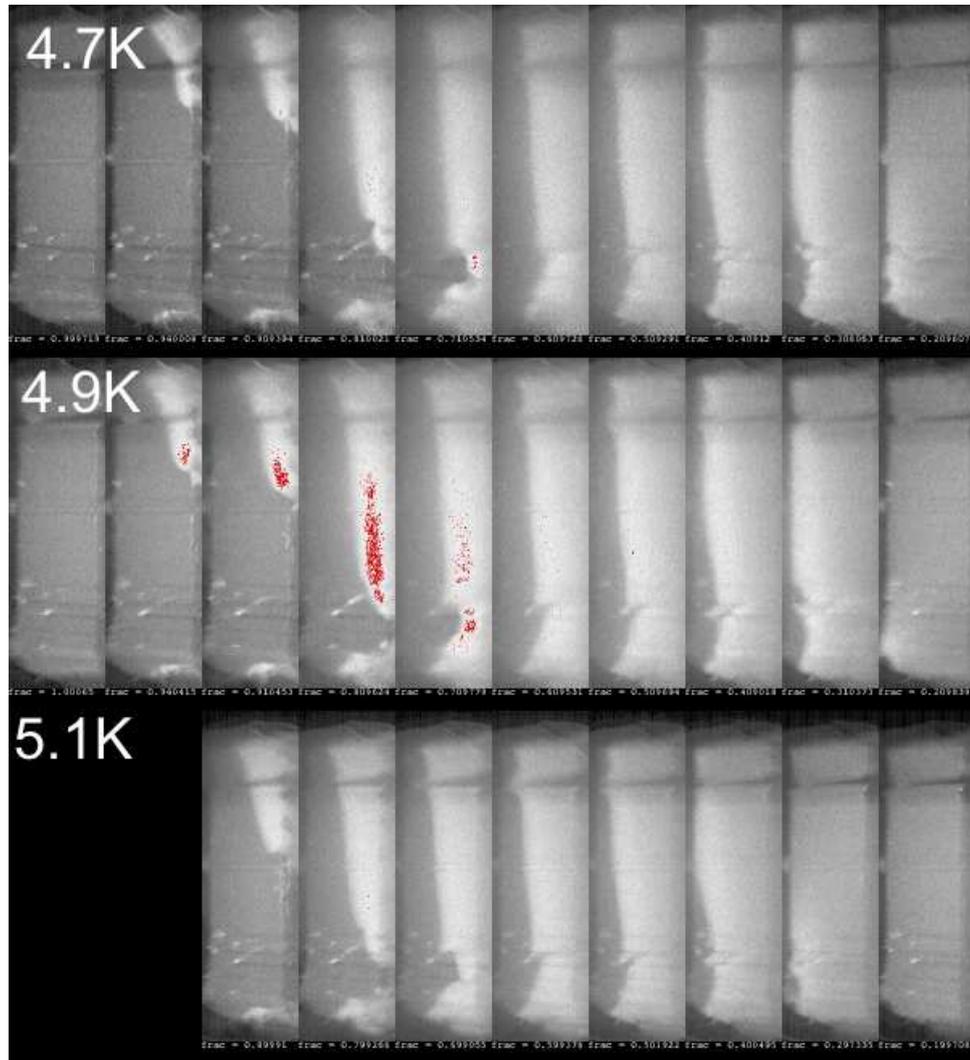


FIGURE B.2 – *Déroulement de la désorption dans le B35 pour les températures de 4.7, 4.9 et 5.1 K. Les images, de gauche à droite, ont été prises pour des fractions condensées de 1, 0.95, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.4, 0.3 et 0.2. On observe une forte ressemblance avec l'adsorption.*

Nous n'avons pas tenté d'associer la coexistence entre les deux phases au palier de pression car les effets d'hétérogénéités du matériau sont ici importants¹, ce qui rend délicat la détermination de la fraction à l'apparition de la phase blanche. De plus, comme les isothermes d'adsorption du B35 sont très raides (*cf.* chapitre ??), La détermination de la fraction est très sensible aux gradients.

B.1.2 Désorption

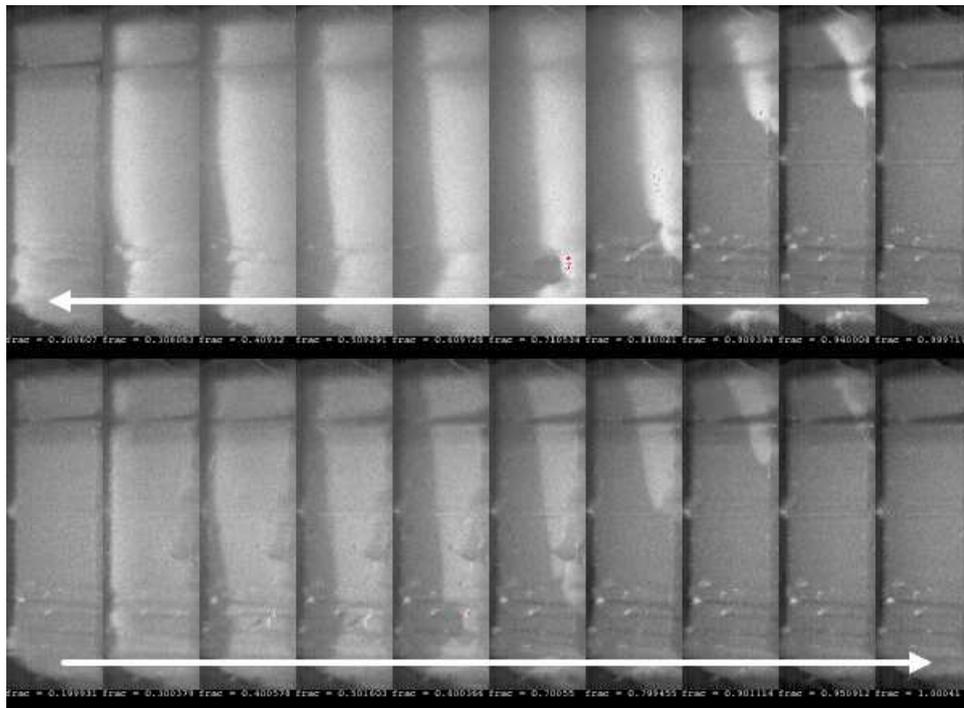


FIGURE B.3 – **Comparaison de la désorption et de l'adsorption à 4.7 K.** Le déroulement de la désorption (en haut) est similaire à celui de l'adsorption (en bas). La différence d'intensité diffusée traduit une différence dans la distribution microscopique de la matière dans la phase hétérogène. Mais la forme inchangée de l'interface entre les deux phases suggère fortement que son évolution est fixée par un paramètre extérieur, probablement les hétérogénéités de densité de l'aérogel.

De la même manière, la désorption dans le B35 est peu affectée par la température. Les trois températures représentées sur la figure B.2 montrent un comportement très similaire. Notamment, on n'observe pas les *flocons* du B102, que nous attribuons à la nucléation. Ici, il semble que la désorption se déroule de la même

1. On les observe notamment grâce à la diffusion multiple, dont nous parlerons plus loin.

manière que l'adsorption, comme le montre la figure B.3. Ceci tend à indiquer que la distribution de liquide à l'échelle macroscopique est contrôlée par les hétérogénéités de l'échantillon, ou par un autre facteur extérieur. La différence d'intensité diffusée entre l'adsorption et la désorption montre, cependant, que la distribution microscopique du liquide est différente dans les deux cas.

B.1.3 Diffusion multiple

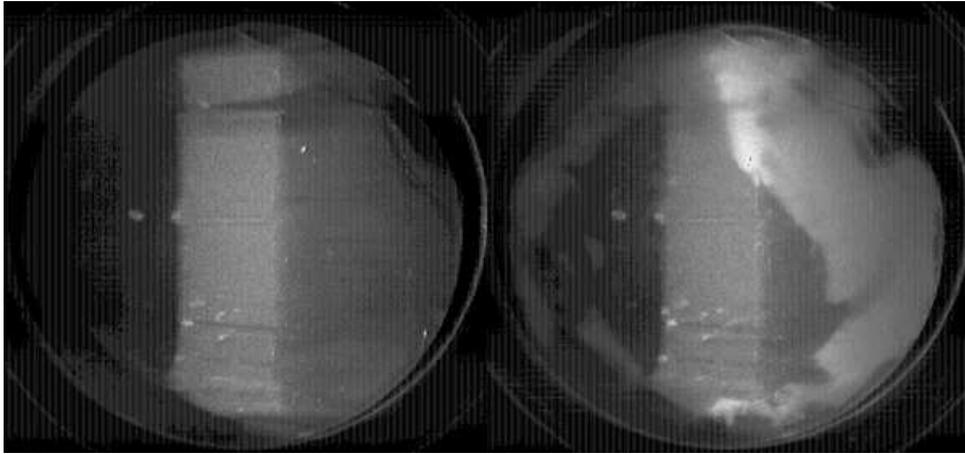


FIGURE B.4 – **Diffusion multiple**. Comparaison de deux images prises à 45° lors de la désorption à 4.7 K. L'image de gauche correspond à l'aérogel plein de liquide, tandis que l'image de droite correspond à l'apparition du gaz. Il apparaît clairement sur cette dernière des zones brillantes hors de la nappe.

La diffusion multiple devient visible dans cet aérogel, sans pour autant être gênante comme dans l'échantillon neutre N102 (*cf.* thèse de T. Lambert [34]). Comme le montre la figure B.4, des zones brillantes apparaissent en dehors de la nappe. Ceci nous permet de connaître les régions de l'échantillon où les processus d'adsorption et de désorption commencent et finissent. Par contre, le fait que la diffusion multiple soit plus importante que dans le B102 va accroître les problèmes d'atténuation. Ceci rend plus délicate l'étude quantitative.

B.2 Étude quantitative de l'adsorption

Nous avons voulu savoir si les conclusions obtenues dans le B102 sur l'analyse quantitative de l'intensité diffusée étaient valables dans le B35. Dans le B102, nous avons montré au chapitre 5 que l'intensité diffusée à 135 par la surface de la phase

blanche est constante tout au long de l'invasion par le liquide. Nous avons aussi déduit de la valeur, ainsi que du rapport d'anisotropie, que la taille des diffuseurs dans cette région est de l'ordre de 100 à 300 nm, ce qui excède largement la longueur de corrélation du gel.

B.2.1 Intensité à la surface de la phase blanche

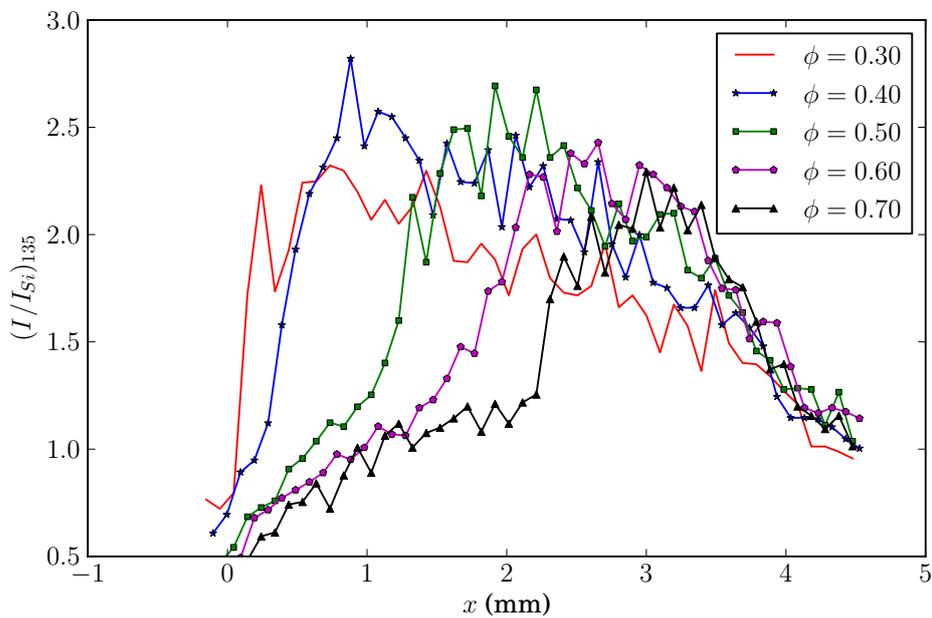


FIGURE B.5 – **Profil de l'intensité diffusée à l'adsorption à 135° à 4.7 K.** Profil d'intensité dans une région horizontale de 5 pixels au milieu de la nappe. Le maximum d'intensité se déplace vers le centre de l'échantillon et reste sensiblement le même. La légère baisse lorsque le maximum progresse vers le centre peut s'expliquer par l'augmentation du chemin optique, donc de l'atténuation.

Nous avons réalisé une série de profils d'intensité à 135° pour vérifier si la distribution de matière à la frontière entre phase blanche et liquide est constante lors de la condensation. Les profils obtenus à 4.7 K sont représentés sur la figure B.5. La valeur maximale est sensiblement la même pour les fractions comprises entre 0.4 et 0.8. Ceci est en accord avec les mesures faites dans le B102, mais des différences existent. On observe, notamment, une baisse systématique du maximum quand la zone de transition progresse à l'intérieur du matériau. Mais on peut, sûrement, l'expliquer par la plus grande atténuation intrinsèque du matériau (libre parcours moyen de

1.5 cm).

Les profils à 4.9 et 5.1 K montrent le même comportement, ce qui confirme, que comme pour le B102, l'avalanche se produit pour un remplissage constant dans tout l'échantillon.

La mesure de profil d'intensité lors de la désorption montre aussi que le signal à la surface de l'analogue de la phase blanche est constant, mais est plus élevé qu'à l'adsorption.

B.2.2 Évolution de l'intensité avec la température

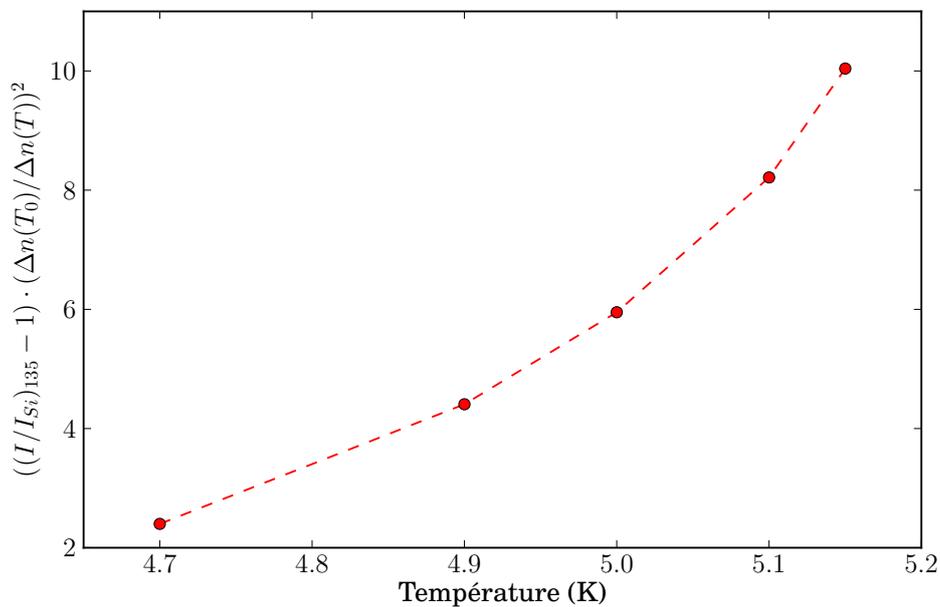


FIGURE B.6 – **Évolution avec la température de l'intensité diffusée à 135° par la surface de la phase blanche.** L'intensité augmente avec la température et la valeur maximale est observée à 5.15 K. Les valeurs sont extraites des mesures de profils et sont corrigées des variations de contraste ($T_0 = 4.2$ K).

Pour obtenir des informations quantitatives sur la distribution microscopique de l'hélium, nous pouvons étudier l'intensité absolue et l'anisotropie du signal optique. Ces deux mesures montrent, dans le cas du B102, un maximum pour une température proche de la température de la TID. Dans le cas du B35, cette température étant élevée (~ 5.1 K), nous nous attendons à observer un maximum proche de cette température.

L'évolution avec la température de l'intensité diffusée à 135° à la surface de la phase blanche est représentée sur la figure B.6. Elle augmente continûment avec la température, et présente une valeur maximale pour la température la plus chaude, 5.15 K. Ce résultat va dans le sens du B102. Cependant, on n'observe aucune baisse à haute température (entre 5.1 et 5.15 K). Il faudrait mener une étude plus complète entre 5.15 et 5.2 K pour vérifier si, comme on l'attend, le signal baisse plus vite que le contraste optique.

B.2.3 Évolution de l'anisotropie avec la température

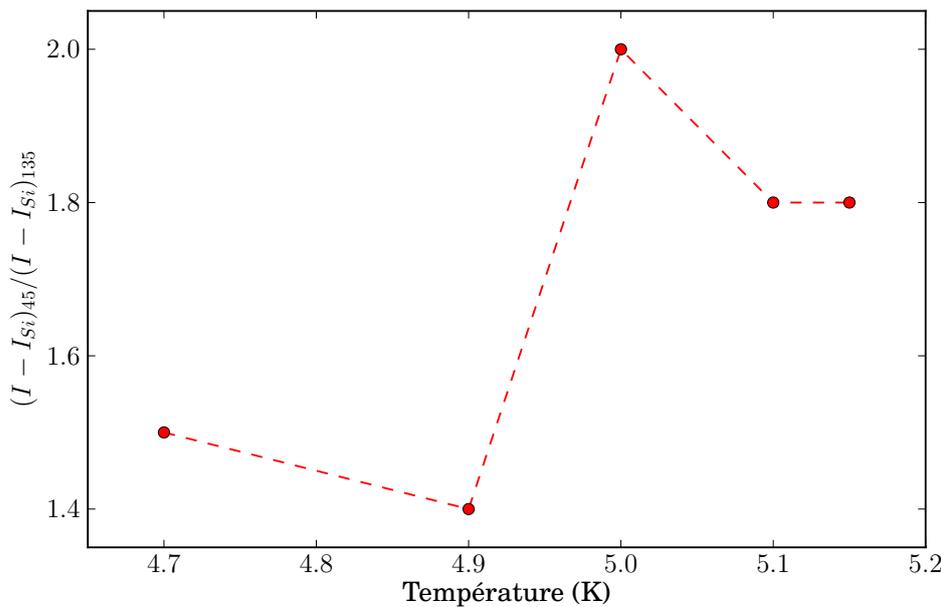


FIGURE B.7 – *Évolution avec la température du rapport d'anisotropie $45^\circ/135^\circ$ à la surface de la phase blanche. Le rapport d'anisotropie ne suit pas la même évolution que l'intensité diffusée à 135° , ce qui diffère du B102.*

L'anisotropie du signal optique ne montre pas une évolution aussi nette que l'intensité à 135° . Comme le montre la figure B.7, elle varie peu (entre 1.5 et 2) et présente un maximum à 5 K. Ceci diffère des observations faites dans le B102, où l'anisotropie a un comportement proche de l'intensité à 135° . Nous n'avons pour l'instant d'explication.

B.2.4 Taille des diffuseurs

L'étude de l'intensité et de l'anisotropie nous permet de déterminer une taille caractéristique pour les diffuseurs². Les données du B35 sont paradoxales par rapport au B102. Les mesures de l'intensité donnent une taille plus grande que le B102, puisque l'intensité normalisée à la silice est comparable et que le libre parcours moyen du matériau est plus faible, tandis que les mesures de l'anisotropie sont plus faibles dans le B35 que dans le B102, ce qui conduit à une conclusion inverse. Cette différence provient, peut-être, des approximations sur la géométrie (sphère) et l'indépendance des diffuseurs.

Cependant, les deux méthodes donnent des valeurs comparables, avec des diffuseurs de 200 nm de diamètre. Cette taille peut être comparé au rayon de courbure de 100 nm obtenu grâce à l'équation de Kelvin (*cf.* paragraphe 5.2.2 page 153). Le fait que les mesures optiques et thermodynamiques fassent apparaître la même longueur caractéristique est intrigant, d'autant plus qu'elle ne semble pas compatible avec aucune longueur caractéristique du gel. Pour le vérifier, nous souhaitons réaliser une caractérisation (SAXS et BET) sur cet échantillon.

2. Dans le cadre de la diffusion de Rayleigh(-Gans) par des sphères indépendantes (*cf.* paragraphe 2.4.3.1 page 74).