

T0186  
1968/DI

1968.2  
(043) D.I.

T H E S E S  
présentées à la  
F A C U L T E D E S S C I E N C E S  
D E L ' U N I V E R S I T E D E G R E N O B L E

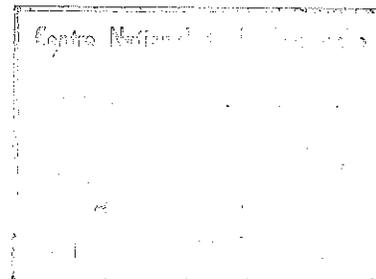
pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR INGENIEUR

par

Jean Pierre LAHCURTE

-:-



1ère thèse

SEPARATION DE PHASE DANS LES MELANGES LIQUIDES DILUES

D'  $^4\text{He}$  DANS L'  $^3\text{He}$

2ème thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 17 mai 1968 1968 devant la Commission d'Examen

M. B. DREYFUS           Président  
M. A. LACAZE            Examineurs  
M. E. GUYON

LISTE DES PROFESSEURS

DOYENS HONORAIRES : M. MORET  
M. WEIL

DOYEN : M. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES

M. NEEL L.	Chaire de Physique Expérimentale	CRAYA A.	Chaire d'Hydrodynamique
HEILMANN R.	Chaire de Chimie	BESSON J.	Chaire de Chimie
KRAYTCHENK J.	Chaire de Mécanique Rationnelle	BLAMBERT H.	Chaire de Mathématiques
CHABAUTY C.	Chaire de Calcul Différentiel et Intégral	MICHEL R.	Chaire de Minéralogie et Pétrographie
BENOIT J.	Chaire de Radioélectricité	BONNIER E.	Chaire d'Electrochimie et Electrometallurgie
CHEHE M.	Chaire de Chimie Papetière	DESSAUX G.	Chaire de Physiologie Animale
WEIL L.	Chaire de Thermodynamique	PILLET E.	Chaire de Physique Industrielle et Electrotech.
FELICI N.	Chaire d'Electrostatique	YOCOZ J.	Chaire de Physique Nucléaire Théorique
KUNTZMANN J.	Chaire de Mathématiques Appliquées	DEDELIAS J.	Chaire de Géologie Générale
BARBIER R.	Chaire de Géologie Appliquée	VAUQUOIS B.	Chaire de Calcul Electronique
SANTON L.	Chaire de Mécanique des Fluides	BARBIER J.C.	Chaire de Physique
OZENDA P.	Chaire de Botanique	GUYLE-BODIN M.	Chaire d'Electronique
FALLOT M.	Chaire de Physique Industrielle	ARNAUD P.	Chaire de Chimie M.P.C.
KOSZUL J.L.	Chaire de Mathématiques M.P.C.	SENGEL P.	Chaire de Zoologie
HOUSSA A.	Chaire de Chimie Nucléaire	GARHOUD F.	Chaire de Biosynthèse de la Cellulose
TRAYNARD P.	Chaire de Chimie Générale	GAGNAIRE D.	Chaire de Chimie Physique
SOUTIF M.	Chaire de Physique Générale	RASSAT A.	Chaire de Chimie Systématique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. GALVANI O.	Mathématiques	PAUTHENET R.	Electrotechnique
REULOS R.	Théorie des Champs	BARJON P.	Physique Nucléaire
AYANT Y.	Physique Approfondie	SILBER R.	Mécanique des Fluides
GALLISSOT	Mathématiques	DREYFUS B.	Thermodynamique
Mlle LUTZ E.	Mathématiques	KLEIN J.	Mathématiques
BOUCHEZ R.	Physique Nucléaire	VAILLANT F.	Zoologie et Hydrobiologie
LLIBOUTRY L.	Géophysique	BRISSONNEAU P.	Physique
GERBER R.	Mathématiques	Mme KOFLER L.	Botanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. GIDON P.	Géologie et Minéralogie	ANGLES-d'AURIAAC	Mécanique des Fluides	PERRIAUX J.	Géologie et Minéralogie
GIRAUD P.	Géologie	DUCROS P.	Minéralogie Cristallogra.	ROBERT A.	Chimie Papetière
PERRET R.	Servomécanisme	GLENAT R.	Chimie	BIAREZ J.P.	Mécanique Physique
Mme BARBIER M.J.	Electrochimie	LACAZE A.	Thermodynamique	BONNET G.	Electronique
Mme SOUTIF J.	Physique	BARRA J.	Mathématiques Appliquées	CAUQUIS G.	Chimie Générale
COHEN J.	Electrotechnique	COUMES A.	Electronique	BONNETIER L.	Chimie Minérale
DEPASSEL R.	Mécanique des Fluides	DEGRANGE C.	Zoologie	DEPOMMIER P.	Etude Nucléaire et Génie Atomique
GASTINEL A.	Mathématiques Appliquées	PEBAY PEROULA	Physique		

PROFESSEURS ASSOCIES

M. LAPP-ZINN	Botanique	PARTHE E.	Physique du Solide
AMAR H.	Physique du Solide	MURAKAMI-SHINGO	Mathématiques Pures

MAITRES DE CONFERENCES

M. DODU J.	Mécanique des Fluides	DES RE P.	Chimie S.C.P.N.	SOHM J.C.	Electrochimie
HACQUES G.	Calcul Numérique	LAJZEROWICZ J.	Physique M.P.C.	ZADWORYN F.	Electronique
LAUCIA R.	Physique Automatique	VALENTIN P.	Physique M.P.C.	DURAND F.	Chimie Physique
Mme KAHANE J.	Physique	BERTRANDIAS JP.	Mathématiques Appliquées T.M.P.	CARLIER G.	Biologie Végétale
POLOUJADOFF M.	Electrotechnique	LAURENT P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.	AUBERT G.	Physique M.P.C.
Mme DESPORTES C.	Chimie	CAUBET J.P.	Mathématiques Pures	DELPUECH J.J.	Chimie Organique
Mme BOUCHE L.	Mathématiques	PAYAN J.J.	Mathématiques	PFISTER J.C.	Physique C.P.E.M.
SARROT-REYNAUD	Géologie Propédeutique	Mme BERTRANDIAS F.	Mathématiques Pures M.P.C.	CHIBON P.	Biologie Animale
Mme BONNIER M.J.	Chimie	LONGQUEU J.P.	Physique	IDELMAN S.	Physiologie Animale
KAHANE A.	Physique Générale	NIVAT M.	Mathématiques Appliquées	BLOCH D.	Electrotechnique
DOLIQUE J.M.	Electronique			BRUGEL L.	I. U. T.
BRIERE G.	Physique M.P.C.			SIBILLE R.	I. U. T.

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

M. RADELLI L.	Géologie	SANCZUK A.	Mécanique des Fluides	YAMADA O.	Physique du Solide
KEYSTON J.	Thermodynamique	CHEEKE J.	Thermodynamique	WITROWSKI A.	Physique Générale
WAKIYAMA T.	Physique du Solide				

Les travaux présentés dans cette thèse ont été effectués à Grenoble dans le laboratoire des Très Basses Températures du C. N. R. S., dirigé par Monsieur le Doyen WEIL, pour qui je garde une profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur B. DREYFUS et Monsieur le Professeur A. LACAZE pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je suis reconnaissant à Monsieur E. GUYON, Maître-assistant, d'avoir bien voulu faire partie de la Commission d'examen.

C'est sous la direction du Dr J.R.G. KEYSTON que les recherches faisant l'objet de ce mémoire ont été poursuivies. Il n'a cessé de m'apporter une aide précieuse et de me prodiguer conseils et encouragements. Je suis heureux de l'en remercier ici.

Je remercie enfin Monsieur FAURE BRAC et les techniciens de l'atelier pour leur collaboration.

## TABLE DES MATIERES

1ère partie : SEPARATION DE PHASE DANS LES MELANGES LIQUIDES DILUES  
D'<sup>4</sup>He DANS L'<sup>3</sup>He

I) <u>INTRODUCTION</u> .....	2
II) <u>ETUDE THEORIQUE DE LA SEPARATION DE PHASE</u> .....	4
1 - Condition de stabilité dans les mélanges binaires....	4
2 - Instabilité dans les mélanges liquides isotopiques d'Hélium.....	4
3 - Diagramme de séparation de phase.....	6
4 - Théorie de la séparation de phase dans les mélanges dilués d' <sup>4</sup> He.....	7
III) <u>APPAREILLAGE EXPERIMENTAL ET METHODE DE MESURES</u> .....	12
1 - Appareil cryogénique.....	12
2 - Mesures et stabilisation de température.....	12
a) Mesures de température.....	12
b) Système de stabilisation de température.....	15
3 - Réalisation des mélanges - Mesures des concentra- tions.....	16
4 - Détection de la séparation de phase.....	18
a) Principe.....	18
b) Méthode de mesure.....	18
c) Variation de fréquence à la séparation.....	20
IV) <u>EXPERIENCES PRELIMINAIRES</u> .....	23
V) <u>FILM SUPERFLUIDE DANS LES MELANGES DILUES D'<sup>4</sup>He</u> .....	27
1 - Détection du film superfluide.....	27
2 - Résultats.....	27
VI) <u>DISTINCTION ENTRE LA SEPARATION DE PHASE ET LA FORMA-     TION DU FILM SUPERFLUIDE</u> .....	33
VII) <u>SEPARATION DE PHASE DANS LES MELANGES DILUES D'<sup>4</sup>He</u> .....	36
1 - Concentration des échantillons liquides.....	36
2 - Température des échantillons.....	36
3 - Résultats.....	38

VIII) <u>DISCUSSION DES RESULTATS</u> .....	42
1 - Séparation de Phase .....	42
2 - Film Superfluide .....	47

2e partie :    APPAREIL PURIFICATEUR D'He 3

I) <u>INTRODUCTION</u> .....	53
II) <u>APPAREILLAGE EXPERIMENTAL</u> .....	59
1 - L'ensemble cryogénique .....	59
2 - L'ensemble purificateur.....	60
a - géométrie du circuit sélectif d' <sup>4</sup> He .....	60
b - choix du circuit sélectif d' <sup>4</sup> He .....	62
c - description de l'élément purificateur.....	64
3 - Techniques de transfert des mélanges .....	65
III) <u>REALISATION D'UNE PURIFICATION</u> .....	68
1 - Mise en température .....	68
2 - Purification des mélanges .....	68
IV) <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u> .....	71
1 - L'ensemble cryogénique .....	71
a - Apport de chaleur au bain .....	71
b - Chaleur arrivant au réservoir d' <sup>4</sup> He.....	71
c - Chaleur arrivant à la source froide.....	71
2 - L'élément purificateur .....	74
V) <u>CONCLUSION</u> .....	78

Première partie

----

SEPARATION DE PHASE DANS LES MELANGES LIQUIDES  
DILUES D'HELIUM 4 DANS L'HELIUM 3

## I) INTRODUCTION

Depuis la première liquéfaction de l' $^4\text{He}$  par Kammerlingh Onnes (1) en 1908, l'hélium liquide a fait l'objet de nombreuses recherches théoriques et expérimentales. Le grand intérêt que l'on porte à cet élément est dû aux propriétés particulières de ses deux isotopes de masse 3 et 4.

Une première caractéristique, unique à l'hélium, est que celui-ci reste liquide jusqu'au zéro absolu, sous sa pression de vapeur saturante. En effet, les forces d'interaction entre atomes sont extrêmement faibles et l'énergie du point zéro, habituellement négligeable pour les autres corps, joue ici un grand rôle. Le volume molaire des deux isotopes liquides est donc important. Les atomes sont trop éloignés les uns des autres pour permettre l'apparition d'une phase solide.

L'existence d'une transition  $\lambda$  est une propriété remarquable de l' $^4\text{He}$  (2). Au-dessus de la température de transition  $2,17^\circ\text{K}$  l'hélium I est un liquide normal. En dessous l'hélium II est superfluide.

Les deux isotopes dont les spins nucléaires sont zéro pour l' $^4\text{He}$  et  $1/2$  pour l' $^3\text{He}$  sont respectivement régis par les statistiques de Bose - Einstein et de Fermi-Dirac. Aussi l'étude de l'hélium liquide à très basse température est un excellent moyen pour déterminer l'influence des statistiques quantiques sur les propriétés des fluides.

Le développement des travaux sur les mélanges d' $^4\text{He}$  et d' $^3\text{He}$  est récent puisque les premières recherches datent de 1947 (3). L'introduction d'un paramètre nouveau, la concentration, permet :

- d'étudier les forces d'interaction entre les deux isotopes
- d'observer l'apparition de phénomènes n'existant pas dans les substances pures.

En 1964, une revue détaillée des mesures et des propriétés thermodynamiques des mélanges liquides d'hélium était publiée par Taconis et De Bruyn Ouboter (4). Très peu de résultats expérimentaux existaient alors pour les mélanges dilués, en particulier aucune mesure n'avait été effectuée pour des concentrations molaires d' $^4\text{He}$  inférieures à 4 % et deux seulement entre 4 et 10 %.

La séparation de phase découverte en 1958 par Walters et Fairbank (5) est une propriété très intéressante des mélanges liquides d'hélium. Les études théoriques de Pomeranchuk (6) et de Zharkov et Silin (7) avaient permis en 1961 à Edwards et Daunt (8) de prévoir la forme de la courbe de séparation de phase au voisinage du zéro absolu.

Le travail exposé dans ce mémoire est une étude de la séparation de phase des mélanges dilués d' $^4\text{He}$  dans  $^3\text{He}$ .

## II) ETUDE THEORIQUE DE LA SEPARATION DE PHASE

### 1 - Conditions de stabilité dans les mélanges binaires

Pour qu'un mélange binaire, à température, pression et nombre de particules constants, soit stable il faut que sa fonction de Gibbs  $G$ , qui dépend de la concentration soit minimale (9). Pour un tel mélange la courbe représentative de la fonction de Gibbs molaire  $G_m$  par rapport à la concentration de l'un des composants  $x$ , aura la concavité tournée vers le haut (fig. 1). En effet, considérons un point de cette courbe et supposons qu'une séparation en deux phases se produise. La somme des fonctions de Gibbs de ces deux phases sera toujours supérieure à la fonction de Gibbs du mélange. L'état de stabilité est donc celui du mélange homogène. La condition de stabilité est :

$$\frac{\delta^2 G_m}{\delta x^2} > 0$$

Inversement, la séparation de phase se produira si la courbe  $G_m(x)$  présente une concavité tournée vers le bas. La condition d'instabilité s'écrit donc :

$$\frac{\delta^2 G_m}{\delta x^2} \leq 0$$

### 2 - Instabilité dans les mélanges liquides isotopiques d'hélium

Le mélange liquide le plus simple est le mélange idéal. Son potentiel chimique et sa fonction de Gibbs, à température et pression constantes, sont de la même forme que pour un mélange de gaz parfaits (9). On a donc les relations :

$$(II-1) \quad \mu_j = \mu_j^0 + RT \ln x_j$$

$$(II-2) \quad G = \sum_j n_j \mu_j$$

L'indice  $j$  se réfère aux espèces et l'indice  $0$  désigne la substance pure.  $\mu$  est le potentiel chimique d'une mole,  $G$  la fonction de Gibbs du mélange,  $n$  le nombre de moles,  $T$  la

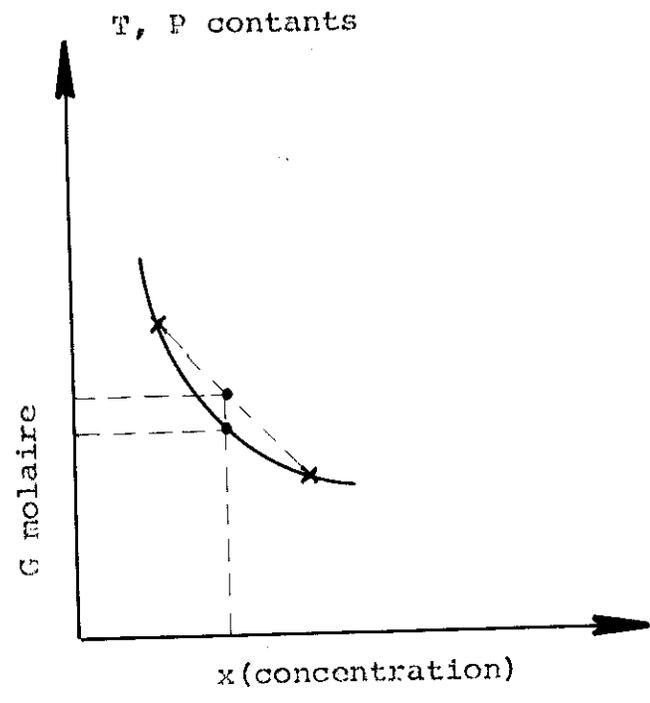


Fig. 1 - FONCTION DE GIBBS D'UN MELANGE STABLE

température du mélange et R la constante des gaz parfaits.

La plupart des mélanges isotopiques sont liquides à haute température et leurs propriétés peuvent être décrites par la mécanique classique. On démontre alors qu'ils sont idéaux (10). Ce n'est pas le cas de l'hélium, cependant, il est possible de le comparer au mélange idéal en écrivant :

$$(II-3) \quad G = G^E + \sum_j n_j [M_j^0 + RT \ln x_j]$$

$G^E$  représente la fonction d'excès par rapport au mélange idéal.

Cette fonction d'excès provient de la nature différente des noyaux des deux isotopes. Les lois d'interaction qui sont presque les mêmes pour les atomes des deux isotopes à haute température, se distinguent à la température où l'hélium est liquide car l'effet quantique n'est plus alors négligeable. Pour une mole de mélange d' $^3\text{He}$  et d' $^4\text{He}$  avec  $x_4$  concentration molaire d' $^4\text{He}$ , la relation (II-3) s'écrit :

$$(II-4) \quad G_m = G_m^E + (1-x_4) M_3^0 + x_4 M_4^0 + (1-x_4) RT \ln(1-x_4) + x_4 RT \ln x_4$$

L'indice m indiquant qu'il s'agit d'une mole, la condition d'instabilité d'un tel mélange est :

$$(II-5) \quad \frac{\delta^2 G_m}{\delta x_4^2} = \frac{\delta^2 G_m^E}{\delta x_4^2} + \frac{RT}{x_4(1-x_4)} \leq 0$$

Il apparaît que dans un mélange liquide idéal pour lequel  $G_m^E = 0$  il n'y a pas de séparation de phase. Tous les mélanges isotopiques classiques restent donc homogènes et la séparation de phase dans les mélanges d' $^3\text{He}$  et d' $^4\text{He}$  est un phénomène purement quantique (11).

### 3 - Diagramme de séparation de phase

La séparation de phase dans les mélanges liquides d'hélium se produit à une température inférieure à 0,90°K, sous pression de vapeur saturante. Elle a tout d'abord été mise en évidence lors des mesures de susceptibilités

7

magnétiques (5). Les expérimentateurs détectaient deux couches dans leur récipient : une couche supérieure légère, riche en  $^3\text{He}$ , une fraction lourde contenant plus d' $^4\text{He}$  dans la partie inférieure. Les observations visuelles de Peshkov et Zinov'Eva (12) confirmaient la présence de deux phases séparées par une surface nette. Elles permettaient également d'affirmer que la phase riche en  $^4\text{He}$  était toujours superfluide.

Différentes méthodes pour déterminer la température de séparation de phase en fonction de la concentration ont depuis été utilisées. Citons notamment les mesures des pressions de vapeur (13) et de chaleur spécifique (14). Associée au diagramme de séparation de phase la ligne  $\lambda$  met en évidence la possibilité pour un mélange homogène d'être superfluide. Diverses observations telles que propagation du second son (15) discontinuité de la pente des courbes de pression de vapeur (13 - 16), pic de chaleur spécifique (17) ont permis de tracer cette ligne  $\lambda$ . La figure 2 représente le diagramme de phase tel qu'il était connu lorsque nous avons commencé ce travail.

Aucune mesure n'avait été faite à des températures inférieures à 0,39°K. Pour les mélanges dilués d' $^4\text{He}$  dans  $^3\text{He}$ , que nous nous sommes proposés d'étudier, aucun phénomène de superfluidité n'avait été observé dans les mélanges homogènes.

#### 4 - Théorie de la séparation de phase dans les mélanges dilués d' $^4\text{He}$

Lorsqu'un mélange de concentration molaire d' $^4\text{He}$   $X_4$  se révèle instable (II.5), il se sépare en deux phases à une température  $T$ . Alors le potentiel chimique de chaque isotope doit être le même dans les phases supérieures et inférieures (9). Ce qui permet d'écrire les relations :

$$(II.6) \quad \mu_{3i}(X_{4i}, T) = \mu_{3s}(X_{4s}, T)$$

$$(II.7) \quad \mu_{4i}(X_{4i}, T) = \mu_{4s}(X_{4s}, T)$$

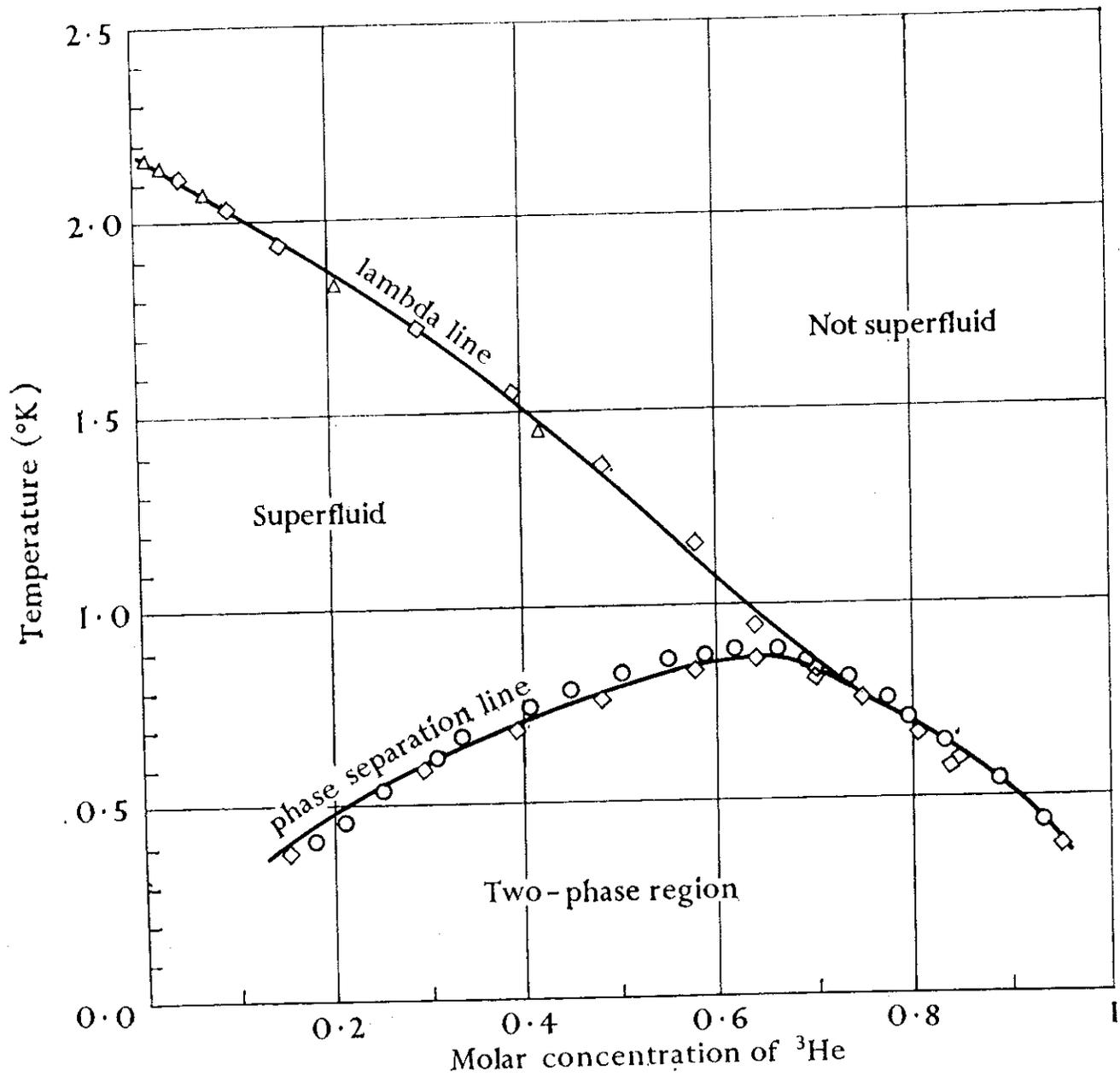


Fig. 2 - SEPARATION DE PHASE ET LIGNE LAMBDA  
D'APRES BACONIS ET DE TRUVE (1962) (11)

Les potentiels chimiques sont toujours rapportés à une mole. Les indices 3 et 4 indiquent qu'il s'agit de l'<sup>3</sup>He ou de l'<sup>4</sup>He. Les lettres i et s désignent les phases inférieures et supérieures.

La connaissance de  $M_{4i}$  et  $M_{4s}$  permettra d'établir une relation entre la température de séparation de phase et la concentration des mélanges dilués en <sup>4</sup>He.

Zharkov et Silin (7) furent les premiers à proposer une théorie des faibles solutions d'<sup>4</sup>He dans un liquide d'<sup>3</sup>He. Ils considèrent que dans ces mélanges dilués les impuretés isotopiques peuvent être traitées comme des particules indépendantes. Ils supposent, en outre, que les atomes d'<sup>4</sup>He sont régis par la statistique de Boltzmann. Dans un liquide d'<sup>3</sup>He contenant très peu d'atomes étrangers ceux-ci créent des excitations avec un spectre d'énergie du type :

$$(II.8) \quad \xi_4 = -E_{04} + \frac{p^2}{2m_4^*}$$

où  $-E_{04}$  est l'énergie potentielle d'un atome d'<sup>4</sup>He dans l'<sup>3</sup>He, p le moment associé à l'excitation de l'impureté et  $m_4^*$  la masse effective de l'atome d'<sup>4</sup>He. Le paramètre  $m_4^*$  est déterminé expérimentalement et tient compte du fait qu'un atome d'<sup>4</sup>He est environné d'atomes d'<sup>3</sup>He.

L'énergie libre de ces impuretés se déduit immédiatement de la mécanique statistique (10)

$$(II.9) \quad F_4 = -N_4 kT - N_4 E_{04} - N_4 kT \text{ Log } \frac{V}{N_4} \left( \frac{m_4^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

où  $N_4$  est le nombre d'atomes d'<sup>4</sup>He dans un volume V, k la constante de Boltzmann, T la température absolue et  $\hbar$  la constante de Planck divisée par  $2\pi$ .

Le potentiel chimique d'une mole d'impuretés s'écrit alors :

$$(II.10) \quad \mu_4 = \mu_{4s} = RT \text{ Log } \left[ \frac{N_{X4s}}{V_s} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m_4^* kT} \right)^{3/2} \right] - NE_{04}$$

avec  $N$  nombre d'Avogadro,  $R$  constante des gaz parfaits, et  $V_s$  Volume molaire du mélange constituant la phase supérieure.

Cette relation a été déterminée en supposant que :

- les excitations avaient un spectre (II.8)
- la statistique de Boltzmann était applicable aux atomes d' $^4\text{He}$ , c'est-à-dire que  $X_{4s}$  est suffisamment faible pour que les effets de la dégénérescence et des interactions soient négligeables.

Il est possible de déterminer les potentiels chimiques d'excès des composants concentrés en écrivant les conditions d'équilibre entre les phases gazeuses et liquides. On obtient notamment :

$$\mu_3^E = RT \ln \frac{X_3 \text{ vap. } p_{\text{Tot}}}{X_3 \text{ liq. } p_3^0} + B_{33} (p_{\text{Tot}} - p_3^0)$$

Dans cette expression,  $p_{\text{Tot}}$  est la pression du mélange et  $p_3^0$  la pression de la substance pure ( $^3\text{He}$ ). Les concentrations d' $^3\text{He}$  dans les phases vapeurs et liquides sont respectivement  $X_3 \text{ vap.}$  et  $X_3 \text{ liq.}$ ,  $B_{33}$  est le second coefficient du viriel déterminé par calcul (34).

L'analyse des mesures de Roberts et Sydorjak (13) par De Bruyn Duboter (14) montre que les fonctions d'excès des composants concentrés ne représentent que des termes correctifs. Une forme empirique a été trouvée pour leurs potentiels chimiques.

$$(II.13) \quad \mu_{3s} = \mu_3^0 + RT \ln(1 - X_{4s}) + AR X_{4s}^2$$

$$(II.14) \quad \mu_{4i} = \mu_4^0 + RT \ln X_{4i} + BR (1 - X_{4i})^2$$

où  $A$  et  $B$  sont des constantes  $\geq 0$

Avant la séparation de phase la fonction de Gibbs molaire du mélange dilué d' $^4\text{He}$  est :

$$(II.15) \quad G_m = X_{4s} \mu_{4s} + (1 - X_{4s}) \mu_{3s}$$

La condition d'instabilité (II.5) devient :

$$(II.16) \quad T \leq 2AX_{4s} (1 - X_{4s})$$

Il suffit donc que A soit  $> 0$  pour que le mélange ne reste pas homogène, en dessous d'une certaine température.

Edwards et Daunt ont cherché à déterminer la courbe de séparation pour les mélanges fortement concentrés en  $^3\text{He}$ . Ils considèrent que le terme correctif de (II.14) devient alors négligeable devant  $M_4^0$ . Portant (II.14) et (II.10) dans (II.7), ils obtiennent :

$$(II.17) \quad \frac{X_{4s}}{X_{4i}} = \frac{V_B}{N} \left( \frac{m_4^* kT}{2\pi k^2} \right)^{3/2} \exp \left( \frac{NE_{04} + M_4^0}{RT} \right)$$

Au voisinage du zéro absolu une forme numérique est donnée à cette équation.

En effet,  $V_B \simeq V_3^0 = 36,8 \text{ cm}^3$  volume molaire de  $1,^3\text{He}$  à  $0^\circ\text{K}$  (18)

$M_4^0 \simeq -L_4^0 = -59,62 \text{ J/mole}$  chaleur latente de vaporisation de  $1,^4\text{He}$  au zéro absolu (18)

et  $NE_4^0 \simeq 53,6 \text{ J/mole}$  (14)

Par ailleurs, Edwards et Daunt considèrent que  $X_{4i}$  est alors  $\simeq 1$ . La masse effective est obtenue en faisant correspondre l'équation (II.17) aux valeurs de Roberts et Sydoriak (13) pour  $20\% \geq X_{4s} \geq 10\%$ . Ils trouvent que  $m_4^* \simeq 5,3 m_4$ . L'équation (II.17) s'écrit alors :

$$(II.18) \quad X_{4s} = 1,13 T^{3/2} \exp \frac{-0,71}{T}$$

En étudiant la séparation de phase des mélanges dilués, nous nous proposons de vérifier la validité de la théorie proposée et des hypothèses faites.

### III APPAREILLAGE EXPERIMENTAL ET METHODE DE MESURE

#### 1 - Appareil cryogénique

L'appareil cryogénique que nous avons utilisé pour mettre en température nos échantillons a été réalisé par Brun (19). Aussi nous limiterons nous à présenter un schéma du calorimètre (fig. 3) et à décrire les étapes essentielles du refroidissement.

A partir de  $4,2^{\circ}\text{K}$ , le pompage sur un bain de 3 litres d' $^4\text{He}$  liquide permet de descendre la température jusqu'à  $1,1^{\circ}\text{K}$ . Le réservoir (1) du calorimètre (fig. 3) est alors rempli par  $50\text{ cm}^3$  d' $^4\text{He}$  liquide. Dans le réservoir (2) et le porte-échantillon (3) sont respectivement condensés  $0,6\text{ cm}^3$  d' $^3\text{He}$  liquide et le mélange à étudier.

En abaissant la pression au-dessus de l' $^4\text{He}$  de (1) on parvient à refroidir l'échantillon jusqu'à  $0,9^{\circ}\text{K}$ . Le pompage sur l' $^3\text{He}$  l'amène ensuite à  $0,3^{\circ}\text{K}$ . Enfin la désaimantation adiabatique d'un sel paramagnétique d'Alun de Fer ammonium permet à l'échantillon d'atteindre une température minimal de  $0,07^{\circ}\text{K}$ .

#### 2 - Mesures et stabilisation de température

##### a) Mesure de température

Le thermomètre est une résistance de carbone  $220\ \Omega$  Speer fixée sur le porte-échantillon (fig. 3). Elle a été choisie en raison de sa sensibilité entre  $0,1^{\circ}\text{K}$  et  $1^{\circ}\text{K}$ . Le circuit de mesure est présenté fig. 4. La résistance thermométrique  $R_{th}$  constitue l'une des branches d'un pont de Wheatstone à 3 fils alimenté en courant alternatif à  $0,5\text{ Hz}$ .

L'étalonnage de cette résistance se fait au début et à la fin d'une série de mesures par l'intermédiaire d'un thermomètre magnétique. La méthode utilisée ayant été décrite par ailleurs (20) (21) nous nous bornerons à préciser que la susceptibilité du sel (Nitrate de Ce Mg) est déterminée à l'aide d'un pont Cryotronics (pont de type

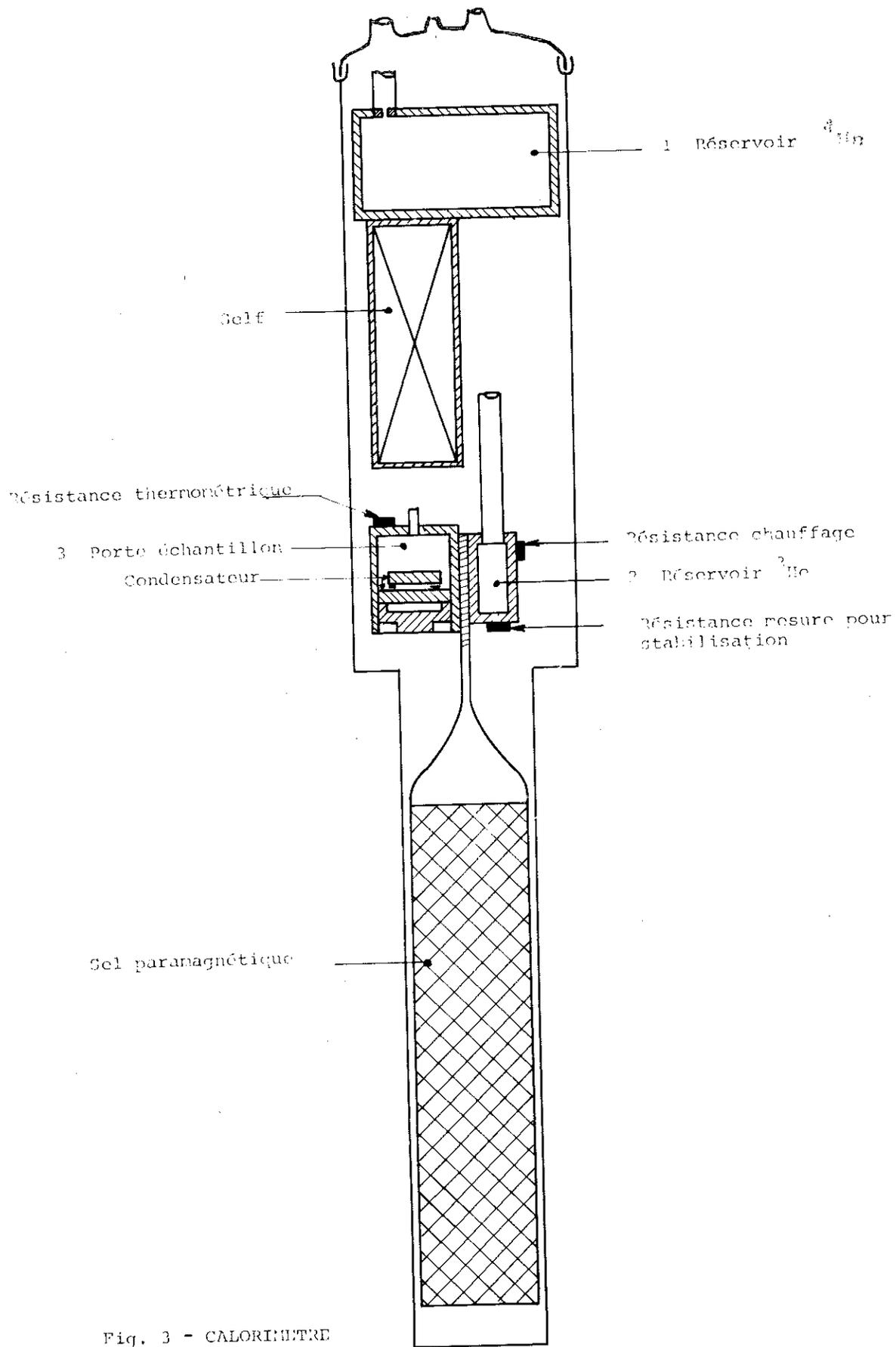
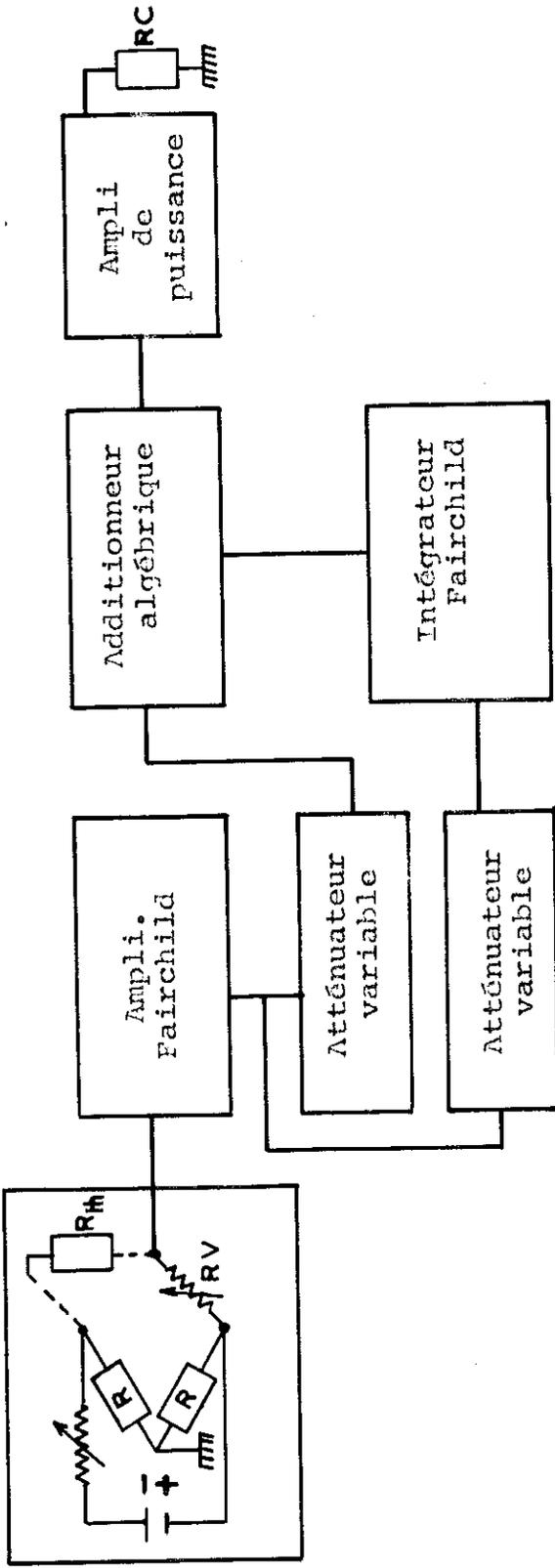


Fig. 3 - CALORIMETRE



SYSTEME DE STABILISATION DE TEMPERATURE

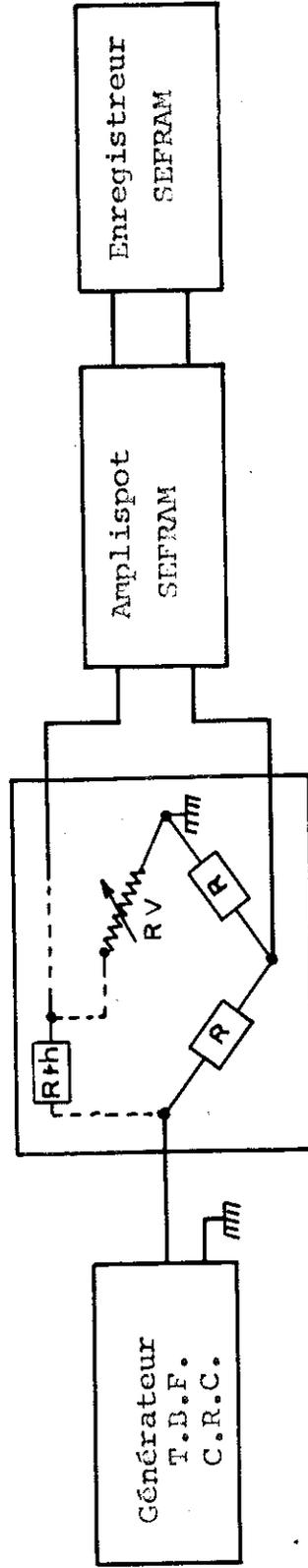


Fig. 4 - MESURE DE TEMPERATURE

Hartshorn). Après quelques cycles thermiques de la résistance de carbone des étalonnages reproductibles à  $\pm 1\%$  ont été obtenus durant toutes nos manipulations.

L'incertitude relative sur la température, due aux imprécisions sur l'étalonnage et la mesure de résistance est estimée à  $1\%$ . Par conséquent la température est connue en valeur absolue à  $\approx 2\%$ .

#### b) Système de stabilisation de température

Nous avons réalisé le circuit électronique représenté fig. 4 pour stabiliser la température, notamment pendant l'étalonnage de la résistance thermométrique. Dans ce cas une résistance de carbone  $220\ \Omega$  Spear fixée sur le bloc  $^3\text{He}$  sert de thermomètre et une seconde en constantan de  $600\ \Omega$  au chauffage (fig. 3). Cette résistance thermomètre constitue l'un des éléments d'un pont de Wheatstone alimenté en courant continu. Deux amplificateurs opérationnels (Fairchild type 006) fournissent des actions proportionnelles et intégrées par rapport au signal de déséquilibre du pont. Le premier est bouclé en amplificateur de mesure à trois gains sélectionnables ( $10^3 - 10^4 - 10^5$ ), le second en intégrateur à trois constantes de temps (0,125 s - 0,275 s - 1,25 s).

L'additionneur algébrique est un transistor (2 N II32) qui pour une tension de déséquilibre positive du pont fait la somme des signaux provenant des voies directes et intégrées. L'amplificateur de sortie (2 N 1711) fournit alors un courant dans la résistance de chauffage. Par contre pour une tension de déséquilibre négative du pont l'additionneur se bloque et aucun courant ne circule dans la résistance de chauffage. Les deux atténuateurs placés chacun dans une voie permettent de régler la stabilité du système bouclé.

Ce stabilisateur se révèle d'une grande souplesse d'utilisation. Il a été employé pour maintenir à température constante, aussi bien le bain de 3 litres d' $^4\text{He}$  que l'échantillon, avec des puissances de chauffage variant entre  $1\text{ MW}$

et 500 m W. Au-dessous de 0,7°K la stabilité de la température est  $\approx 210^{-4}$ .

### 3 - Réalisation des mélanges - Mesure des concentrations

Les mélanges gazeux d' $^3\text{He}$  et d' $^4\text{He}$  se font à température ambiante et chaque nouveau mélange est réalisé à partir de l'échantillon précédent en ajoutant une certaine quantité d' $^4\text{He}$ . Le premier échantillon est constitué par l' $^3\text{He}$  commercial ou purifié. Dans un volume  $v$  l' $^4\text{He}$  gazeux est introduit sous pression  $p$ , mesurée à l'aide d'un manomètre à phtalate de Butyle. Cet  $^4\text{He}$  est ensuite mis en communication avec l'échantillon existant. Ce nouveau mélange est finalement récupéré par l'intermédiaire d'une pompe Töppler et stocké dans un réservoir.

Pour des séries d'au plus sept échantillons les concentrations molaires d' $^4\text{He}$  des premiers et derniers mélanges ont été mesurées par analyse au spectrographe de masse, au laboratoire de Spectrométrie du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble. Les concentrations intermédiaires sont déterminées par calcul. L' $^3\text{He}$  et l' $^4\text{He}$  pouvant être considérés comme des gaz parfaits, la concentration molaire d' $^4\text{He}$   $X_n$  du  $n$  ième échantillon s'écrit :

$$(III.1) \quad X_n = \frac{V_4 + V_4^0}{V_4 + V_4^0 + V_3^0}$$

$V_4^0$  et  $V_3^0$  sont respectivement les volumes TPN d' $^4\text{He}$  et d' $^3\text{He}$  de l'échantillon initial et  $V_4$  le volume d' $^4\text{He}$  TPN ajouté depuis.  $V_4$  est proportionnel à la somme des volumes introduits successivement dans  $v$  donc à la somme des pressions  $p_j$

$$(III.2) \quad V_4 = C P_n$$

$C$  est une constante et  $P_n$  s'écrit :

$$(III.3) \quad P_n = \sum_{j=1}^n p_j$$

Les analyses au spectrographe de masse donnent  $X_0$  concentration initiale et  $X_F$  concentration finale. La somme totale des pressions d' $^4\text{He}$  introduits dans  $v$  est  $P_F$ . A partir des deux premières relations, on obtient :

$$(III.4) \quad X_0 = \frac{V_{40}}{V_{40} + V_{30}}$$

$$(III.5) \quad X_F = \frac{1 + \frac{C}{V_{40}} P_F}{\frac{V_{30} + V_{40}}{V_{40}} + \frac{C}{V_{40}} P_F}$$

La combinaison des formules 1, 2, 4, 5 donne finalement :

$$(III.6) \quad X_n = \frac{X_0 P_F (1 - X_F) + (X_F - X_0) P_n}{P_F (1 - X_F) + (X_F - X_0) P_n}$$

Cette relation nous permet de calculer toutes les concentrations intermédiaires.

La précision des mesures de l'analyseur dépendant de la concentration, nous serons amené à fournir une incertitude absolue pour chaque valeur de concentration. Cependant à titre indicatif nous présentons le tableau ci-dessous :

$X_4$ concentration molaire d' $^4\text{He}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
$\Delta X_4$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$

L'incertitude absolue sur les concentrations intermédiaires est déterminée à partir de (III.6). La formule complexe donnant  $\Delta X_n$  peut, dans notre cas où certains termes sont négligeables, être simplifiée.

Une bonne approximation est donnée par

$$(III.7) \quad \Delta x_n \simeq \frac{P_n}{P_F} (\Delta x_F + \Delta x_0) + \Delta x_0$$

#### 4 - Détection de la séparation de phase

##### a) Principe

La mesure de la constante diélectrique du liquide au fond du porte-échantillon permet de détecter l'apparition d'une couche dense, riche en  $^4\text{He}$ , c'est-à-dire la séparation de phase. En effet, la susceptibilité électrique  $\chi$  du mélange est liée au nombre de particules  $N$  par unité de volume par la relation de Clausius Mosotti (22) que l'on peut aussi écrire :

$$(III.8) \quad \frac{N\alpha}{3\varepsilon_0} = \frac{\chi}{3 + \chi}$$

où  $\varepsilon_0$  est le pouvoir inducteur spécifique du vide et  $\alpha$  la polarisabilité des molécules. Dans le cas de  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$  liquide  $\chi \ll 1$  (23) et cette relation devient :

$$(III.9) \quad \chi = \varepsilon_r - 1 \simeq \frac{N\alpha}{\varepsilon_0}$$

Pour le mélange homogène riche en  $^3\text{He}$ ,  $\chi$  est voisin de  $\chi_3$  susceptibilité de  $^3\text{He}$  pur. Après la séparation de phase la couche inférieure est fortement concentrée en  $^4\text{He}$ .  $\chi$  est alors de l'ordre de  $\chi_4$  susceptibilité de  $^4\text{He}$  pur. La variation relative de  $\chi$  à la séparation s'écrit :

$$(III.10) \quad \frac{\chi_4 - \chi_3}{\chi_3} \simeq \frac{V_{\text{molaire } ^3\text{He}}}{V_{\text{molaire } ^4\text{He}}} - 1 \simeq 0,32$$

##### b) Méthode de mesure

Le porte-échantillon (fig. 5), de volume utile  $\simeq 0,8 \text{ cm}^3$ , est usiné dans un bloc de cuivre. La couche

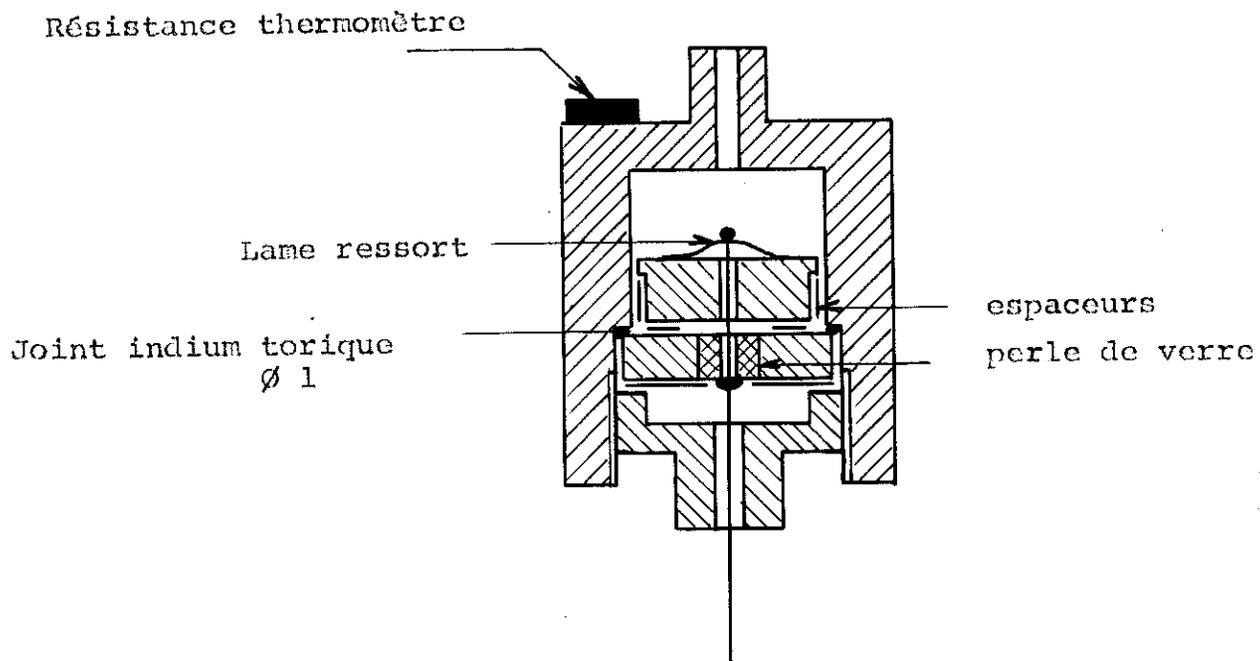


Fig. 5 - PORTE ECHANTILLON 1

inférieure du mélange liquide est le diélectrique d'un condensateur plan. Les deux armatures de ce condensateur, dont l'une sert de fond au porte-échantillon, sont également en cuivre et leurs surfaces en regard sont dorées. Elles sont isolées électriquement par des espaceurs en mica d'épaisseur 0,02 mm. Ce condensateur est un des éléments d'un oscillateur à diode tunnel dont on mesure la fréquence.

La recherche d'un oscillateur très stable nous conduit à l'alimenter à courant constant et à maintenir ses autres éléments à température fixe. La diode tunnel et les résistances sont placées dans le bain d'<sup>4</sup>He alors que la self et le condensateur d'appoint (60 pF) sont fixés sur le réservoir d'<sup>4</sup>He. Le circuit de mesure est présenté (fig. 6). La fréquence d'un tel oscillateur est (24) :

$$(III.11) \quad F = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{A_1}{A_2 + \frac{\epsilon_0 S}{e} (1 + \chi)}}$$

où :  $A_1$  et  $A_2$  sont des constantes dépendant des caractéristiques de la diode tunnel de la self et du condensateur d'appoint ;  $e$  est la distance entre les armatures et  $S$  la surface en regard.

### c) Variation de fréquence à la séparation de phase

Pour déterminer très nettement la température de séparation de phase  $T_s$  il faut que l'oscillateur délivre une fréquence stable dont la variation en fonction de la température soit faible en-dessous de  $T_s$  et très importante en-dessous.

Des mesures de volumes molaires (25) nous permettent de prévoir que les variations de  $\chi$ , donc de fréquence, seront faibles dans les mélanges homogènes, c'est-à-dire au-dessus de  $T_s$ .

La variation de fréquence en fonction de la température, en-dessous de  $T_s$  peut s'écrire sous la forme :

$$(III.12) \quad \frac{dF}{dT} = \left(\frac{dF}{d\chi}\right) \left(\frac{d\chi}{d\epsilon_4}\right) \left(\frac{d\epsilon_4}{dX_4}\right) \left(\frac{dX_4}{dT}\right)$$

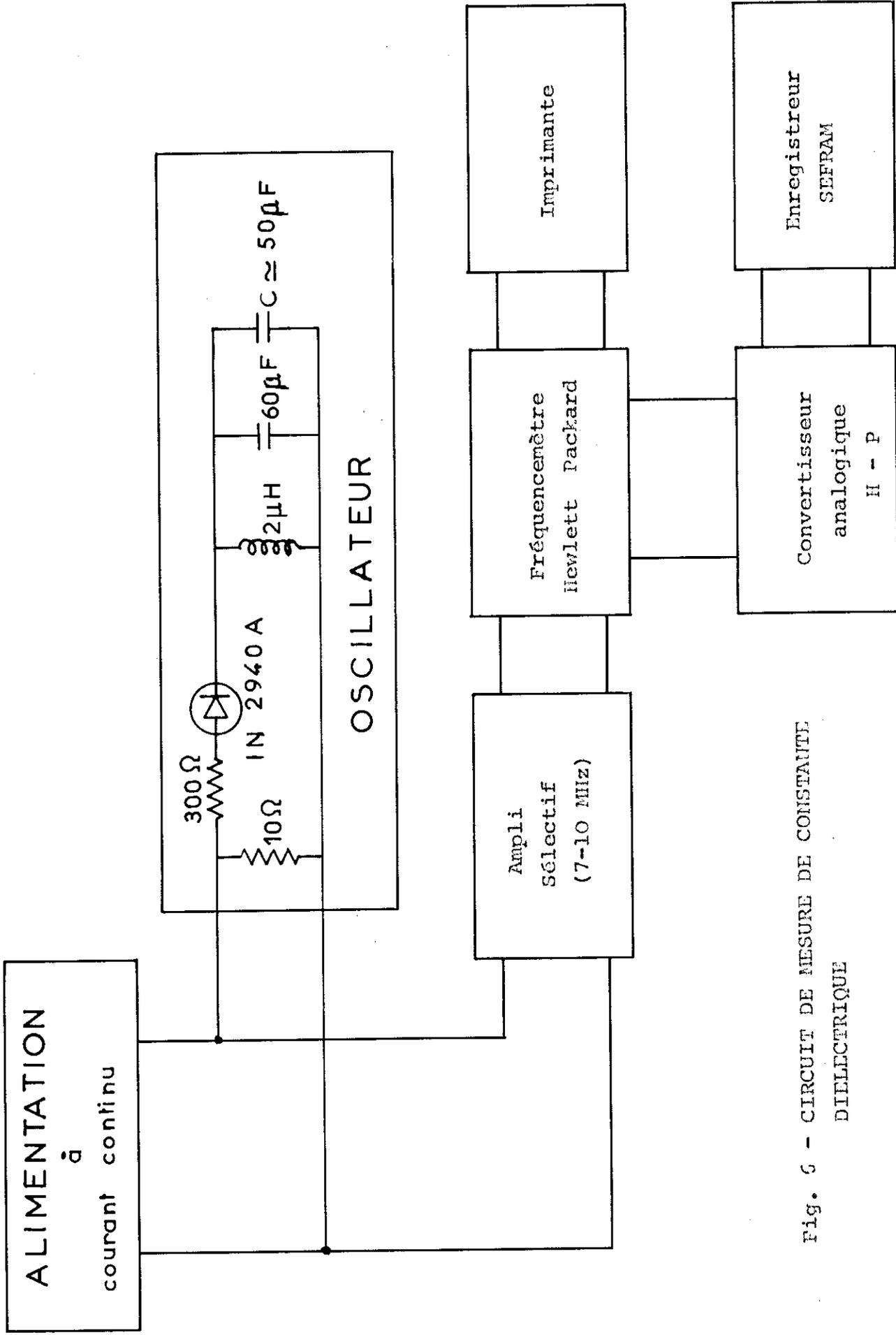


Fig. 6 - CIRCUIT DE MESURE DE CONSTANCE DIELECTRIQUE

où  $e_4$  est l'épaisseur de la couche d' $^4\text{He}$ . Nous allons chercher à déterminer les termes de cette relation. Les fréquences correspondant aux différents diélectriques,  $F_0$  (vide),  $F_3$  ( $^3\text{He}$ ),  $F_4$  ( $^4\text{He}$ ) et  $F$  (mélange), ont des valeurs proches. Aussi peut-on linéariser la courbe  $F(\chi)$  au voisinage de  $F$  et écrire en première approximation :

$$(III.13) \quad \frac{dF}{d\chi} \simeq - \left( \frac{F_0 - F_3}{\chi_3} \right)$$

Le condensateur de capacité  $C$  est constitué de deux diélectriques en série. Le premier riche en  $^4\text{He}$  de susceptibilité  $\simeq \chi_4$  d'épaisseur  $e_4$ , le second très concentré en  $^3\text{He}$ , de susceptibilité  $\simeq \chi_3$  et d'épaisseur  $e - e_4$ . On obtient alors en faisant les mêmes hypothèses que précédemment

$$(III.14) \quad \frac{d\chi}{de_4} \simeq \frac{\chi_4 - \chi_3}{e}$$

$V$  étant le volume du mélange liquide et  $S$  la section du porte-échantillon cylindrique on peut écrire :

$$(III.15) \quad \frac{de_4}{d\chi_4} = - \frac{V}{S}$$

Enfin à partir de (II.17), on obtient :

$$(III.16) \quad \frac{d\chi_4}{dT} = \chi_4 \left( \frac{3}{2T} + \frac{NE_4 + \mathcal{H}_4^0}{RT^2} \right)$$

Portant les quatre relations précédentes dans (III.12), on a :

$$(III.17) \quad \frac{dF}{dT} = \frac{F_0 - F_3}{e} \left[ \frac{\chi_4}{\chi_3} - 1 \right] \frac{V}{S} \chi_4 \left[ \frac{3}{2T} + \frac{NE_4 + \mathcal{H}_4^0}{RT^2} \right]$$

On constate que la recherche d'une forte variation de fréquence avec la température nous conduit notamment à réduire le plus possible l'espace entre les armatures du condensateur et à réaliser un oscillateur à très haute fréquence.

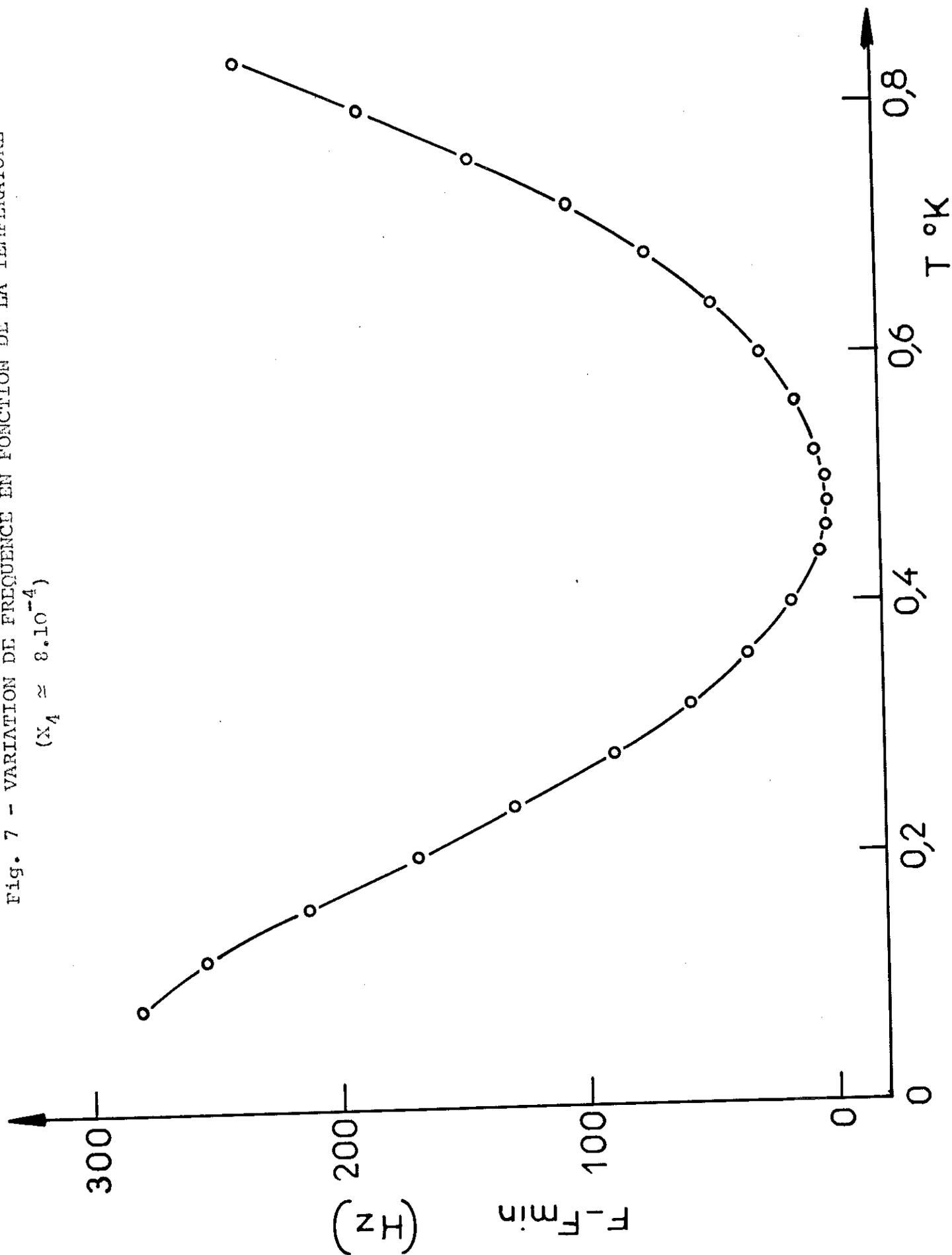
#### IV EXPERIENCES PRELIMINAIRES

Au cours d'une série d'expériences préliminaires, destinée à mettre au point le porte-échantillon et les circuits de mesure, un diélectrique d' $^3\text{He}$  liquide, dont la concentration molaire d' $^4\text{He}$  est  $\simeq 8 \cdot 10^{-4}$ , a été étudié. Le liquide de  $0,9 \text{ cm}^3$  de volume emplit totalement le porte-échantillon et une partie des circuits de remplissage. La fréquence nominale d'oscillation est  $\simeq 8 \text{ MHz}$  et l'incertitude absolue  $\simeq 1 \text{ Hz}$ . La variation de fréquence en fonction de la température est présentée fig. 7. Nous avons déterminé à partir de cette courbe le coefficient de dilation volumique du liquide  $^3\text{He}$ . Nos résultats sont en bon accord avec ceux d'autres expérimentateurs (26)(27) fig. 8. Notre méthode de mesure reflète par conséquent avec suffisamment de précision les changements de densité du diélectrique pour déceler dès son apparition une couche dense.

Des mélanges de  $0,5 \text{ cm}^3$  de volume remplissant partiellement le porte-échantillon ont ensuite été étudiés. Pour des concentrations molaires d' $^4\text{He} \leq 0,5 \%$  aucune séparation de phase n'est observée au fond du porte-échantillon à des températures  $\geq 0,20^\circ\text{K}$ . Par contre, lorsque les concentrations sont  $\geq 1 \%$ , une diminution brutale  $\simeq 10 \text{ KHz}$  de la fréquence d'oscillation indique l'apparition d'une couche dense riche en  $^4\text{He}$ .

Pour ces échantillons en-dessous d'une température dépendant de la concentration, la pression dans le capillaire de remplissage augmente rapidement et une importante fuite de chaleur à l'échantillon apparaît. Celle-ci nous empêche de refroidir en-dessous de  $T \simeq 0,2^\circ\text{K}$ . Une analyse, au spectrographe de masse, du gaz dans le circuit de remplissage montre qu'il s'agit essentiellement d' $^4\text{He}$ . Ce dernier résultat nous permet de conclure qu'il existe une température  $T_f$  en-dessous de laquelle se forme un film superfluide d' $^4\text{He}$ .

Fig. 7 - VARIATION DE FREQUENCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE  
( $X_A \approx 8 \cdot 10^{-4}$ )



o nos points  
— réf. 26

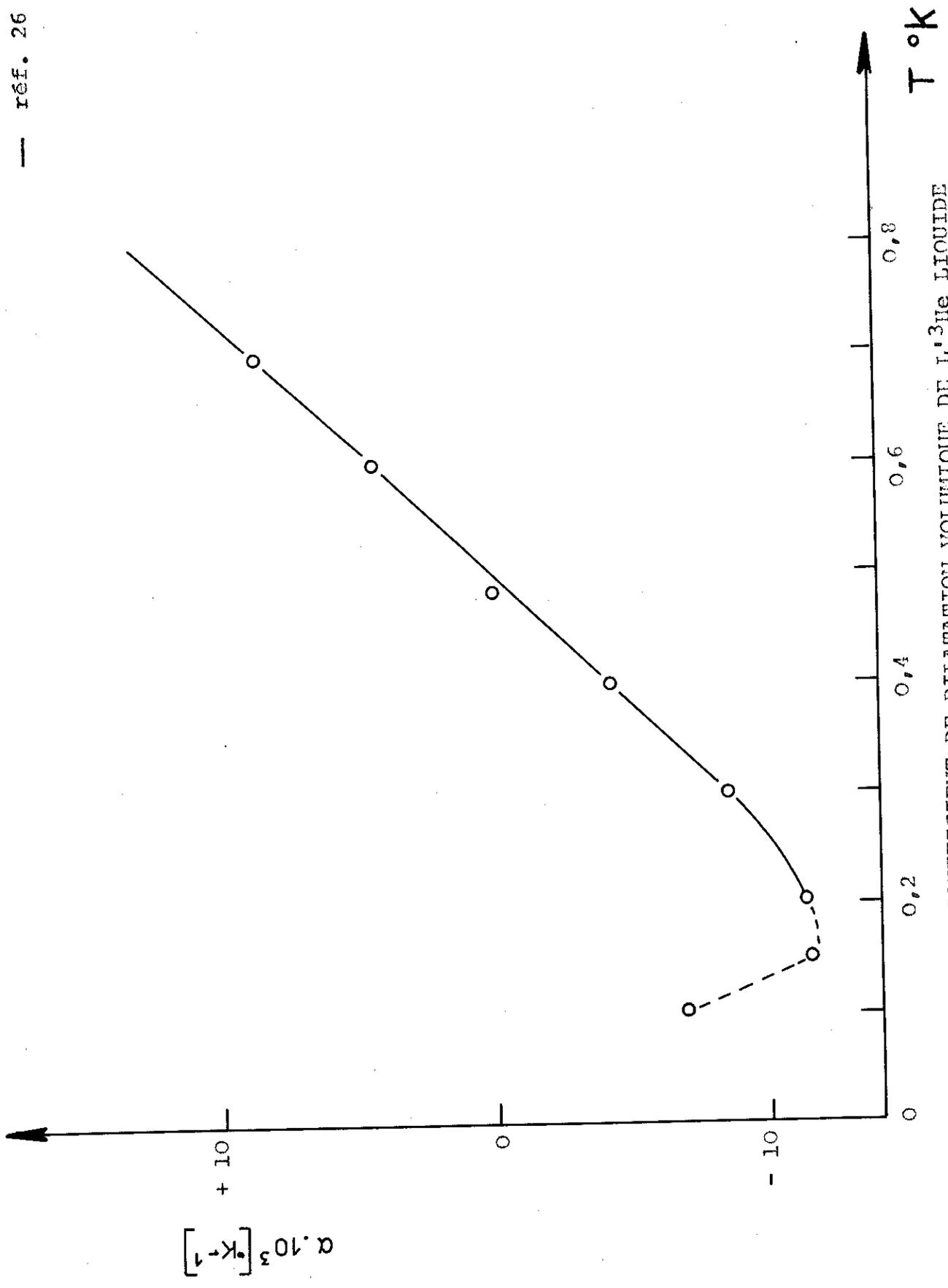


Fig. 3 - COEFFICIENT DE DILATATION VOLUMIQUE DE L'3He LIQUIDE

puisque les mélanges homogènes dilués en  $^4\text{He}$  ne sont pas superfluides (12)(13). En-dessous de  $T_f$  ce film grimpe le long du capillaire de remplissage.

- Lorsque le porte-échantillon est partiellement rempli, il se vaporise à plus haute température, puis l' $^4\text{He}$  recondense, ce qui explique la fuite de chaleur et l'augmentation de pression.
- Lorsque le niveau supérieur du liquide est dans les circuits de remplissage à plus haute température que l'échantillon, l' $^4\text{He}$  se remélange et l'on n'observe pas d'importante fuite de chaleur car le processus de re-diffusion dans le tube plein est lent.

Il paraissait alors vraisemblable que  $T_f$  soit également  $T_s$  température de séparation de phase, et que les importants changements de fréquence observés ne survenaient qu'une fois les films saturés. Nous avons donc cherché à détecter par une méthode sensible l'apparition du film superfluide.

## V FILM SUPERFLUIDE DANS LES MELANGES DILUES D'<sup>4</sup>He

### 1 - Détection du film superfluide

Le porte-échantillon utilisé, représenté fig. 9, est usiné dans un bloc de cuivre et son volume utile est  $\approx 0,8 \text{ cm}^3$ . Autour de la tige centrale, et en très bon contact thermique, est enroulé un grillage d'argent remplissant l'intérieur du porte-échantillon. Il assure une température homogène dans le mélange. Ce réservoir est partiellement rempli par  $0,5 \text{ cm}^3$  de liquide. Le chapeau surmontant la tige centrale est destiné à recevoir les apports de chaleur dus à la recondensation du film. On évite ainsi que ce soit la surface de l'échantillon qui s'échauffe ce qui créerait un gradient de température dans le liquide.

La température d'apparition du film superfluide est détectée par l'observation simultanée de la pression et de la fuite de chaleur. La pression au-dessus du mélange est mesurée au moyen d'une jauge Médiovac.

Pour mesurer la fuite de chaleur le long du capillaire de remplissage en inox (1 - 1,5) un point de celui-ci, à 2 cm au-dessus du porte échantillon, est maintenu à température constante  $\approx 2^\circ\text{K}$ , à l'aide du stabilisateur électronique (III.2). Le thermomètre est une résistance carbone  $47 \Omega$  Allen Bradley. Une résistance de  $100 \Omega$  en constantan est utilisée pour le chauffage. La fuite de chaleur est calculée à partir du courant de chauffage de stabilisation.

### 2 - Résultats

Une étude de la température de formation du film superfluide d'<sup>4</sup>He a été réalisée pour des mélanges de concentrations comprises entre 0,07 % et 9 %. Les variations de pression et de puissance de chauffage observées pour nos différents échantillons sont toujours du type de celles présentées (fig. 10). Au-dessus de  $T_f$  la pression du mélange homogène

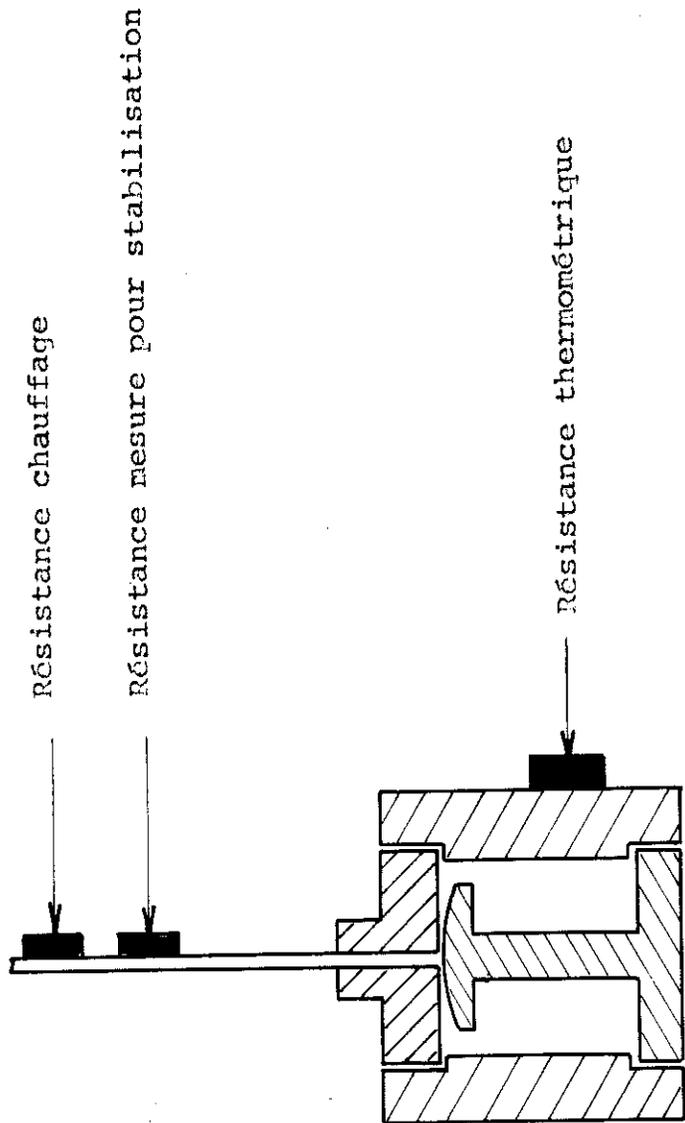


Fig. 9 - PORTE ECHANTILLON 2

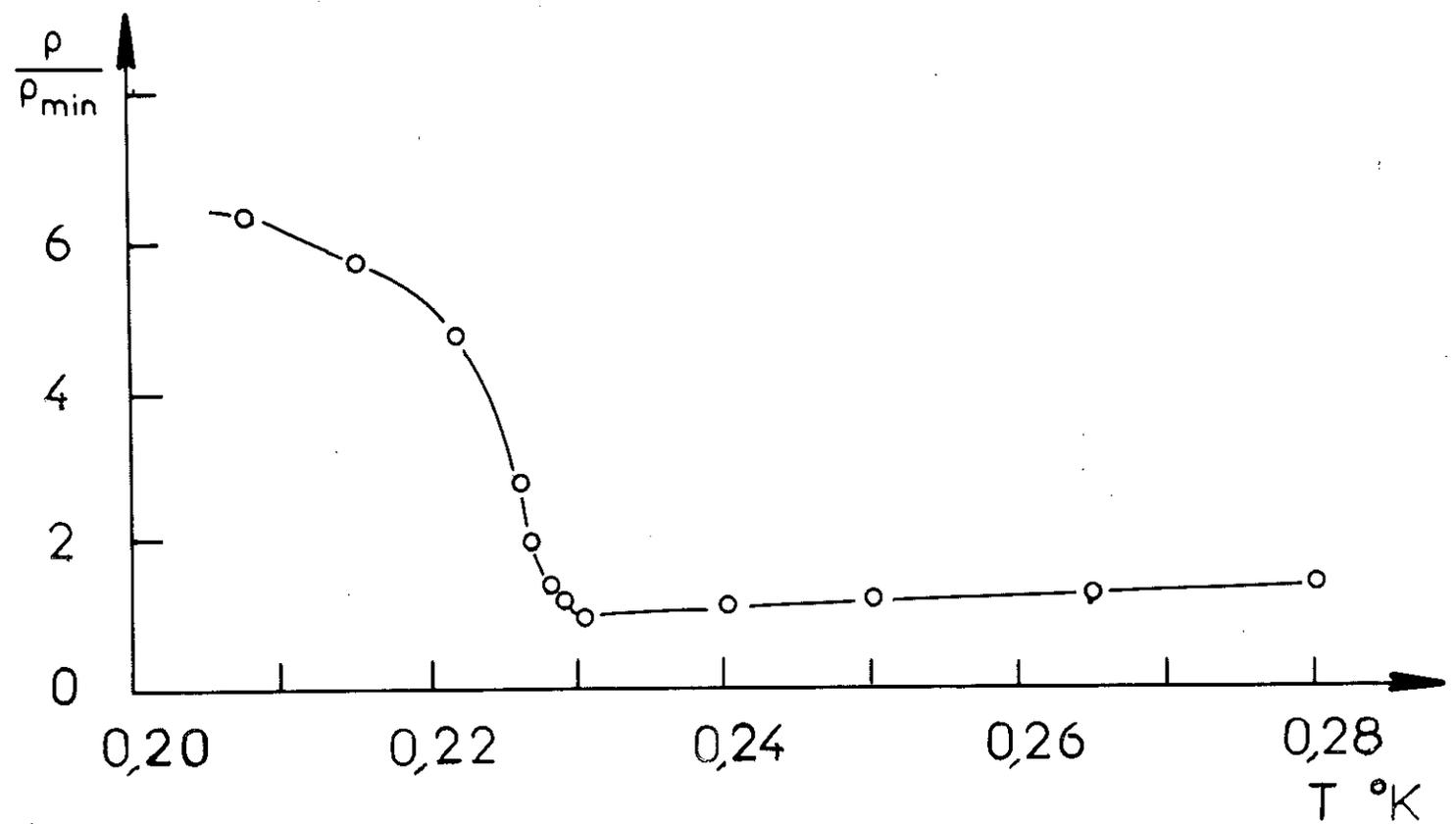
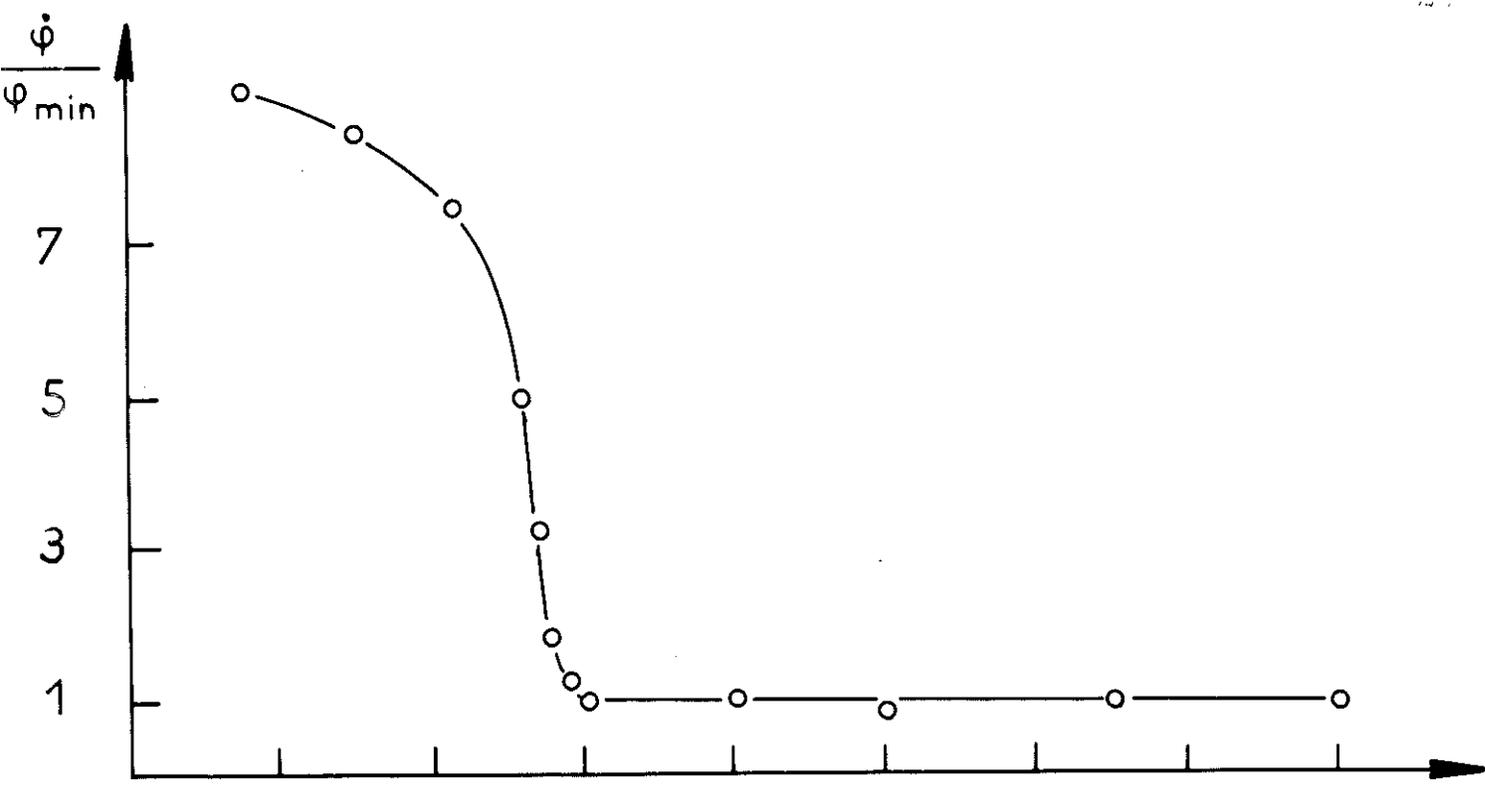
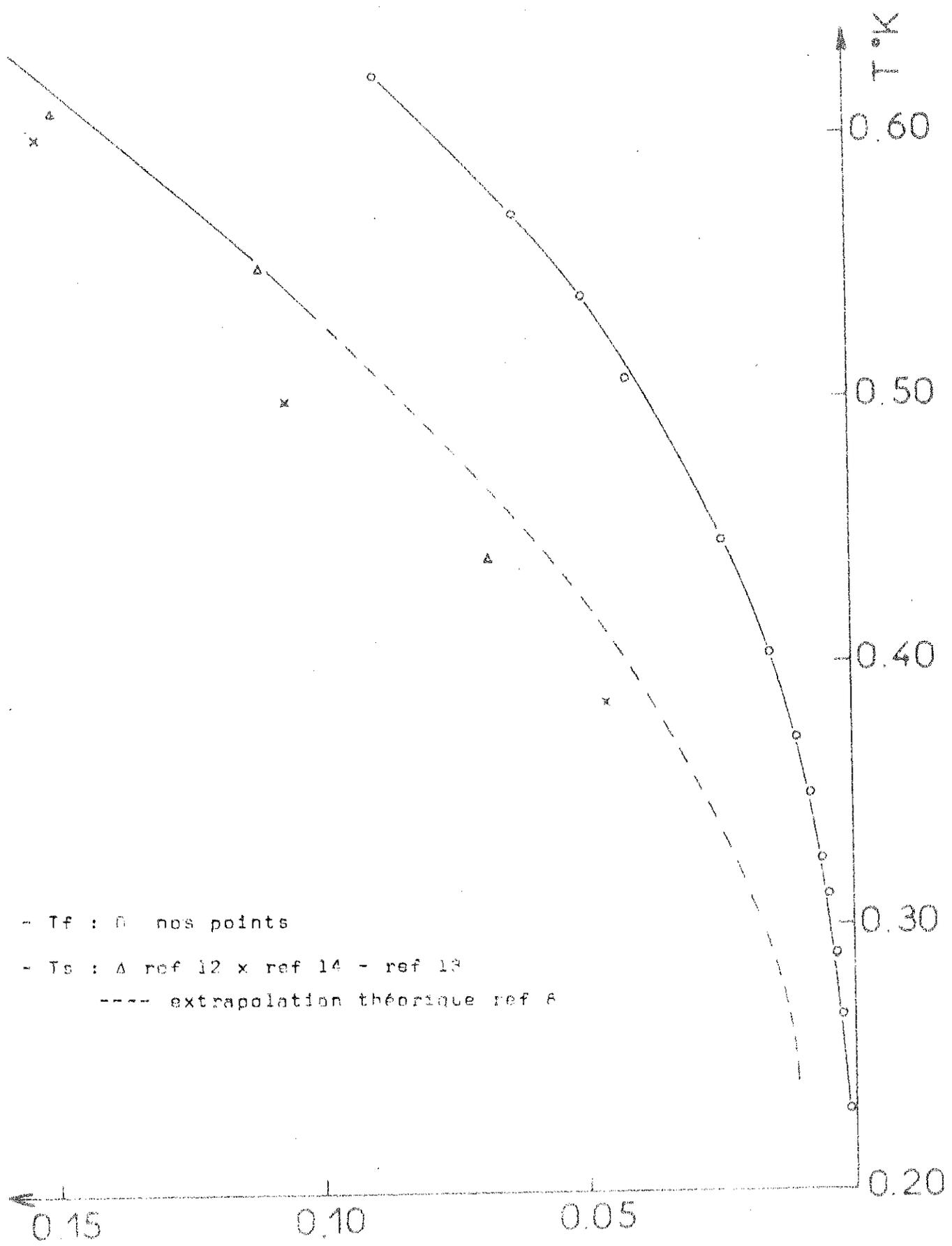


Fig.10 - DETECTION DU FILM  
Puissance de chauffage  $\dot{Q}$ , pression P

décroit avec la température et la puissance de chauffage reste à peu près constante. En-dessous de  $T_f$  une augmentation sensible de la pression et de la puissance de chauffage caractérisent l'apparition du film d' $^4\text{He}$ . Avec le porte-échantillon utilisé et pour une concentration donnée, ces phénomènes se produisent en-dessous d'une température  $T_f$  bien définie et reproductible.

Pour des concentrations  $\geq 1\%$  on assiste à une augmentation lente et progressive de la puissance de chauffage avant la formation du film superfluide d' $^4\text{He}$  dans le porte-échantillon. Cet apport de chaleur parasite provient de la condensation d'une partie de l' $^4\text{He}$  gazeux du tube de remplissage. En effet dans le gaz la concentration d' $^4\text{He}$  est supérieure à celle d'équilibre (28). Pour éliminer ce phénomène qui tend à masquer l'apparition du film, il est nécessaire d'effectuer un pompage faible mais continu sur le gaz au-dessus de l'échantillon. Ce pompage n'a pas d'effet notable sur la concentration du liquide. Pendant chaque expérience le gaz éliminé, dont la concentration d' $^4\text{He}$  est inférieure à celle de l'échantillon, ne représente que 0,1 % du gaz condensé.

Les valeurs de  $T_f$  obtenues sont données dans le tableau I et la courbe représentative  $T_f(X_4)$  peut être comparée (fig. 11) avec les résultats d'autres auteurs (12)(13) (14) pour la température de séparation de phase  $T_g$ . Les erreurs expérimentales ne peuvent expliquer la différence observée et la formation d'un film superfluide d' $^4\text{He}$  semble être un phénomène distinct de la séparation de phase se produisant à plus haute température.



-  $T_f$  : O nos points  
 -  $T_s$  :  $\Delta$  ref 12 x ref 14 - ref 13  
 ---- extrapolation théorique ref 6

$X_4$   
 Fig. 11 - Film superfluide dans les mélanges dilués d'<sup>4</sup>He

$10^3 X_4$	$T_f \text{ } ^\circ\text{K} \pm 2 \%$
0,70 $\pm$ 0,05	0,230
1,92 $\pm$ 0,10	0,255
2,76 $\pm$ 0,12	0,287
4,08 $\pm$ 0,15	0,312
5,4 $\pm$ 0,2	0,325
7,8 $\pm$ 0,3	0,348
10,2 $\pm$ 0,3	0,371
15,3 $\pm$ 0,3	0,403
24,0 $\pm$ 0,4	0,446
43,0 $\pm$ 0,4	0,508
50,5 $\pm$ 0,4	0,538
64,5 $\pm$ 0,5	0,570
89,3 $\pm$ 0,5	0,622

Tableau I

Température de formation d'un film superfluide d' $^4\text{He}$   
 $(T_f)$  en fonction de la concentration molaire d' $^4\text{He}$  ( $X_4$ )

## VI DISTINCTION ENTRE LA SEPARATION DE PHASE ET LA FORMATION DU FILM SUPERFLUIDE

Pour distinguer les deux phénomènes il était nécessaire de les étudier sur un même mélange.

Nous utilisons le porte échantillon (1) (fig. 5) qui permet de détecter un changement de densité de la couche inférieure du liquide. L'apparition du film est observée par une méthode identique à celle employée précédemment (V). Un capillaire de remplissage en inox (0,2 - 0,4) de faible périmètre est choisi pour réduire le débit du film donc les fuites de chaleur. La quantité d' $^4\text{He}$  séparée sous forme de film est limitée en vaporisant celui-ci à 1 cm au-dessus du porte-échantillon. Ce dernier est rempli partiellement par 0,5 cm<sup>3</sup> de mélange à  $\simeq 5,5\%$  d' $^4\text{He}$ . Les résultats obtenus sont présentés fig. 12.

Une augmentation brutale de la puissance de chauffage indique la formation d'un film superfluide d' $^4\text{He}$  à 0,54°K. A 0,44°K la puissance de chauffage atteint son maximum ce qui indique que le film est saturé. La séparation de phase se produit vers 0,42°K et se traduit par une diminution constante de la fréquence entre 0,42°K et 0,39°K.

La séparation de phase est donc un phénomène distinct de la formation du film superfluide et qui ne survient pas dès que le film est saturé.

Deux expériences supplémentaires nous permettent de confirmer cette différence.

Dans le circuit de remplissage est introduit un réservoir de 1 cm<sup>3</sup> de volume maintenu à 1°K. On condense 1,5 cm<sup>3</sup> du mélange qui remplit totalement le porte-échantillon et  $\simeq 0,7$  cm<sup>3</sup> du réservoir :

- 1 - Lors d'un refroidissement normal la même température de séparation de phase 0,42°K est obtenue, alors que la quantité d' $^4\text{He}$  séparée sous forme de film n'est pas limitée.

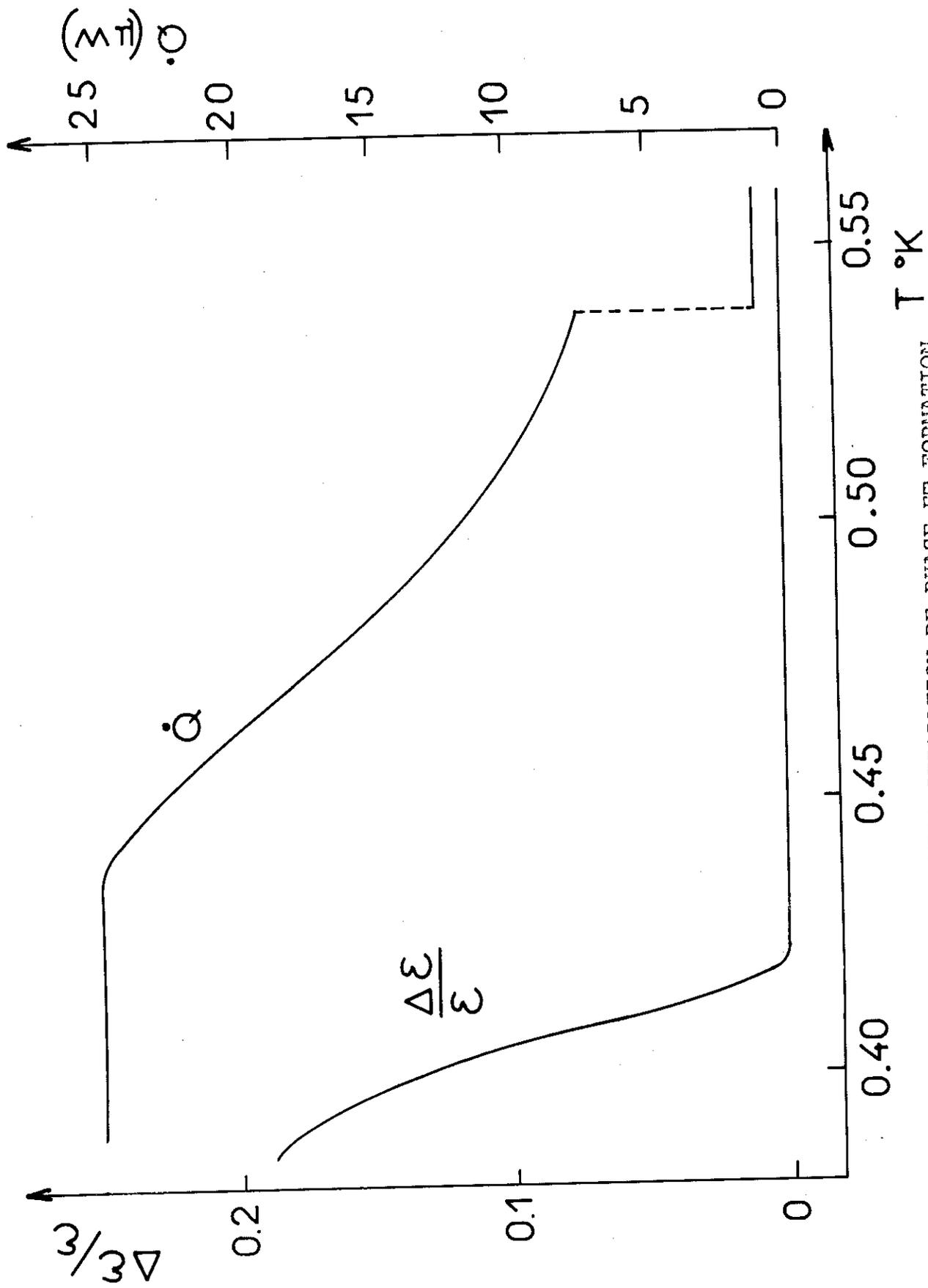


Fig. 12 - DISTINCTION ENTRE SEPARATION DE PHASE ET FORTIFICATION DU FILM SUPERFLUIDE (  $X_4 \approx 5,5 \%$  )

$\epsilon$  Constante diélectrique,  $\dot{Q}$  Puissance de chauffage

2 - L'échantillon est gardé pendant 2 heures à  $0,44^{\circ}\text{K}$ , c'est-à-dire en-dessous de  $T_f$  mais au-dessus de  $T_s$ . En continuant le refroidissement aucune variation de fréquence n'est observée vers  $0,42^{\circ}\text{K}$ , mais une nouvelle température de séparation de phase  $\simeq 0,36^{\circ}\text{K}$  est trouvée.

Dans ces deux expériences aucun film superfluide au-dessus du réservoir à  $1^{\circ}\text{K}$  n'est apparu. Le film apparaissant dans le porte-échantillon transporte l' $^4\text{He}$  jusqu'au réservoir où il se remélange. On appauvrit ainsi en  $^4\text{He}$  le mélange à très basse température. Le processus étant très lent, il n'a eu d'influence sur la concentration du liquide que lors de la seconde expérience.

Cette étude nous permet de conclure que la séparation de phase est une propriété du mélange liquide dans son ensemble alors que la formation du film superfluide est une séparation de surface, dépendant donc de la nature du porte-échantillon.

## VII SEPARATION DE PHASE DANS LES MELANGES DILUES D'<sup>4</sup>He

### 1 - Concentration des échantillons liquides

Comme nous l'avons constaté dans le chapitre précédent la séparation de surface ou formation de film superfluide d'<sup>4</sup>He tend à modifier la concentration du liquide. Pour rendre cet effet négligeable deux conditions sont à remplir :

- a) La totalité du mélange doit être à la même température pour éviter le transport d'<sup>4</sup>He vers un liquide à plus haute température. Nous avons donc étudié des mélanges de 0,5 cm<sup>3</sup> de volume remplissant partiellement le porte-échantillon 1 (fig. 5).
- b) Les quantités d'<sup>4</sup>He dans le film superfluide et dans le gaz doivent représenter une fraction négligeable de l'<sup>4</sup>He du liquide. Le film est évaporé très près du porte-échantillon ( $\approx 1$  cm) ce qui limite également la pression au-dessus du film à  $\approx 0,6$  mm Hg. Les volumes morts des circuits de remplissage, qui entre l'ambiante et le point d'évaporation présentent une température constamment décroissante, sont rendus très faibles.

L'erreur  $\Delta X_4$  due à une modification de concentration est estimée être toujours inférieure à  $10^{-5}$  et n'interviendra pas dans nos résultats.

### 2 - Température des échantillons

La détermination de  $T_g$  pour des mélanges dilués en <sup>4</sup>He nécessite un refroidissement à des températures  $\approx 0,15^\circ\text{K}$ . Il faut donc fortement diminuer la fuite de chaleur due à la recondensation du film qui avait perturbé nos expériences préliminaires. Celle-ci a pu être limitée à une valeur  $\leq 20^{\mu}\text{W}$ , en utilisant un capillaire inox (0,1 - 0,3). Un serpentín en cuivre de 10 cm de longueur relie ce capillaire au porte-échantillon. Il assure le transfert de la chaleur directement au cuivre sans passage par le liquide.

Pour effectuer des mesures exactes le thermomètre doit être à la température du liquide. Deux facteurs sont susceptibles d'entraîner un écart notable de ces températures.

a) La résistance thermique ou résistance de Kapitza entre le liquide et le cuivre :

- si le refroidissement ou le réchauffement sont trop rapides.
- si l'apport de chaleur au porte-échantillon est trop important.

b) La fuite de chaleur due au film qui malgré le serpentín parviendrait à réchauffer la surface supérieure du liquide.

Les mesures de  $T_s$  effectuées aussi bien lors du refroidissement que du réchauffement sont identiques. Ce résultat indique que notre temps de manipulation (60' de 0,3°K à 0,1°K) est suffisamment lent et que l'apport de chaleur au porte-échantillon ne modifie pas les températures.

La couche superfluide d' $^4\text{He}$  couvrant les parois favorise considérablement les échanges de chaleur. Une erreur  $\simeq 1\%$  entre les températures de l' $^3\text{He}$  et du cuivre (28) est réduite à  $\simeq 5 \cdot 10^{-3}$  grâce au film d' $^4\text{He}$ .

Une expérience supplémentaire a été réalisée pour vérifier que le liquide et plus particulièrement sa surface est toujours à la température du thermomètre. Une résistance thermométrique est introduite dans le porte-échantillon au niveau de la surface du liquide. Pour des mélanges 25 % et  $8 \cdot 10^{-4}$  aucun écart entre les deux thermomètres n'a pu être décelé, même jusqu'à 0,15°K pour cette dernière concentration.

En conclusion, les erreurs sur les concentrations et températures des mélanges dues aux conditions de manipulation seront bien inférieures à la précision de nos mesures.

### 3) Résultats

Une étude de la température de séparation de phase de mélanges dont la concentration molaire en  $^4\text{He}$  varie entre 0,21 % et 22,5 % a été réalisée. La variation de fréquence observée pour un échantillon de 9,72 % est présentée fig. 13. Il est possible à partir de la relation (III.17) de prévoir que la quasi totalité du changement de fréquence ( $\approx 12$  KHz) se produit en-dessous de  $T_s$  dans une plage de température :

$$(VII.1) \quad \Delta T \approx \frac{S_0}{x_4 V \left[ \frac{3}{2T} + \frac{NE_04}{RT^2} + \frac{V_0}{4} \right]}$$

Elle représente quelques  $10^{-3}$  °K pour nos échantillons les plus concentrés en  $^4\text{He}$  et plusieurs  $10^{-2}$  °K pour les mélanges les plus dilués en  $^4\text{He}$ . Cependant la détermination de  $T_s$  se fait avec une égale précision pour tous nos échantillons. Le processus de séparation est en effet immédiatement décelable en raison des grands changements de fréquence qu'il occasionne. La variation minimum de fréquence observée pour un  $\Delta T$  de  $2 \cdot 10^{-3}$  °K en-dessous de  $T_s$  est de 600 Hz pour l'échantillon à 0,21 % et elle atteint  $\approx 5$  KHz pour le mélange à 9,72 %. Ce sont donc les incertitudes sur nos mesures de températures, et elles seules, qui limitent notre connaissance de  $T_s$ .

Le tableau II rassemble les valeurs de températures de séparation de phase que nous avons obtenues et la fig. (14) représente nos résultats qui peuvent être comparés avec ceux d'autres auteurs.

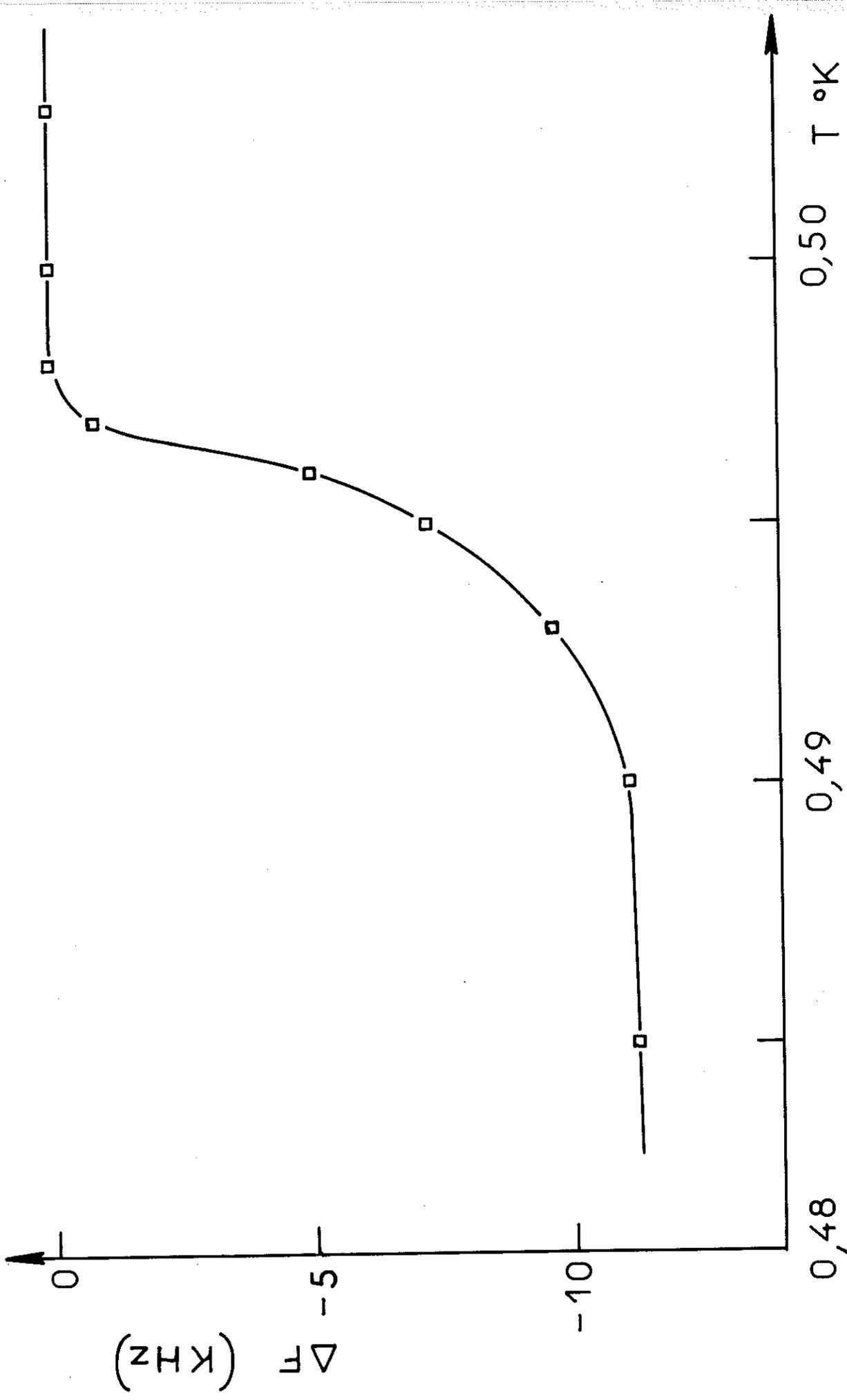


Fig. 13 - VARIATION DE FREQUENCE A LA SEPARATION DE PHASE  
 ( $\lambda_4 = 9,72 \text{ \AA}$ )

$X_4$ %	$T_s$ °K $\pm$ 2 %
0,216 $\pm$ 0,008	0,168
0,290 $\pm$ 0,015	0,183
0,36 $\pm$ 0,02	0,192
0,51 $\pm$ 0,02	0,208
0,78 $\pm$ 0,035	0,232
1,06 $\pm$ 0,03	0,254
2,21 $\pm$ 0,04	0,308
3,85 $\pm$ 0,05	0,364
5,50 $\pm$ 0,07	0,410
7,63 $\pm$ 0,09	0,462
9,72 $\pm$ 0,05	0,498
14,9 $\pm$ 0,1	0,615
18,7 $\pm$ 0,15	0,680
22,5 $\pm$ 0,1	0,740

Tableau II

Température de séparation de phase ( $T_s$ ) en fonction  
de la concentration molaire d' $^4\text{He}$  ( $X_4$ )

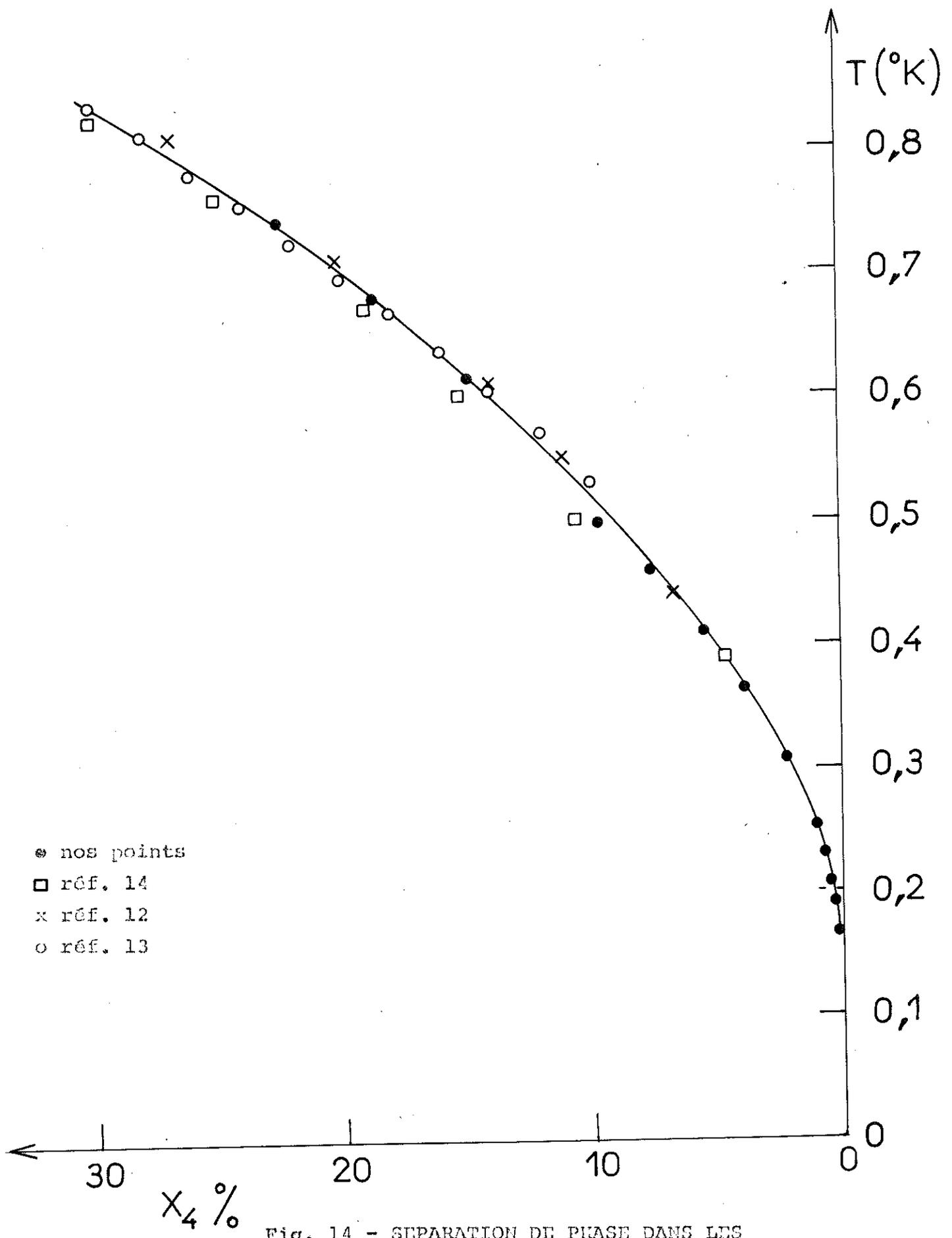


Fig. 14 - SEPARATION DE PHASE DANS LES MELANGES DILUES d'<sup>4</sup>He

### VIII DISCUSSION DES RESULTATS

#### 1 - Séparation de phase

En 1961 une forme numérique de la loi donnant la concentration en fonction de  $T_s$  était proposée (II.18). Les auteurs effectuaient des simplifications qui paraissaient alors vraisemblables.

Or, des études récentes sur les mélanges dilués en  $^3\text{He}$  (29) montrent qu'aucune séparation de phase n'est observée lorsque les concentrations molaires d' $^3\text{He}$  sont  $\leq 6,37\%$  et ceci jusqu'aux températures les plus basses atteintes  $\approx 0,02^\circ\text{K}$ . L'allure de la courbe de séparation de phase laisse à penser que ces mélanges restent homogènes jusqu'au zéro absolu.

Nous avons donc été amené à chercher une relation plus exacte liant  $X_4$  et  $T_s$ . En portant (II.14) et (II.10) dans (II.7), nous avons :

$$(VIII.1) \quad \frac{X_{4s}}{X_{4i}} = \frac{V_s}{N} \left( \frac{m_4^* k T_s}{2\pi k^2} \right)^{3/2} \exp \frac{NE_{04} + \mu_4^0 + BR(1-X_{4i})^2}{RT_s}$$

En utilisant la valeur de  $B$  obtenue au-dessus de  $0,4^\circ\text{K}$  (8)(14) cette relation peut s'écrire :

$$(VIII.2) \quad \log \frac{X_{4i}}{X_{4s}} T_s^{3/2} + \frac{1,57(1-X_{4i})^2}{T_s} = \frac{-C_1}{T_s} - \log C_2$$

où  $C_1$  et  $C_2$  sont considérées comme constantes

$$(VIII.3) \quad C_1 = \frac{NE_{04} + \mu_4^0}{R}$$

$$(VIII.4) \quad C_2 = \frac{V_s}{N} \left( \frac{m_4^* k}{2\pi k^2} \right)^{3/2}$$

Certains auteurs (14)(7) avaient envisagé l'existence d'excitations ayant un autre spectre d'énergie.

$$(VIII.5) \quad \xi_4 = -E_{04} + \frac{(p-p_0)^2}{2m_4^*}$$

où  $P_0$  est un paramètre.

A la suite de mesures de chaleur spécifique sur un mélange contenant  $\approx 5\%$  d' $^4\text{He}$  (14) ce type de spectre semblait plus apte à décrire les résultats obtenus. En suivant un raisonnement analogue à celui du chapitre II.4 et partant de ce type de spectre nous avons une relation, liant la concentration à la température de séparation de phase.

$$(VIII.6) \quad \text{Log} \frac{X_{4i}}{X_{4s}} T_s^{1/2} + \frac{1,57 (1-X_{4i})^2}{T_s} = \frac{-C_3}{T_s} - \text{Log} C_4$$

où  $C_3$  et  $C_4$  sont des constantes.

En utilisant nos résultats  $T_s(X_{4s})$  et les valeurs de  $X_{4i}$  d'autres expérimentateurs (29) nous avons tenté de lever l'incertitude concernant le spectre d'énergie des excitations. Les figures 15 et 16 sont les représentations graphiques des relations 2 et 6. Alors qu'il apparaît difficile d'aligner nos différents points pour une équation 6 (sauf en-dessous de  $0,25^\circ\text{K}$ ) on y parvient assez bien pour l'équation (2).

Nous avons par conséquent considéré des impuretés créant des excitations avec un spectre

$$\xi = -E_0 + \frac{p^2}{2m^*4}$$

Pour déterminer les coefficients  $C_1$  et  $C_2$  de (VIII.2) nous avons utilisé une machine à calculer électronique. Afin d'étudier l'influence possible de la concentration d' $^4\text{He}$  (la théorie s'appliquant aux mélanges dilués) nous lui avons fourni trois échantillonnages de nos résultats. Le premier comprend les mélanges dilués avec  $X_4 < 5\%$ , le second avec  $X_4 < 15\%$ , le troisième groupe tous nos résultats. Les valeurs de  $C_1$  et  $C_2$  obtenues dans chaque cas différent au plus de 2%. La théorie des impuretés isotopiques semble donc s'appliquer pour des mélanges contenant jusqu'à  $\approx 20\%$  d' $^4\text{He}$ .

$$\text{Log} \left[ \frac{X_{4i}}{X_{4s}} T^{1/2} \right] + \frac{1.57}{T} (1 - X_{4i})^2$$

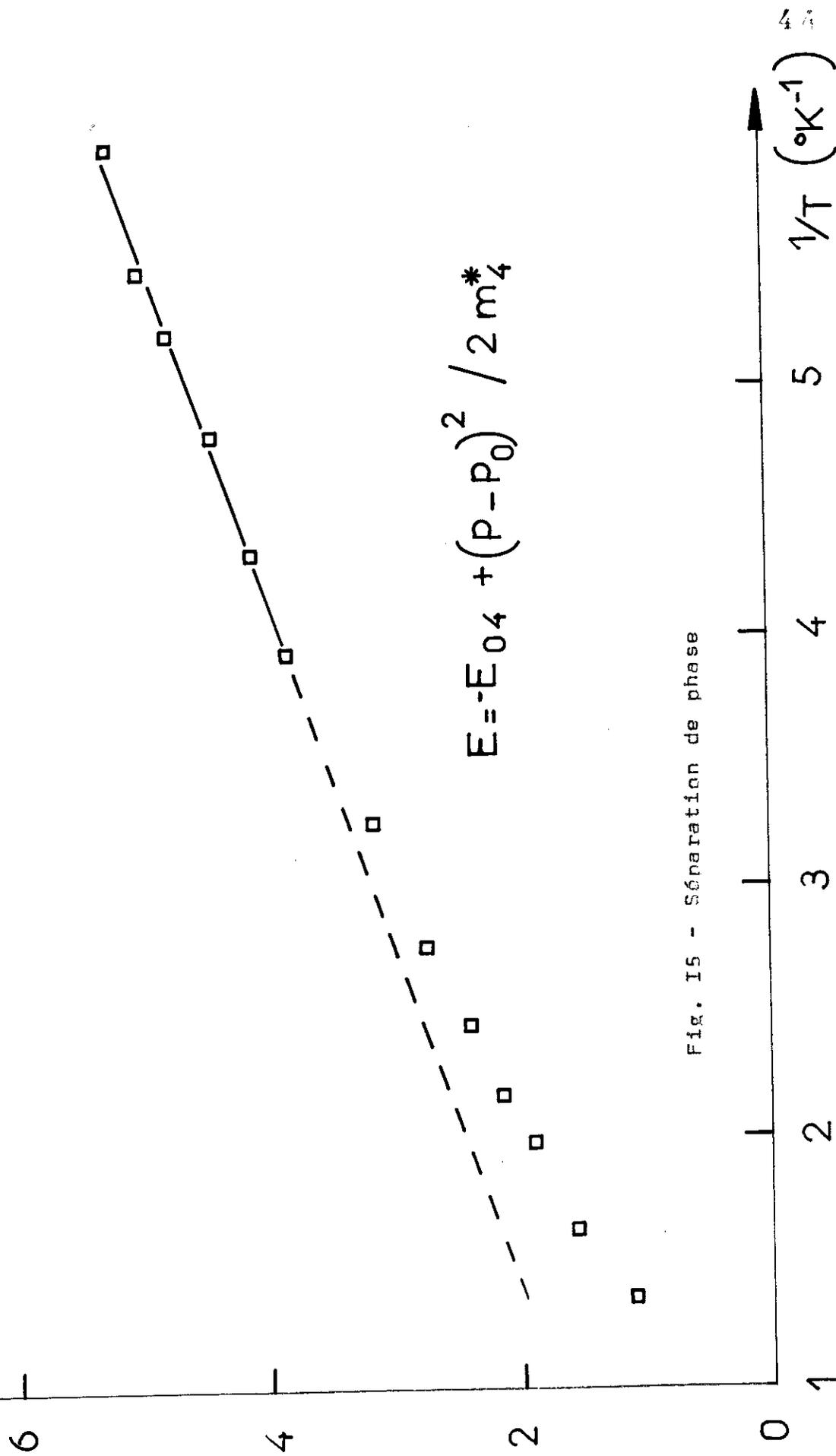


Fig. 15 - Séparation de phase

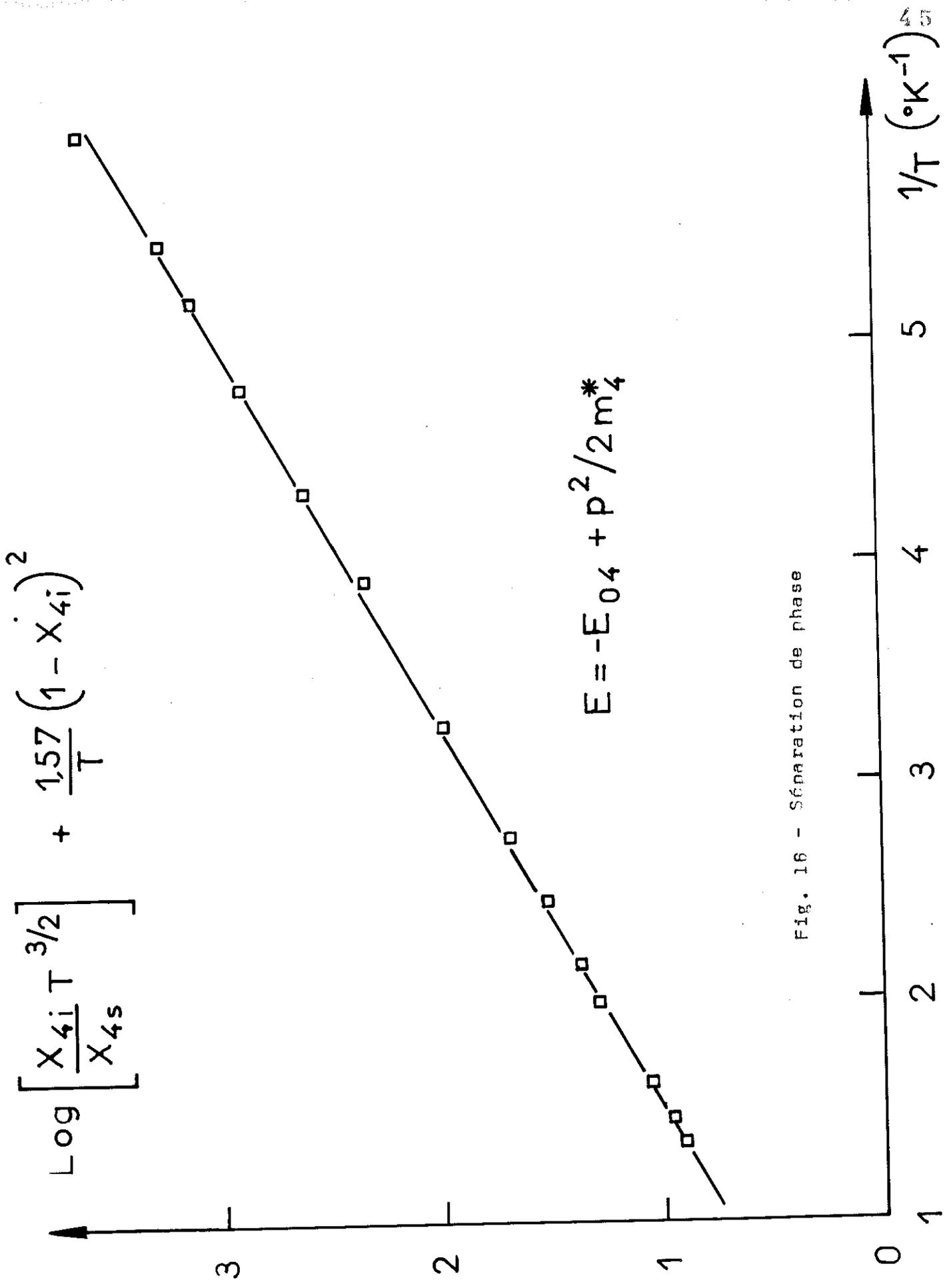


Fig. 16 - Séparation de phase

Nous avons la relation :

$$(VIII.7) \quad \frac{X_{4s}}{X_{4i}} = 0,91 T_s^{3/2} \exp \frac{-0,58 + 1,57 (1-X_{4i})^2}{T_s}$$

Des valeurs de  $C_1$  et  $C_2$  on déduit la masse effective d'un atome d' $^4\text{He}$  et l'énergie potentielle des atomes d' $^4\text{He}$  dans l' $^3\text{He}$  :

$$m^*_4 = 4,65 m_4$$

où  $m_4$  est la masse réelle de l'atome d' $^4\text{He}$

$$\text{et } NEo_4 = 54,7 \text{ J/mole}$$

Il n'existe malheureusement que très peu de renseignements qui nous permettent d'effectuer des comparaisons. A partir de mesures de chaleur spécifique (14) une énergie potentielle  $NEo_4 \approx 53,6 \text{ J/mole}$ , indépendante de la température, a été déterminée pour un échantillon ( $X_4 \approx 5 \%$ ). Cette valeur ne diffère de la nôtre que d'environ 2 %. La masse effective que proposaient Edwards et Daunt (8)  $m^*_4 = 5,3 m_4$  ne peut être donnée qu'à titre indicatif car à l'époque les auteurs manquaient de résultats expérimentaux.

Nous pourrions, à postériori, vérifier que les conditions d'application de la statistique de Boltzmann sont bien remplies. Connaissant  $m^*_4$  et  $Eo_4$  on trouve notamment que pour tous nos échantillons

$$T_s \geq 3,6 T_0$$

où  $T_0$  est la température de dégénérescence (10).

Nous avons par nos mesures mis en évidence que la théorie sur les impuretés isotopiques permet de décrire la séparation de phase dans les mélanges dilués d' $^4\text{He}$ . Cette théorie s'applique pour des concentrations molaires

d' $^4\text{He}$   $\leq 22,5$  % lorsqu'on considère des excitations créant un spectre d'énergie:

$$\xi = - E_{04} + \frac{p^2}{2 m^*_4}$$

La relation (VIII.7) indique que la séparation de phase se produira jusqu'au zéro absolu pour les mélanges dilués en  $^4\text{He}$ , contrairement à ce que l'on observe dans les échantillons dilués en  $^3\text{He}$ . Pour que cette équation soit toujours vérifiée, il faut cependant que l'énergie potentielle  $E_{04}$  ne varie pas ou très peu avec la concentration et la température.

Il serait souhaitable d'entreprendre de nouvelles études (enthalpie, viscosité, diffusion des impuretés, conductivité thermique) qui augmenteraient notre connaissance des mélanges dilués d' $^4\text{He}$ . Elles fourniraient notamment des valeurs de  $E_{04}$  et  $m^*_4$  que nous pourrions comparer avec les nôtres et permettraient de vérifier leur indépendance vis-à-vis de la concentration et de la température.

## 2 - Film superfluide

Nous avons interprété la formation du film superfluide, à une température  $T_f$ , comme une séparation de surface.

A  $T_f$  deux phases sont en équilibre :

- un film superfluide , riche en  $^4\text{He}$  sur les parois du porte-échantillon.
- la quasi totalité du liquide qui subsiste sous forme d'un mélange dilué en  $^4\text{He}$  et dont la concentration reste à peu près celle de l'échantillon initial s'il n'y a pas de transport d' $^4\text{He}$  par le film.

Dans ces deux phases les potentiels chimiques de chaque composant doivent être les mêmes. L'existence d'une température  $T_f \neq T_g$  peut donc s'expliquer par une différence entre les potentiels chimiques des atomes d' $^4\text{He}$  au coeur du liquide et au voisinage des parois.

L'étude théorique des propriétés thermodynamiques des films d'hélium a fait l'objet de nombreuses recherches (30 à 33). En dépit de l'état incertain de la théorie (2), il est possible de considérer un modèle simple dans lequel n'interviendraient que les forces d'interaction de Van Der Waals entre les atomes d' $^4\text{He}$  et les parois.

Le changement de potentiel chimique  $\Delta\mu$  (par atome) provoqué par les forces d'interactions s'écrit (32) :

$$\Delta\mu = \frac{-a}{d^3}$$

$a$  est un paramètre dépendant de la nature des parois,  $d$  est la distance entre la paroi et l'atome d' $^4\text{He}$ . La concentration d' $^3\text{He}$  dans le film n'est pas connue, cependant, en première approximation, on peut l'estimer suffisamment faible pour écrire :

$$(VIII.9) \quad \mu_{4f} \approx \mu_4^0 + N\Delta\mu$$

où  $\mu_{4f}$  est le potentiel chimique molaire d' $^4\text{He}$  dans le film, Les potentiels chimiques de l' $^4\text{He}$  dans le film et dans l'échantillon étant égaux, on obtient à partir de (VIII.9 et II.10) :

$$(VIII.10) \quad X_4 = \frac{V_s}{N} \left( \frac{m^*_4 k T_f}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \frac{NE_04 + \mu_4^0 + N\Delta\mu}{RT_f}$$

qui s'écrit aussi :

$$(VIII.11) \quad \frac{3}{2} \log T_f - \log X_4 = \frac{-(N\Delta\mu + NE_04 + \mu_4^0)}{RT_f} \\ + \log \frac{N}{V_s} \left( \frac{2\pi \hbar^2}{m^*_4 k} \right)^{3/2}$$

Une représentation graphique de cette équation, pour nos valeurs expérimentales  $T_f(X_4)$  est donnée fig. 17. On constate que le modèle choisi permet de décrire nos résultats. La meilleure approximation est :

$$(VIII.12) \quad X_4 = 1,17 T_f^{3/2} \exp \frac{-1,2}{T_f}$$

On peut déduire de cette relation :

$$(VIII.13) \quad \Delta_4^y = - 0,62 k$$

Utilisant la valeur du paramètre  $a$ , déterminée par ailleurs, (32)(33) on constate que l'énergie d'interaction trouvée correspond à celle prévue pour un atome d' $^4\text{He}$  distant  $\approx 20 \text{ \AA}$  d'une surface plane de cuivre. L'ordre de grandeur de cette distance correspond bien avec les épaisseurs typiques de films non saturés. La valeur de  $m_4^*$  que nous obtenons est supérieure  $\approx 25 \%$  à celle trouvée lors de nos mesures sur la séparation de phase. Il est facile d'expliquer cette différence si l'on tient compte du fait que nous avons complètement négligé la concentration en  $^3\text{He}$  dans le film. Une simplification du même type avait entraîné une erreur importante sur  $m_4^*$  lors de l'extrapolation théorique d'Edwards et Daunt (8).

On ne peut poursuivre plus avant l'interprétation de nos résultats à partir du modèle simplifié choisi. Cependant, notre étude sur les films nous permet de tirer quelques conclusions intéressantes.

- 1° - Les forces de Van der Waals étant principalement responsables de la formation du film,  $T_f$  dépendra de la nature du porte-échantillon (matériau utilisé, état de surface).
- 2° - En-dessous de la température de formation du film on risque de modifier la concentration du mélange dilué si l'on ne prend pas garde de limiter le transport d' $^4\text{He}$  vers les circuits à plus haute température.

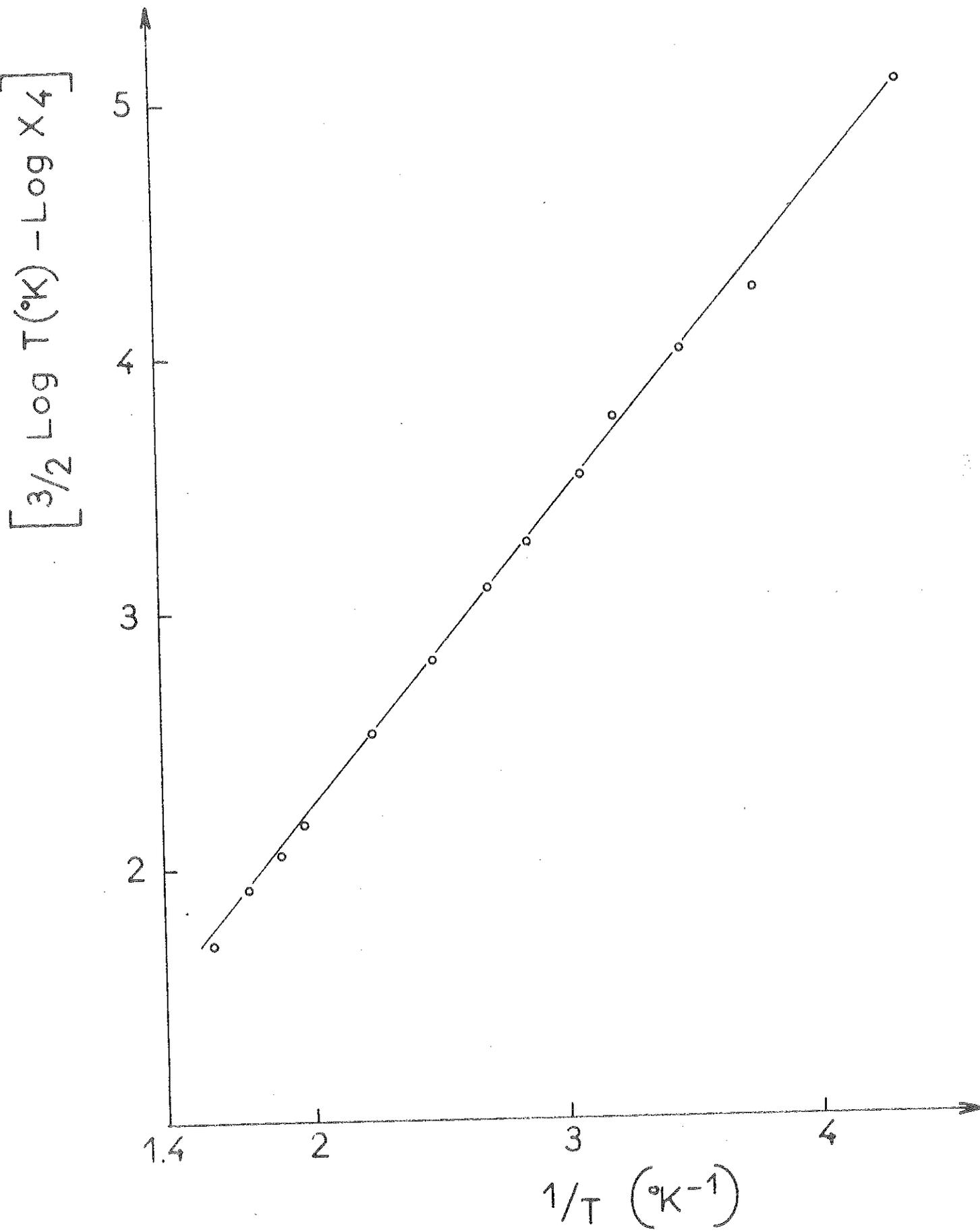


Fig. 17 - Film superfluide

3° - En utilisant les propriétés du film une purification de l'<sup>3</sup>He peut être réalisée. Il suffit en effet d'éliminer l'<sup>4</sup>He transporté par le film et qui se vaporise dans les circuits de remplissage. L'étude d'un appareil purificateur d'<sup>3</sup>He conçu sur ce principe fait l'objet de la seconde partie de ce mémoire.

-:-:-:-

Deuxième partie

----

APPAREIL PURIFICATEUR D'HELIUM 3

## I) INTRODUCTION

Depuis une dizaine d'années, de nombreux laboratoires ont entrepris des recherches sur l' $^3\text{He}$  pur liquide à très basses températures. Dans ce domaine de températures, il est souvent nécessaire de travailler avec des échantillons de très grande pureté pour éliminer les risques d'erreur dus à la présence d' $^4\text{He}$ . L' $^3\text{He}$  que l'on trouve dans le commerce contient généralement une concentration molaire d' $^4\text{He}$  supérieure ou égale à  $2 \cdot 10^{-4}$ . Aussi, de nombreux expérimentateurs (35) (36) se contentent d'utiliser l'autopurification. L'élimination de l'impureté se réalise automatiquement en raison de la séparation de phase, lorsqu'on abaisse la température. Cependant cette technique ne peut s'appliquer que si les concentrations initiales sont faibles et à très basses températures.

Certains utilisateurs ont cherché à obtenir de l' $^3\text{He}$  contenant moins de 0,01 % d' $^4\text{He}$ . La distillation est alors la méthode la plus généralement employée pour purifier. Elle a été notamment étudiée par Pashkov et Zinov'eva (37) ainsi que par Wheatley et ses collaborateurs (35) qui ont obtenu de l' $^3\text{He}$  dont la concentration molaire en  $^4\text{He}$  était 1 p.p.m. ( $10^{-6}$ ).

Les études sur les mélanges liquides d' $^3\text{He}$  et d' $^4\text{He}$  et le récent développement des réfrigérateurs à dilution ont conduit des laboratoires à contaminer fortement l' $^3\text{He}$ . La récupération de ce gaz rare et coûteux nécessite alors la réalisation de purificateur à  $^3\text{He}$ . Les colonnes de distillation se révèlent peu adaptées pour purifier les mélanges à fortes concentrations d' $^4\text{He}$ . En effet, elles ne permettent de récupérer qu'une fraction de l' $^3\text{He}$  initial purifié.

A la suite de nos expériences (38) (39), nous avons mis à profit l'apparition du film superfluide d' $^4\text{He}$  pour effectuer une purification (Partie I). Cette technique devait nous permettre d'atteindre des concentrations finales de quelques p.p.m., à partir de mélanges à fortes concentrations d' $^4\text{He}$ , en récupérant la quasi totalité de l' $^3\text{He}$ . Nous avons donc construit un appareil pouvant refroidir  $5\text{ cm}^3$  de mélange liquide à une température d'environ  $0,1^\circ\text{K}$ . Cette température correspond, d'après la formule (VIII-12) trouvée précédemment, à l'apparition d'un film, pour une concentration molaire en  $^4\text{He}$  inférieure à  $10^{-6}$ . Nous pouvons donc espérer une concentration finale de cet ordre.

- ① Reservoir  $^4\text{He}$
- ② interrupteur thermique
- ③ porte échantillon faible concentration
- ④ porte échantillon forte concentration

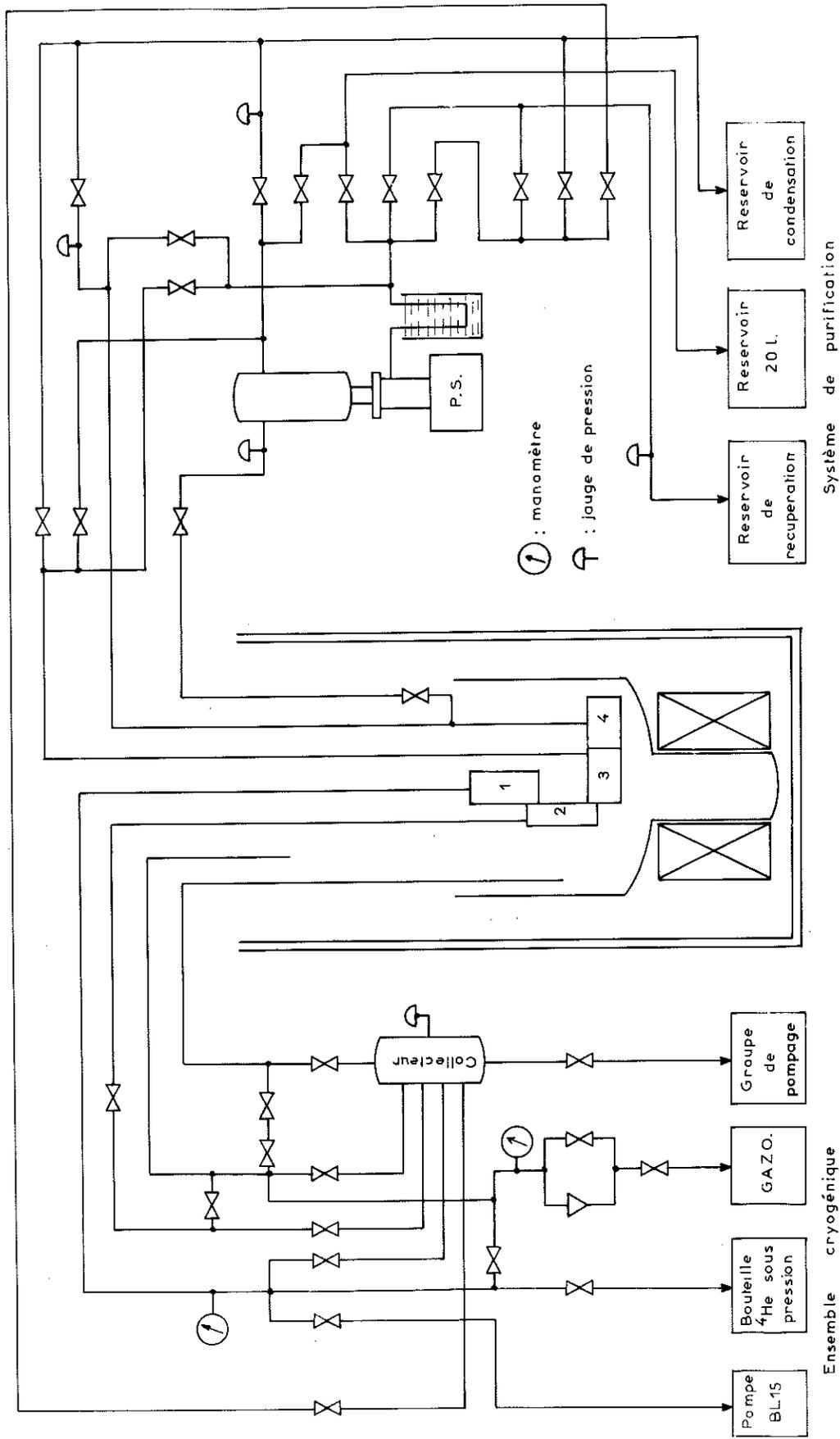
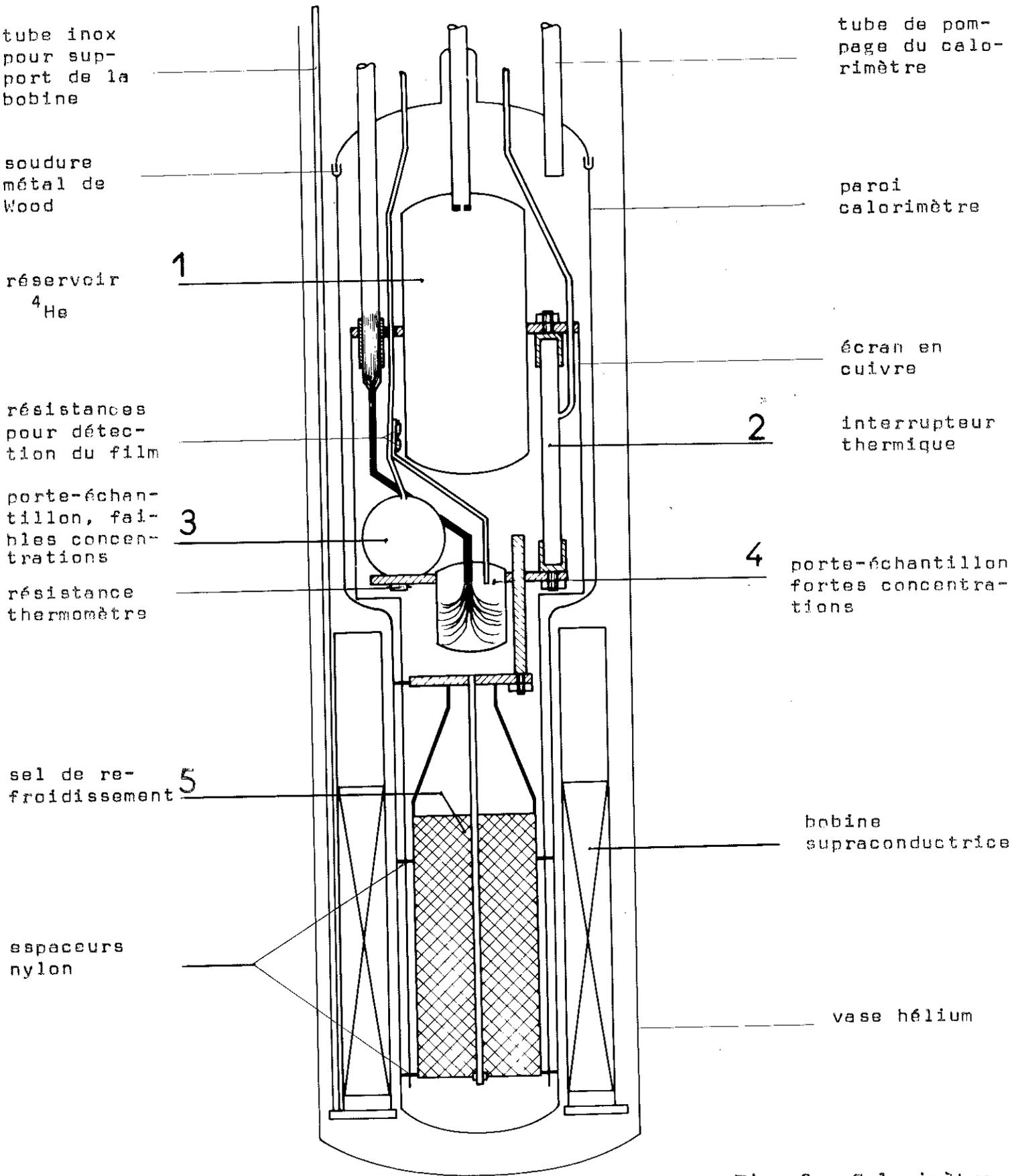


Fig.1. Appareillage expérimental



tube inox pour support de la bobine

soudure métal de Wood

réservoir  $^4\text{He}$

résistances pour détection du film

porte-échantillon, faibles concentrations

résistance thermomètre

sel de refroidissement

espaceurs nylon

tube de pompage du calorimètre

paroi calorimètre

écran en cuivre

interrupteur thermique

porte-échantillon fortes concentrations

bobine supraconductrice

vase hélium

1

2

3

4

5

Fig. 2 - Calorimètre

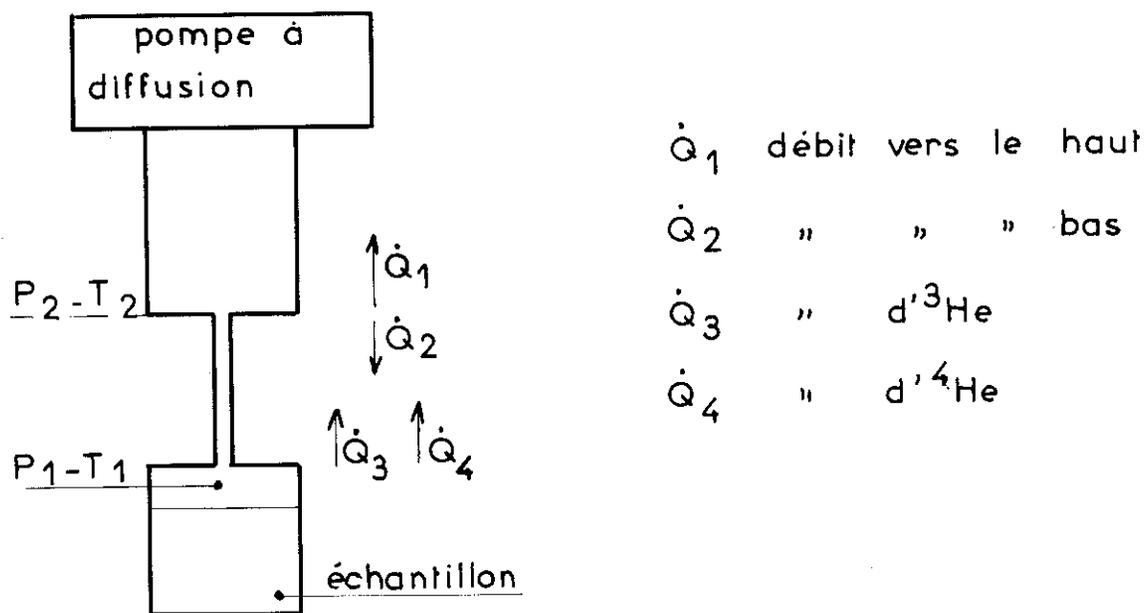


FIG. 3 - Schéma du circuit selectif

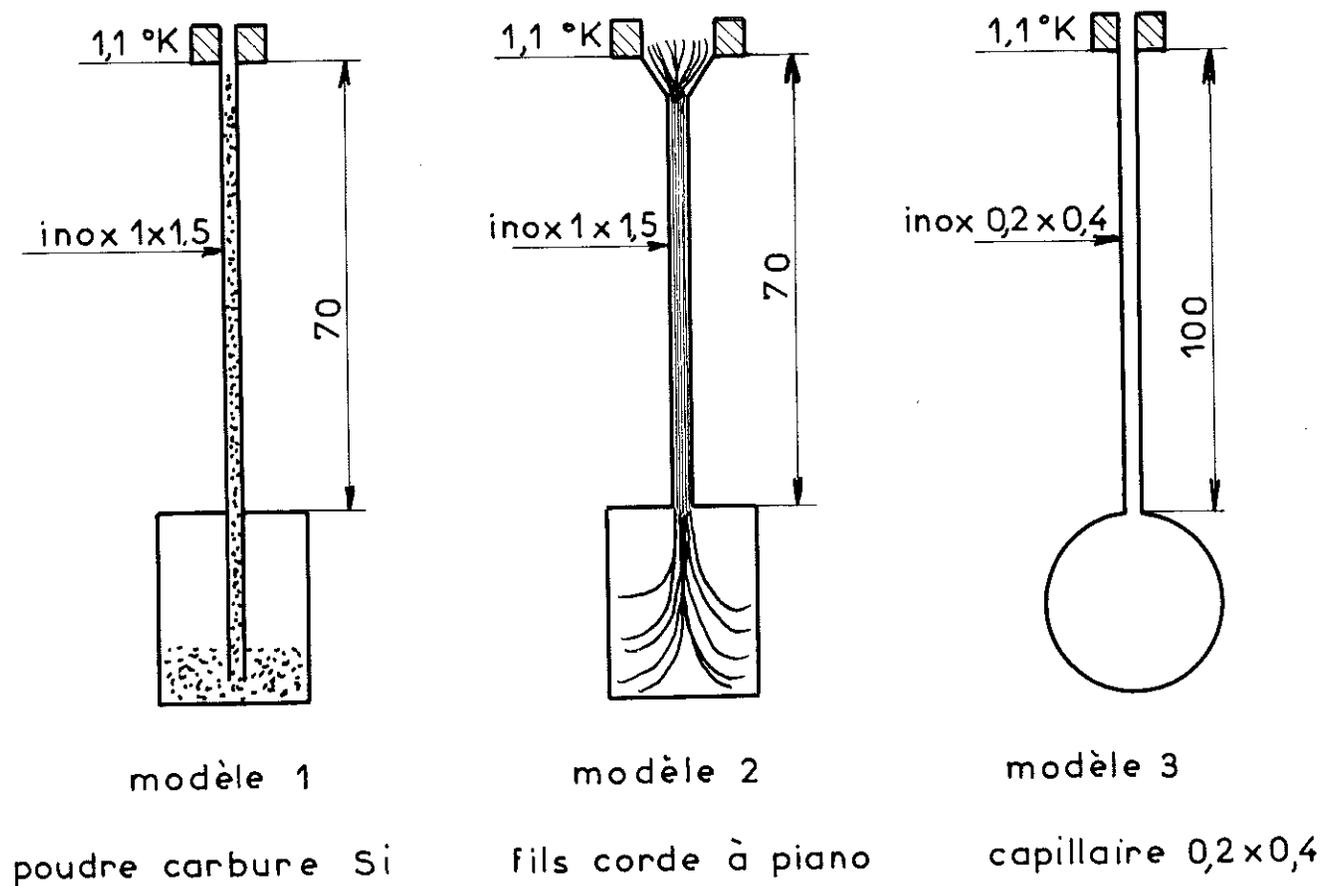
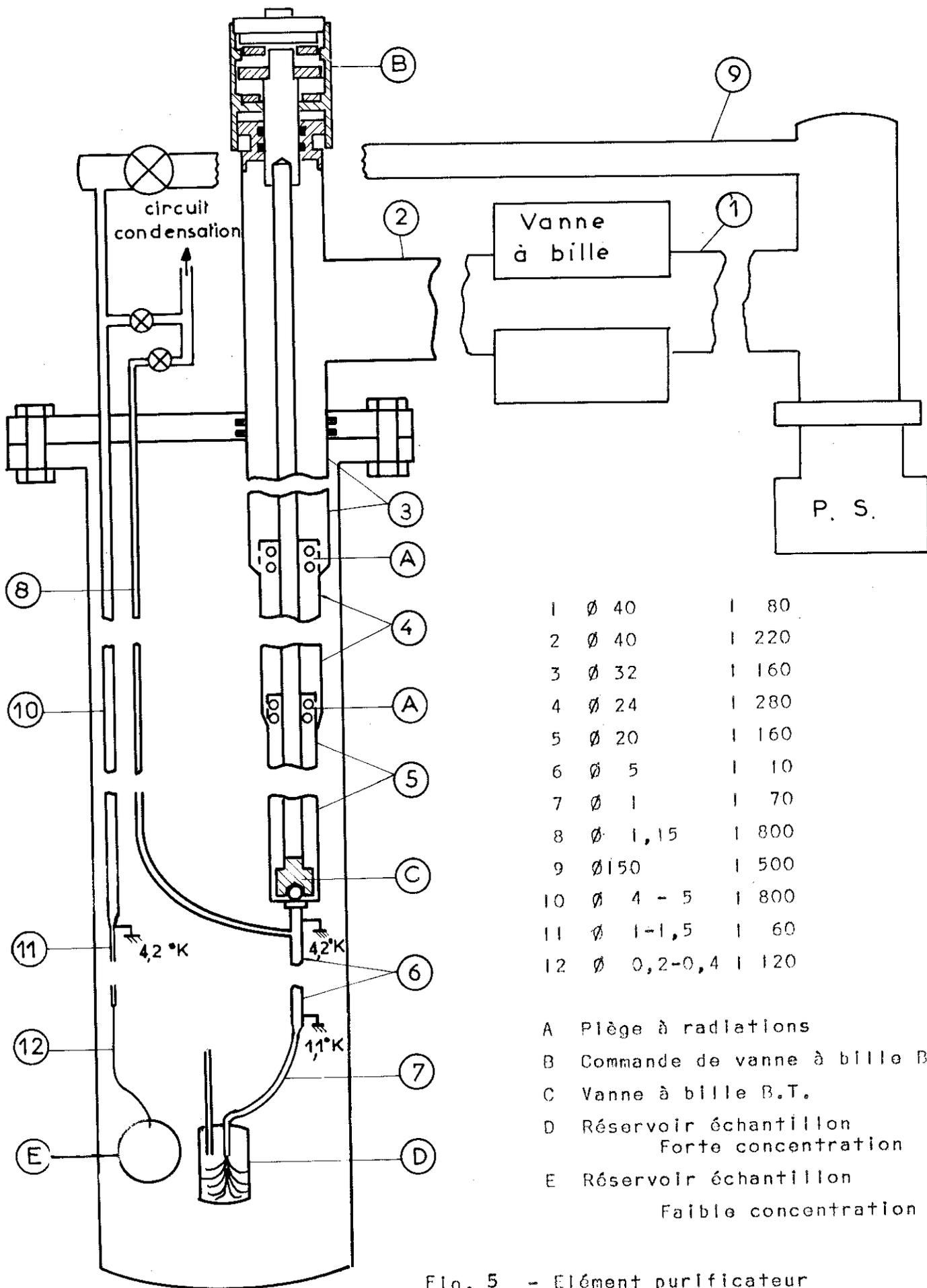


FIG. 4 - Circuits selectifs en  $^4\text{He}$



1	∅ 40	l 80
2	∅ 40	l 220
3	∅ 32	l 160
4	∅ 24	l 280
5	∅ 20	l 160
6	∅ 5	l 10
7	∅ 1	l 70
8	∅ 1,15	l 800
9	∅ 150	l 500
10	∅ 4 - 5	l 800
11	∅ 1-1,5	l 60
12	∅ 0,2-0,4	l 120

- A Piège à radiations
- B Commande de vanne à bille B.T.
- C Vanne à bille B.T.
- D Réservoir échantillon Forte concentration
- E Réservoir échantillon Faible concentration

Fig. 5 - Élément purificateur

## II) APPAREILLAGE EXPERIMENTAL

Nous avons réalisé un purificateur de laboratoire, d'encombrement minimum, pouvant s'intégrer en appareil complémentaire dans une manipulation sur l' $^3\text{He}$  ou sur un réfrigérateur à dilution. Sa possibilité d'utilisation dans différents montages nous a conduit à le rendre mobile et facilement transportable.

Ce purificateur est constitué par :

- l'ensemble cryogénique
- l'élément purificateur
- des réservoirs pour stockage, condensation et récupération des mélanges
- un groupe de mesure pour déterminer la température de formation du film superfluide.

### 1 - L'ensemble cryogénique

Nous avons cherché à refroidir l'échantillon à une température de  $0,1^\circ\text{K}$ , ou inférieure, et à la maintenir pendant un temps suffisant, de l'ordre d'une heure, pour assurer une purification efficace. Ceci nous a amené à réaliser un ensemble cryogénique à deux étapes de refroidissement représenté figures 1 et 2.

Le bain d'hélium contenant environ 6 litres de liquide reste à la température de  $4,2^\circ\text{K}$ . Jusqu'à celle-ci, le refroidissement, à l'intérieur de l'enceinte de mesure, ou calorimètre, est assuré par gaz d'échange d'hélium.

Le premier étage de réfrigération est constitué par un réservoir d' $^4\text{He}$  placé dans le calorimètre (fig. 2). Ce réservoir est rempli par  $70\text{ cm}^3$  de liquide  $^4\text{He}$ , soit environ 50 litres TPN (18). La condensation s'effectue à  $4,2^\circ\text{K}$ , à partir d'une bouteille d' $^4\text{He}$  gazeux sous pression à travers un piège à zéolithe plongé dans l'azote pour éliminer l'air. Une pompe ayant un débit de  $15\text{ m}^3/\text{h}$  permet d'abaisser la pression au-dessus de ce réservoir d' $^4\text{He}$  liquide.

La seconde étape du refroidissement est assurée par la désaimantation adiabatique d'un sel paramagnétique d'alun de fer ammonium. Ce sel a une masse de 200 gr, soit environ 0,4 ion gramme (41). Son aimantation est réalisée à l'aide d'une bobine supraconductrice. Le champ appliqué est de 20 KOe.

L'interrupteur thermique, entre l'échantillon et le réservoir d' $^4\text{He}$ , est un bulbe qui peut être mis en communication avec un volume contenant  $20\text{ cm}^3$  TPN d' $^4\text{He}$ . En dessous de  $3^\circ\text{K}$ , il y a formation de liquide dans ce bulbe et la condensation assure un bon contact thermique.

## 2 - L'élément purificateur

### a) Détermination de la géométrie du circuit sélectif d' $^4\text{He}$ assurant une purification efficace.

Considérons le schéma de la figure 3. Supposons l'échantillon de concentration d' $^4\text{He}$   $X_4$  refroidi à une température  $T_1$  inférieure à  $T_f(X_4)$ . La pression  $P_1$  règne au-dessus du mélange liquide dont la vapeur est essentiellement composée d' $^3\text{He}$ . Le débit du film  $\dot{Q}_4$  est proportionnel au périmètre minimum que l'on trouve entre les points de formation et d'évapore-

tion du film (42).

$$\dot{Q}_4 = \alpha p$$

avec  $p$  = périmètre minimum

et  $\alpha$  = paramètre dépendant de l'épaisseur du film

Le débit d' $^3\text{He}$   $\dot{Q}_3$  sera pratiquement nul pour une température  $T_1 = 0,2^\circ\text{K}$  car  $P_1 = 10^{-5}$  mmHg. Pour une température  $T_1 = 0,5^\circ\text{K}$  on déduit, à partir du libre parcours moyen des atomes d' $^3\text{He}$ , que l'écoulement est visqueux (43).

Au point d'évaporation du film, la température  $T_2$  est voisine de  $1^\circ\text{K}$  et la pression  $P_2$  correspond à la tension de vapeur de l' $^4\text{He}$  à cette température.

Le débit  $\dot{Q}_2$  vers le bas, dû à la recondensation, est également caractérisé par un régime visqueux. Pour un régime de ce type, le débit est réduit si l'on diminue la section efficace de pompage et si l'on augmente le périmètre (41).

Enfin,  $\dot{Q}_1$ , le débit vers le haut, dépend des dimensions des tubes de pompage du point d'évaporation jusqu'à la pompe.

Pour que la purification soit efficace, il faut :

- un débit du film et une vitesse de pompage vers le haut importants,
- un débit d' $^3\text{He}$  et une recondensation faibles.

On constate que la recherche de  $\dot{Q}_2$  et  $\dot{Q}_3$  petits avec un fort débit du film  $\dot{Q}_4$  conduit à réaliser un circuit dont la géométrie est caractérisée par :

- une section efficace très faible
- un périmètre très grand

Il faut par ailleurs que les dimensions des tubes de pompage entre le point d'évaporation du film et la pompe à diffusion soient telles qu'elles permettent un débit  $\dot{Q}_1$  (pour  $P_2 = 0,12$  mm Hg + tension de vapeur de  $1^4\text{He}$  à  $1^\circ\text{K}$ ), supérieur au débit du film  $\dot{Q}_4$ .

#### b) Choix du circuit sélectif en $^4\text{He}$

Le circuit sélectif est destiné à amplifier le débit d' $^4\text{He}$  et atténuer celui d' $^3\text{He}$ . Nous présentons sous forme de tableau les performances des différents modèles essayés (Fig. 4).

Type de circuit	Volume $^4\text{He}$ TPN éliminé/heure (film saturé)	Périmètre minimum estimé
1- Poudre de carbure de Si Ø des grains 20 dans tube (1-1,5)	80 cm <sup>3</sup> /h	
2- 80 fils de corde à piano (0,1) dans un tube (1-1,5)	310 cm <sup>3</sup> /h	28,4 mm
3- Tube 0,2-0,4	8 cm <sup>3</sup> /h	0,62 mm

- Circuit 1 : le périmètre que l'on pouvait espérer si le tassement des différentes couches de grains avait

été parfait, était de 600 mm. Le coefficient de proportionnalité déterminé expérimentalement étant de  $13 \text{ cm}^3/\text{h}/\text{mm}$  de périmètre, nous pouvions donc prévoir un débit de  $7.800 \text{ cm}^3/\text{h}$ . En réalité, le débit du film d' $^4\text{He}$  dépendant du périmètre minimum, il suffit d'une couche incomplète pour diminuer considérablement celui-ci. L'autre désavantage est de nécessiter un volume important de poudre. Il faut en effet que dans la boîte contenant l'échantillon le film soit transporté le long des grains pour éviter que le débit ne soit limité par le tube de (1-1,5). L'importante surface des grains adsorbera une forte quantité d' $^4\text{He}$  (39) (44). Cette surface étant de  $= 3.10^3 \text{ cm}^2$ , nous pouvons écrire :

$$V \text{ } ^4\text{He adsorbé} = \epsilon \cdot S$$

avec  $\epsilon$  = épaisseur d' $^4\text{He}$  adsorbé =  $20 \text{ \AA}$

$S$  = surface d'adsorption

$$V \text{ } ^4\text{He} = 2.10^{-7} \cdot 3.10^3 = 6.10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ } ^4\text{He liquide}$$

ce qui limitera la concentration minimale à :

$$X = 2.10^{-4}$$

- Circuit 2 : utilisant 80 fils de corde à piano de  $\varnothing 0,1$  introduits dans un capillaire inox (1-1,5) ce circuit a été en définitive choisi pour réaliser les purifications de mélanges à fortes concentrations d' $^4\text{He}$  initiales. Nous voyons que le débit d' $^4\text{He}$  est suffisant pour assurer une purification en un temps raisonnable. Le débit d' $^3\text{He}$  est faible en raison de la petite section efficace de pompage. Enfin la surface d'adsorption estimée devrait limiter les concentrations molaires minimales d' $^4\text{He}$  à environ  $3.10^{-6}$ .

- Circuit 3 : à la suite des résultats (IV-2) obtenus avec le circuit 2 qui ne permettait pas d'atteindre la pureté finale prévue, nous avons réalisé ce circuit. Il a donc

été étudié pour purifier des échantillons de concentrations initiales inférieures à 0,1 % et parvenir à des concentrations finales de l'ordre du p.p.m. Le porte-échantillon est une sphère en inox dont la surface interne a été traitée par passivation. La surface d'adsorption estimée des circuits et de la sphère est de  $15,2 \text{ cm}^2$ . Le volume d' $^4\text{He}$  adsorbé est de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$ . On peut donc espérer :  $X_{\text{min}} = 10^{-6}$ .

### c) Description de l'élément purificateur

L'appareil définitif est présenté figure 1. Une description plus détaillée de l'élément purificateur est donnée figure 5. La mesure de la température de l'échantillon s'effectue à l'aide d'une résistance de carbone  $220 \Omega$  speer, placée dans un pont de Wheatstone.

On distingue deux parties dans le système de purification :

#### 01 - Le purificateur forte concentration qui comprend :

- un circuit à forte vitesse de pompage, entre le point d'évaporation du film et la pompe à diffusion, de débit  $>7 \text{ l atm/h}$ .
- un circuit de condensation arrivant sous la vanne à bille, ce qui évite un volume mort trop important.
- un réservoir cylindrique en cuivre de  $7,5 \text{ cm}^3$  contenant l'échantillon.
- un capillaire inox (1-1,5) rempli de 80 fils de corde à piano (0,1) (voir fig. 4). Sur un second capillaire inox (1-1,5) bouché à son extrémité, sont montées une résistance de mesure  $47 \Omega$  peer et une résistance de chauffage en constantan de  $100 \Omega$ .

A l'aide du stabilisateur électronique vu précédemment, on détecte l'apparition du film superfluide.

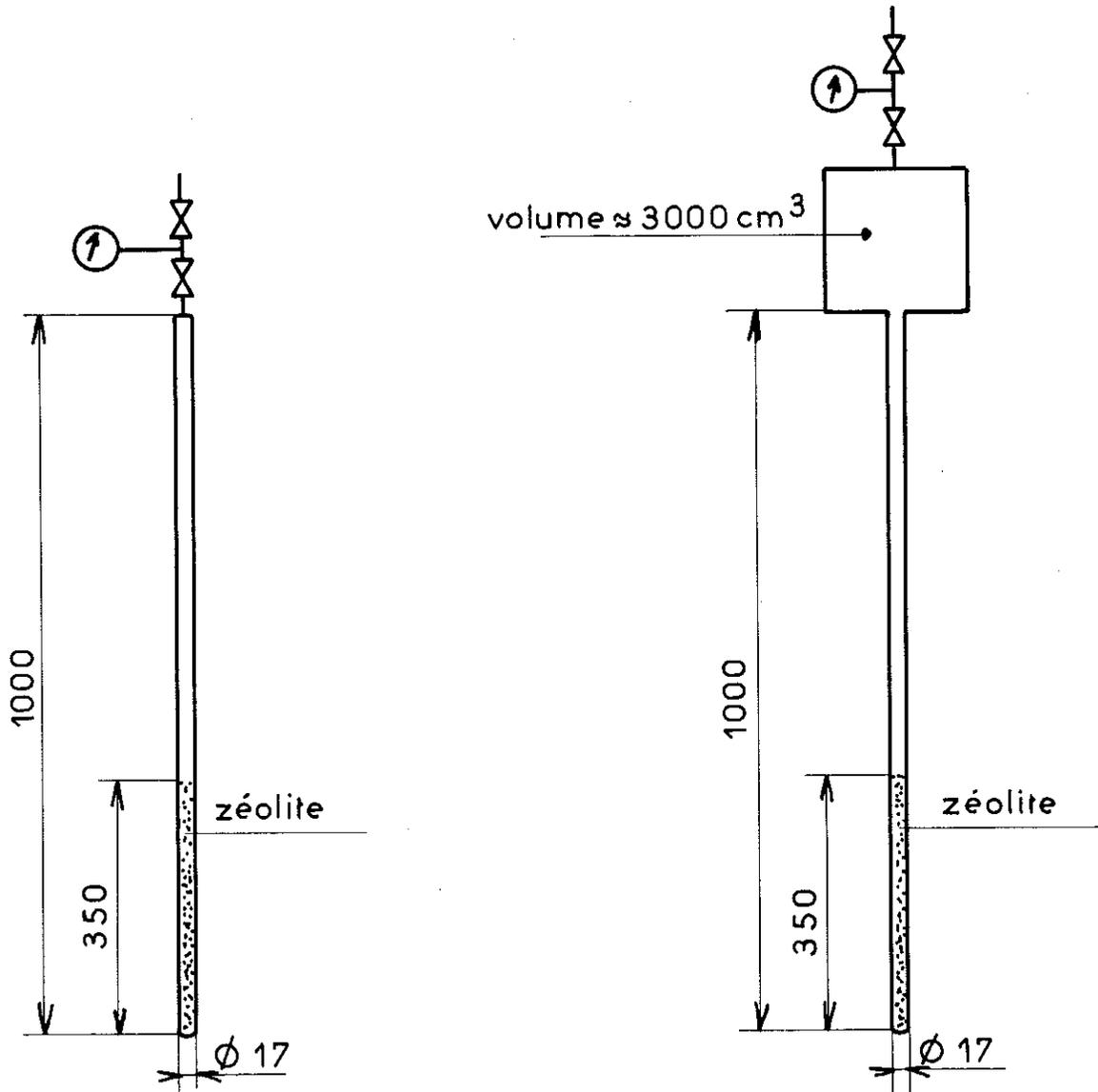
62 - Le purificateur faible concentration qui comprend :

- un circuit de pompage, entre le point d'évaporation du film et la pompe, dont le débit est de l'ordre de  $\approx 7 \text{ cm}^3 \text{ atm/h}$ .
- un réservoir sphérique de  $5,7 \text{ cm}^3$  de volume constitue le porte-échantillon.
- un capillaire inox (9,2-0,4) sert de circuit sélectif d' $^4\text{He}$  (fig. 4).

3 - Techniques de transfert des mélanges

La pompe à mercure à diffusion "Edwards" servant au transfert des mélanges a une pression d'amorçage de 35 mm Hg. A des pressions plus fortes, nous utilisons le cryopompage. La condensation, la récupération et le stockage des échantillons nous ont amené à réaliser des cannes à zéolithe (fig. 6). Ces cannes sont remplies sur une hauteur de 35 cm par environ 40 gr de zéolithe 5A. Celle-ci permet d'adsorber  $190 \text{ cm}^3 \text{ TPN d}'^3\text{He}$  par gramme à  $4,2^\circ\text{K}$  et à une pression supérieure ou égale à  $10^{-2}$  mm de mercure (40). A cette même température et dans la même gamme de pression, sa capacité d'adsorption de  $^4\text{He}$  est d'environ  $200 \text{ cm}^3 \text{ TPN/g}$  (20). Par conséquent, en plongeant une canne dans une bouteille de stockage d'He liquide, on peut aisément adsorber les trois litres de mélange gazeux qui constituent le volume maximum purifiable.

Pour accélérer la condensation, une canne à faible volume (représentée fig. 6) est utilisée. Préalablement vidée elle est introduite dans une bouteille d'He liquide. Le mélange



a) canne de condensation

b) canne reservoir

Figure 6

est alors adsorbé sur la zéolithe. Puis la canne est mise en communication avec le porte-échantillon à basse température. Elle est retirée progressivement de la bouteille d'He de manière à maintenir une forte pression, voisine de la pression atmosphérique, qui assure une condensation rapide. Lorsque la canne est entièrement sortie, et que la pression restante est de 3 cm, on utilise la pompe à diffusion pour terminer la condensation.

La récupération de l'<sup>3</sup>He purifié s'effectue dans une canne-réservoir (représentée fig. 5b). Celle-ci est plongée dans une bouteille d'He liquide et mise en communication avec l'<sup>3</sup>He, dont la température a été ramenée à 4,2°K. La zéolithe adsorbe alors l'<sup>3</sup>He purifié. On termine la récupération avec la pompe à diffusion. Cette canne-réservoir permet le stockage à température ambiante de 3 litres de gaz à la pression atmosphérique.

### III) REALISATION D'UNE PURIFICATION

#### 1 - Mise en température de l'échantillon

- A la température de  $4,2^{\circ}\text{K}$  le réservoir d' $^4\text{He}$  dans l'enceinte de mesure est rempli par  $20\text{ cm}^3$  de liquide. Puis un champ de  $20\text{ kG}$  est appliqué sur le sel.

- L'élimination du gaz d'échange, par pompage sur le calorimètre pendant une heure, assure un isolement suffisant.

- Le bulbe servant d'interrupteur thermique est ouvert sur le volume de  $80\text{ cm}^3$  d' $^4\text{He}$  à température ambiante et à pression atmosphérique.

- Le pompage sur le réservoir d' $^4\text{He}$  permet d'abaisser la température du porte-échantillon au voisinage de  $1,1^{\circ}\text{K}$ .

- Le mélange est alors condensé dans l'un ou l'autre circuit purificateur suivant sa concentration molaire d' $^4\text{He}$ . La durée totale de la condensation et du refroidissement pour que l'échantillon atteigne une température de  $1,1^{\circ}\text{K}$  est d'une heure.

- Le bulbe d' $^4\text{He}$  est alors vidé pour assurer l'isolement thermique de l'échantillon par rapport au réservoir d' $^4\text{He}$ . Le temps de pompage est  $\approx 30$  minutes.

- La dernière étape du refroidissement est liée à la purification. Aussi la désaimantation adiabatique peut s'effectuer entre 1 heure et 6 heures. La température minimale du mélange variant entre  $0,08^{\circ}\text{K}$  et  $0,10^{\circ}\text{K}$  suivant sa concentration initiale et la quantité d' $^4\text{He}$  à éliminer.

#### 2 - Purification des mélanges

Le débit d' $^3\text{He}$ , en fonction de la température et

en l'absence d'un film d' $^4\text{He}$ , a été mesuré pour le circuit 2 (fig. 7). A  $0,7^\circ\text{K}$  ce débit correspond à 50 % de celui du film d' $^4\text{He}$ , alors qu'à  $0,55^\circ\text{K}$  il n'en représente plus que 5 %. Lors d'une purification, c'est-à-dire en présence d' $^4\text{He}$ , le débit d' $^3\text{He}$  sera évidemment moindre que celui mesuré. Cependant, pour éviter d'éliminer une trop grande quantité d' $^3\text{He}$  pendant la purification, il est préférable de ne commencer celle-ci qu'à une température inférieure ou égale à  $0,55^\circ\text{K}$ .

Pour des mélanges de concentrations molaires d' $^4\text{He}$  : 12 % ( $T_s \approx 0,55^\circ\text{K}$ ) on maintiendra l'échantillon à  $T = 0,55^\circ\text{K}$  jusqu'à ce que le débit diminue. Cette décroissance indique que le film n'est plus saturé, donc que la concentration est inférieure à 12 % car  $T_s$  (12 %) =  $0,55^\circ\text{K}$ . A cette même température, le débit s'annulerait pour  $X_4 < 8\%$  puisque  $T_f$  (8 %) =  $0,55^\circ\text{K}$ . On refroidit alors par étapes en essayant de garder toujours un débit important.

Pour des mélanges de concentrations molaires d' $^4\text{He}$   $X_4 < 12\%$  on ne commence la purification qu'à des températures  $< 0,55^\circ\text{K}$ . On cherche également à maintenir un débit de film important, ce qui oblige à purifier à une température  $T$  intermédiaire entre  $T_f(X_4)$  et  $T_s(X_4)$  et la plus proche possible de  $T_s(X_4)$ .

A partir de  $0,2^\circ\text{K}$  le refroidissement est très lent pour assurer un équilibre thermique entre l'échantillon et le porte-échantillon. La constante de temps thermique calculée à partir de la résistance de Kapitza (49) et de la chaleur spécifique du mélange (18) donne  $\tau_C = 500$  s à  $0,2^\circ\text{K}$  et  $\tau_C = 3000$  s à  $0,1^\circ\text{K}$ .

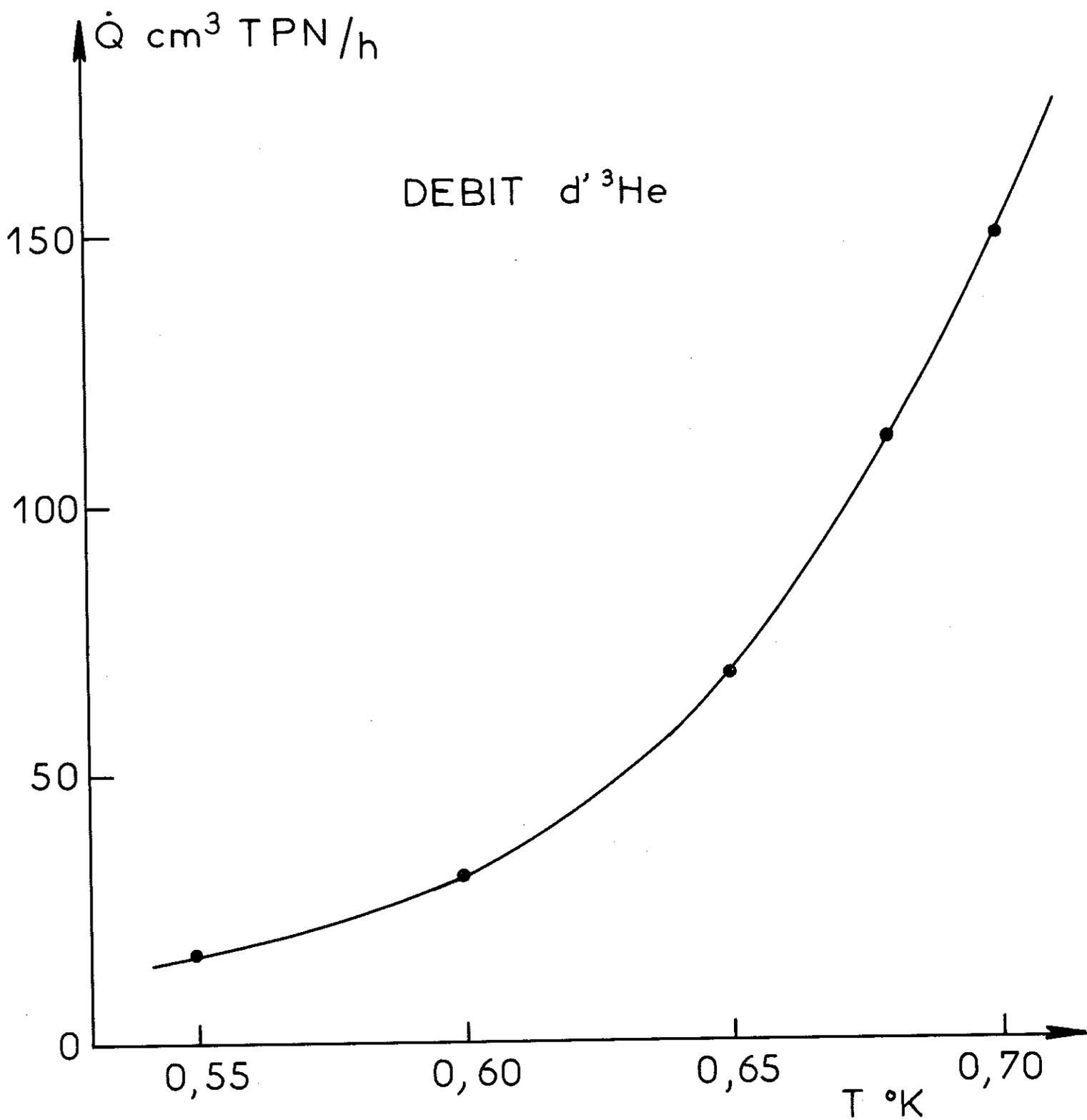


Fig. 7 - PURIFICATEUR FORTES CONCENTRATIONS

#### IV) RESULTATS EXPERIMENTAUX

##### 1 - L'ensemble cryogénique

###### a) Apport de chaleur au bain

La courbe de débit du bain à 4,2°K en fonction du temps (fig. 8) permet d'évaluer la durée maximale d'une manipulation. Celle-ci est supérieure à 16 heures sachant qu'au départ le cryostat contient 6 litres d'hélium liquide.

###### b) Evaluation de la quantité de chaleur arrivant au réservoir d'<sup>4</sup>He

Par mesure du débit à la température minimale 1,1°K on peut estimer l'apport de chaleur au réservoir (45). Ce débit est de 1 cm<sup>3</sup> liquide/h, ce qui correspond à une quantité de chaleur arrivant au réservoir de 2000 ergs/s. Une partie provient de la conduction thermique le long des tubes d'inox et elle est chiffrée à 2000 ergs/s (20). Après refroidissement à 1,1°K du sel sous champ et de l'échantillon, le réservoir contient encore 20 cm<sup>3</sup> liquide, ce qui permet d'effectuer deux purifications pendant une manipulation.

###### c) Evaluation de la quantité de chaleur arrivant à la source froide et réchauffement de l'échantillon

Le sel et le porte-échantillon étant refroidis jusqu'à une température de 0,3°K, la remontée en température permet alors d'évaluer les pertes arrivant à la source froide.

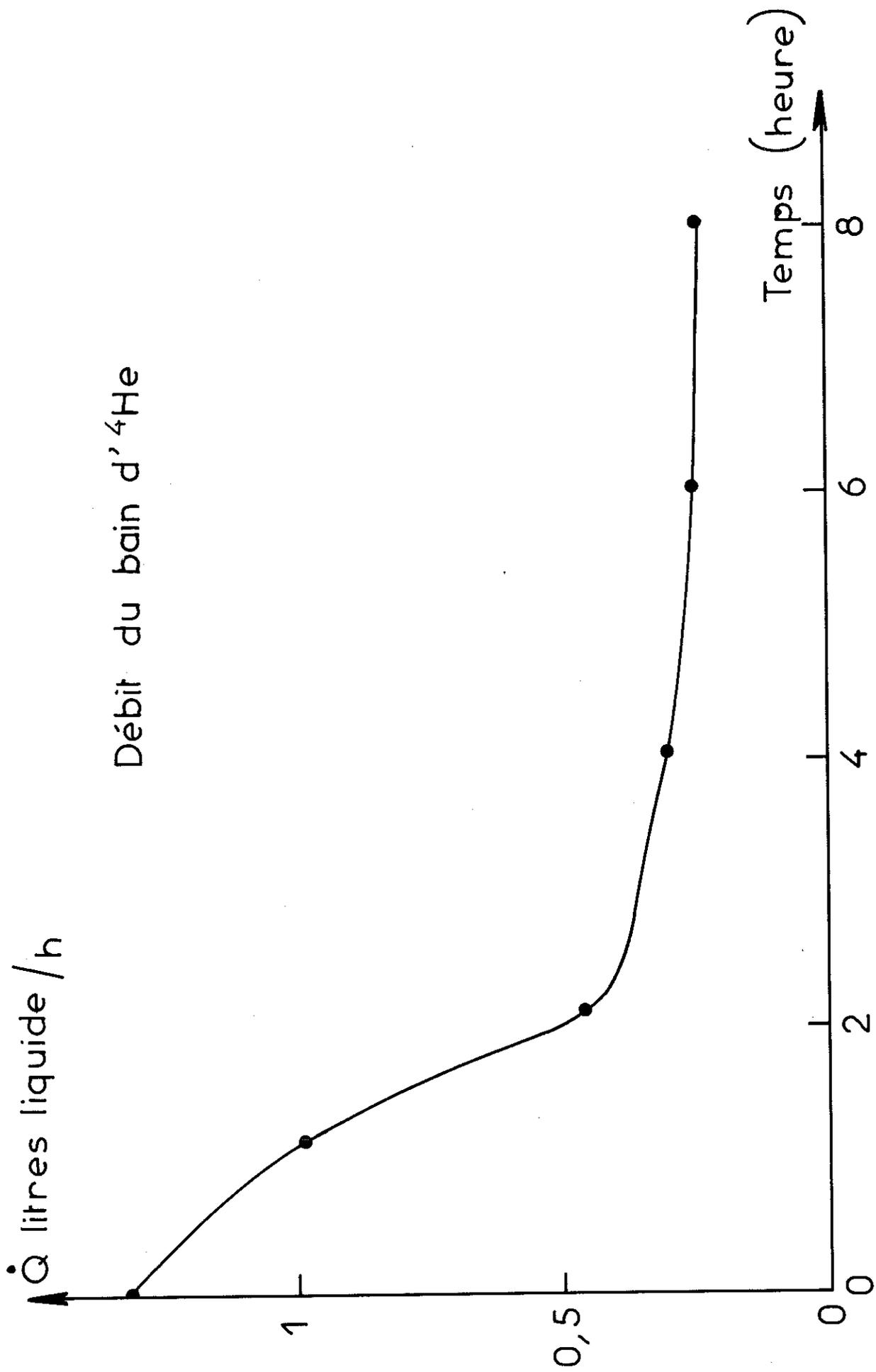


Figure 8

On observe une élévation de température de :

$$\frac{dT}{dt} = 35.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K/s}$$

A partir de la chaleur spécifique de l'alun de fer ammonium (21) on obtient :

$$\dot{Q} = 150 \text{ ergs/s}$$

Cette valeur a d'ailleurs été confirmée en envoyant une puissance connue sur le bloc porte-échantillon et en mesurant la remontée en température résultante. En effectuant une désaimantation très lente, la température d'un échantillon, de très faible concentration molaire d' $^4\text{He}$  (70 p.p.m.) peut rester pendant deux heures inférieure à 0,12°K.

Pour des mélanges de concentration = 50 %, il faut pour purifier maintenir la température à 0,5°K pendant cinq heures. La variation d'entropie du sel, durant ce laps de temps, permet de chiffrer les pertes essentiellement dues à la recondensation d'une partie du film d' $^4\text{He}$ . La définition de l'entropie nous permet d'écrire :

$$\dot{Q} = T \Delta S = T [S_f (\text{sel}, 0,5^\circ\text{K}, 900 \text{ Oe}) - S_i (\text{sel}, 0,5^\circ\text{K}, 5 \text{ kOe})]$$

Il faut en effet diminuer le champ de 5 kOe à 900 Oe pendant les cinq heures de purification pour maintenir la température à 0,5°K. D'après les tables de J.R. et R.A. Hull (46), on trouve que pour 0,4 mole de sel :

$$S_f = 1,43 \text{ cal.} \quad \text{et} \quad S_i = 0,62 \text{ cal.}$$

$$\text{d'où} \quad \Delta Q = 1,7.10^{-7} \text{ ergs}$$

$$\text{soit des pertes} \quad \dot{Q} = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = 940 \text{ ergs/s}$$

En enlevant les pertes propres à l'appareil on trouve que l'apport de chaleur dû à la recondensation de  $1^4\text{He}$  est :

$$Q = 790 \text{ ergs/s}$$

ce qui correspond à un débit d' $^4\text{He}$  de  $80 \text{ cm}^3 \text{ atm/h}$  (45).

Par conséquent, il y a recondensation de 20 % du film.

## 2 - L'élément purificateur

Nous présentons, sous forme de tableaux, les résultats obtenus pour des échantillons de volume et concentration différents.

Dans le tableau I sont réunis ceux du purificateur de forte concentration.

Volume initial $\text{cm}^3$ TPN	Conc.mol. initiale d' $^4\text{He}$ en %	Durée de la purification	Volume d' $^4\text{He}$ éliminé $\text{cm}^3$ TPN	Conc.mol. finale d' $^4\text{He}$ en %	Pourcent. d' $^3\text{He}$ récupéré	T mini. atteinte
3000	54	5 h	1620	0,12	97	0,19°K
1400	13	30 mn	180	0,12	99,8	0,13°K
1400	0,12	10 mn	0,8	0,06	>99,9	0,085°K

Tableau I

On constate que l'élimination d' $^4\text{He}$  se fait à raison de  $320 \text{ cm}^3/\text{h}$  pour les mélanges à fortes concentrations.

Les températures de séparation de phase  $T_s$  et d'apparition du film  $T_f$  pour 0,12 % et 0,06 % d' $^4\text{He}$ , calculées à partir des expressions (VIII-7) et (VIII-12) nous donnent :

$$T_s (0,12) = 0,155^\circ\text{K}$$

$$T_f (0,12) = 0,25^\circ\text{K}$$

$$T_s (0,06) = 0,135^\circ\text{K}$$

$$T_f (0,06) = 0,225^\circ\text{K}$$

On remarque que pour l'échantillon contenant 54 % d' $^4\text{He}$ , la température minimale atteinte correspond à une température intermédiaire entre  $T_f$  et  $T_s$  de la concentration finale. Par contre, pour le mélange à 13 % d'impureté, le refroidissement de l'échantillon a eu lieu jusqu'à une température inférieure à  $T_s$ , sans améliorer la concentration finale. Enfin, pour une faible concentration initiale, le débit du film est faible et, bien que la température minimale soit inférieure à  $0,1^\circ\text{K}$ , on ne parvient pas à récupérer de l' $^3\text{He}$  très pur. La limite de pureté présumée due à l'adsorption de 3 p.p.m. est loin d'être atteinte.

Les raisons probables de cette concentration minimale de 600 p.p.m. sont :

- une surface réelle d'adsorption mal définie, supérieure à celle que nous avons estimée par le calcul,
- un apport de chaleur par les fils de corde à piano, qui élève la température du liquide dans leur voisinage immédiat. Lorsque les quantités d' $^4\text{He}$  à éliminer deviennent faibles, il y a bien séparation dans la masse de l'échantillon. Mais l' $^4\text{He}$  vient alors se mélanger avec le liquide, à proximité des fils, qui est à une température supérieure à  $T_f$ .

Le circuit purificateur pour faibles concentrations est destiné aux échantillons préalablement purifiés ou à l' $^3\text{He}$  commercial. Il ne présente pas les défauts qui limitaient le précédent circuit. Le tableau II donne les résultats obtenus avec ce purificateur.

Volume initial $\text{cm}^3$ TPN	Conc.mol. initiale d' $^4\text{He}$ en %	Durée de la puri- fication	Volume d' $^4\text{He}$ éli- miné $\text{cm}^3$ TPN	Conc.mol. finale d' $^4\text{He}$ en %	Pour- cent. d' $^3\text{He}$ récupé- ré	T mini. atteinte
3000	0,06	20 mn	1,6	0,007	>99,9	0,127°K
1500	0,06	10 mn	0,8	0,007	>99,9	0,098°K
2500	0,007	90 mn	0,14	0,0015	>99,9	0,095°K

Tableau II

On constate que l'élimination d' $^4\text{He}$  se fait avec un débit d'environ  $5 \text{ cm}^3 \text{ atm/h}$  pour un film non saturé et dans les meilleures conditions. La quantité d' $^4\text{He}$  à éliminer étant au plus égale à 0,12 % du total, ce débit est suffisant pour purifier en un temps raisonnable et à très basse température.

Les températures  $T_s$  et  $T_f$  des concentrations finales ont été calculées :

$$T_s (70 \text{ ppm}) = 0,097^\circ\text{K}$$

$$T_f (70 \text{ ppm}) = 0,170^\circ\text{K}$$

$$T_s (15 \text{ ppm}) = 0,081^\circ\text{K}$$

$$T_f (15 \text{ ppm}) = 0,145^\circ\text{K}$$

A partir d'un mélange contenant 70 p.p.m., une ultime purification nous a permis de déterminer la concentration minimale que l'on peut obtenir avec cet appareil. L'élimination de l' $^4\text{He}$  s'effectue alors avec un débit de  $0,09 \text{ cm}^3 \text{ atm/h}$  (soit 50 fois moins que pour un échantillon de plus forte concentration). Après les 90 minutes de purification efficace, le débit d' $^4\text{He}$  mesuré avec un détecteur de fuite (spectrographe de masse) diminue rapidement et devient inférieur à  $0,01 \text{ cm}^3 \text{ atm/h}$  à  $0,1^\circ\text{K}$ . Nous avons cherché les causes de cette limite:

- l'adsorption d'une couche d' $^4\text{He}$  en surface, très peu mobile (44) ne peut expliquer que la présence de 1 p.p.m.

- une diminution sensible de l'épaisseur du film qui réduirait le débit (50) (47) n'est pas concevable avec les quantités d' $^4\text{He}$  restant dans le mélange. En effet, un calcul très simple montre qu'il suffit de 10 p.p.m. d' $^4\text{He}$  pour que l'épaisseur du film soit de  $100 \text{ \AA}$  au point d'évaporation.

Deux raisons à cette absence de film peuvent être envisagées :

- la formule (VIII-12) déterminée à température  $> 0,2^\circ\text{K}$  n'est plus valable ou ses coefficients sont fortement modifiés pour des concentrations  $\approx 100 \text{ p.p.m.}$ . La température d'apparition du film pourrait alors être nettement inférieure à  $T_f$  calculée et voisine de  $T_g$ .

- la formation d'un film nécessite la diffusion d'un nombre d'atomes d' $^4\text{He}$  suffisant de l'intérieur de l'échantillon vers les parois. Le gradient de concentration dans le liquide devient faible si la concentration même du mélange est très petite. La diffusion des atomes d' $^4\text{He}$  vers les parois peut alors être très lente et la formation d'un film demander un temps supérieur à celui pendant lequel l'échantillon reste à  $T \leq T_f$ .

## V) CONCLUSION

Cet appareil se révèle d'un emploi très commode et d'une grande efficacité pour purifier les mélanges à fortes concentrations molaires d'<sup>4</sup>He. Il possède l'important avantage, par rapport aux colonnes de distillation, de purifier la quasi totalité de l'<sup>3</sup>He initial. Il permet d'abaisser la concentration d'échantillons de volume maximum 3000 cm<sup>3</sup> TPN contenant jusqu'à 1600 cm<sup>3</sup> TPN d'<sup>4</sup>He. Cette technique de purification, dont la gamme est très étendue (55 % - 0,0015 %) est limitée à basse concentration par l'adsorption et le faible débit du film. Cependant, cette valeur minimale de 15 p.p.m. est suffisamment petite pour la plupart des mesures sur l'<sup>3</sup>He pur (35).

Pour un utilisateur recherchant une pureté aux limites de la technique actuelle, il serait intéressant d'associer une colonne de distillation à cet appareil. En effet, en remplaçant la sphère qui sert de réservoir au mélange par une colonne de distillation, il est possible de combiner les deux méthodes. La purification s'effectuant jusqu'à ≈ 15 p.p.m. par l'élimination du film d'<sup>4</sup>He, on pourrait alors distiller à 1°K et obtenir une concentration finale de ≈ 0,5 p.p.m. (48).

REFERENCES

- 1 - H. KAMERLINGH ONNES, Leiden Comm. 108, Proc. Sect. Sci. Kned. MKad Wet, 11, 168 (1908)
- 2 - J. WILKS - The properties of liquid and solid helium. Clarendon Press, Oxford (1967)
- 3 - J.G. DAUNT, E. PROBST et H.L. JOHNSTON - J. Chem. Phys. 15, 759 (1947)
- 4 - K.W. TACONIS et R. DE BRUYN OUBOTER - Progress Low Temp. Phys., Görter North Holland 4, 38 (1964)
- 5 - K.G. WALTERS et W.M. FAIRBANK - Phys. Rev. 103, 262 (1956)
- 6 - I.J. POMERANCHUK - J. Exptl Theoret. Phys. (URSS) 19, 42 (1949)
- 7 - V.N. ZHARKOV et V.P. SILIN - J. Exptl Theoret. Phys. (URSS) 37, 143 (1959)  
[Soviet Phys. J.E.T.P. 10, 102 (1960)]
- 8 - D.O. EDWARDS et J.G. DAUNT - Phys. Rev. 124, 640 (1961)
- 9 - E.A. GUGGENHEIM - Thermodynamics, North Holland (1959)
- 10 - L.D. LANDAU et E.M. LIFSHITZ - Statistical Physics, Pergamon (1959)
- 11 - G.V. CHESTER - Phys. Rev. 100, 446 (1955)

- I2 - V.P. PESHKOV et K.N. ZINOVEVA -  
- J. Exptl Theoret. Phys. (URSS) 32, I256 (1957)  
  /Soviet Phys. J.E.T.P. 32, I024 (1957)7  
- J. Exptl Theoret. Phys. (URSS) 37, 33 (1959)  
  /Soviet Phys. J.E.T.P. 37, 22 (1960)
- I3 - S.G. SYDORIAK et T.R. ROBERTS - Phys. Rev. II8, 90I (1960)
- I4 - R. DE BRUYN DUBOTER, K.W. TACONIS, C. LE PAIR et  
  J.J.M. BEENAKKER - Physica 26, 853 (1960)
- I5 - S.D. ELLIOT et H.A. FAIRBANK - Proc. Fifth Int. Conf.  
  Low Temp. Phys. and Chem. (Madison 1957) - I80
- I6 - A.K. SREEDHAR et J.G. DAUNT - Phys. Rev. II7, 89I (1960)
- I7 - Z. BOKOUPIL, D.G. KAPADNIS, K. SREERAMAMURTY et K.W. TACONIS  
  Physica 25, I369 (1959)
- I8 - D.P. KELLY et W.J. HAUBACH - A.E.C. Research and Development  
  Monsanto, R.C. Mound Laboratory (1964)
- I9 - BRUN - Thèse Université Grenoble (à paraître)
- 20 - A. LACAZE - Techniques Générales du Laboratoire de Physique -  
  J. Surugue IV - 299 (1966)
- 21 - D.E. VILCHES et J.C. WHEATLEY - The review of Scientific  
  Instruments, 37, 7 (1966)
- 22 - Y. ROCARD - Electricité - Masson et Cie, Paris (1956)
- 23 - C.E. CHASE, E. MAXWELL et W.E. MILLET - Physica 27, II29  
  (1961)

- 24 - H.R. LOWRY - Tunnel Diode Manual, General Electric  
(N-Y. 1962)
- 25 - E.C. KERR et R.D. TAYLOR  
- Ann. Phys. 20, 450 (1962)  
- Ann. Phys. 26, 292 (1964)
- 26 - J.G. DAUNT - Helium Three, Ohio State University (1960)
- 27 - E.R. GRILLY, E.F. HAMMEL - Prog. Low T. Phys. Görtter III  
(1961)
- 28 - K. FOKKENS, W. TACONIS et R. DE BRUYN OUBOTER - Physica 32,  
2129 (1966)
- 29 - E.M. IFFT, D.O. EDWARDS, R.E. SAROWINSKI et M.M. SKEPTIC -  
Phys. Rev. Lett. 19, 15, 831 (1967)
- 30 - I.F. DZIALOSHINSKII, E.M. LIFSHITZ et L.P. PITAEVSKII -  
J. Exptl Theoret. Phys. (URSS) 37, 229 (1959)  
[Soviet Physics J.E.T.P. 37, 1, 161 (1960)]
- 31 - K.R. ATKINS - Con. J. Phys. 32, 347 (1954)
- 32 - L. SCHIFF - Phys. Rev. 59, 839 (1941)
- 33 - H. MARGENAU et W.G. POLLARD - Phys. Rev. 60, 128 (1941)
- 34 - J.E. KILLPARTICK, W.E. KELLER et E.F. HAMMEL  
- Phys. Rev. 94, 1103 (1954)  
- Phys. Rev. 97, 9 (1955)
- 35 - W.R. ABEL, A.C. ANDERSON, W.C. BLACK et J.C. WHEATLEY -  
Physica 1, 337 (1965)

- 36 - R.F. KEEN, P.W. MATTHEWS et J. WILKS - Proc. Roy. Soc. A-284, 131 (1965)
- 37 - V.P. PESHKOV et K.N. ZINOV'EVA - Rep. Prog. Phys. 22, 504 (1959)
- 38 - J.R.G. KEYSTON et J.P. LAHEURTE - Phys. Lett. 24 A, 132 (1967)
- 39 - J.R.G. KEYSTON et J.P. LAHEURTE - XII Cong. Int. Froid (Madrid 1967)
- 40 - M. FRUINEAU, A. LACAZE et L. WEIL - Cryogenics 3, 135 (1967)
- 41 - M.W. ZEMANSKY - Heat and Thermodynamics, Mac Graw Hill (1957)
- 42 - K.R. ATKINS - Liquid Helium, Cambridge (1959)
- 43 - S. DUSHMAN et J.M. LAFFERTY - Scientific foundations of vacuum technique (1962)
- 44 - F.D. MANCHESTER - Rev. Mod. Phys. 39, 389 (1967)
- 45 - G.K. WHITE - Experimental techniques in low temperature physics - Oxford 1959
- 46 - J.R. et R.D. HULL - J. Chem. Phys. 9, 465 (1941)
- 47 - J.F. ALLEN - Superfluid helium, Academic Press (1966)
- 48 - P.P. GRIFFARD, R.B. HARRISON, J. HATTON et W.S. TRASCOTT - Cryogenics 7, 179 (1967)
- 49 - A.C. ANDERSON, J.I. CONNOLLY et J.C. WHEATLEY - Phys. Rev. 135 A, 910 (1964)
- 50 - C.F. MATE, R. HARRIS-LOWE et J.G. DAUNT - LT.9 A, 206 (1964)