

Université Joseph Fourier-Grenoble 1

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

Discipline : Physique

présentée et soutenue publiquement
par

Jean-Luc Garden

le 9 décembre 1999

**Réalisation d'un microcalorimètre à très haute résolution.
Application en biologie et physico-chimie.**

Composition du jury :

Président, M.

D. Mansuy

Rapporteurs, MM.

J-P. Grolier

J-M. Lhoste

Examineurs, MM.

J. Chaussy

P. Leparlouër

M. van der Rest

J-B. Robert

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

A ma famille...

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier sincèrement messieurs J.-P. Grolier, P. Leparlouër, J.-M. Lhoste, D. Mansuy et M. van der Rest qui m'ont consacré de longs moments de leur temps pour juger ce travail et participer au jury de thèse.

Ce travail a été réalisé au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, laboratoire propre du CNRS et je suis reconnaissant envers Mr. B. Hébral, actuel directeur de ce laboratoire, pour l'intérêt constant qu'il a manifesté lors de l'avancement de mes recherches.

Je voudrais remercier tout particulièrement J. Chaussy et J.-B. Robert. J'exprime tout mon respect à J. Chaussy qui a dirigé cette thèse d'une main de maître. Je rends hommage à son esprit d'innovation et lui sais gré d'être toujours resté ouvert à toute nouvelle proposition. Je remercie J.-B. Robert d'avoir toujours été disponible et à l'écoute de tous les problèmes rencontrés durant ces années, et de m'avoir toujours encouragé dans la voie suivie.

Ce travail s'est déroulé dans le cadre d'un laboratoire et n'est donc pas le fruit d'un seul individu. Le CRJBT possède un savoir et une expérience accumulée durant de nombreuses années dont j'ai pu bénéficier au travers de ses moyens techniques et humains. Que tous les membres permanents du CRJBT qui sont intervenus à un moment ou à un autre pour l'avancement de cette thèse trouvent ici mes sincères remerciements.

Je tiens particulièrement à citer J.-L. Bret, P. Brosse-Marion, T. Fournier et P. Gandit pour leur participation et pour le temps qu'ils m'ont accordé.

Par dessus tout, je remercie E. André dont le soutien technique a été déterminant durant toutes ces années. Je garderais en particulier en mémoire son adresse à maîtriser des technologies complexes, son enthousiasme et sa curiosité. Qu'il trouve ici le témoignage de mon amitié.

Je remercie également E. Château, C. Villard, F. Fominaya et L. Gauthier pour leur aide et les nombreuses discussions scientifiques que nous avons eues ensemble.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance envers J.-F. Constant, A. Mitraki et J. Vicat pour leur collaboration et pour la préparation des échantillons biologiques.

Une dernière pensée ira à monsieur G. Chouteau sans qui je n'aurais pu effectuer cette thèse.

Table des matières

INTRODUCTION	1
I. TECHNIQUE EXPERIMENTALE	7
I.1 LA CHALEUR SPECIFIQUE	9
I.2 METHODES DE MESURE	11
I.2.1 Introduction	11
I.2.2 Principe de la méthode calorimétrique alternative de mesure de chaleur spécifique	14
I.2.3 Discussion sur les conditions imposées par la méthode alternative	17
I.3 CELLULE DE MESURE	20
I.3.1 Introduction	20
I.3.2 Géométrie de l'échantillon et homogénéité de la température	20
a) Première partie de la deuxième condition : $(\omega\tau_{\text{int}})^2 \ll 1$	20
b) Deuxième partie de la deuxième condition : $\omega^2(\tau_{\theta}^2 + \tau_h^2) \ll 1$	24
I.3.3 Fuite thermique et condition d'adiabaticité	25
a) Estimation de la valeur de la fuite thermique	25
i) Critère de grandeur	25
ii) Fréquence de travail	25
iii) Fuite thermique	26
b) Réalisation de la fuite thermique	26
I.3.4 Cellule de mesure : Première ébauche	29
I.3.5 La troisième condition	31
I.3.6 Pertes par rayonnement	31
I.3.7 Pertes par conduction	32
I.3.8 Caractéristiques techniques et thermiques des cellules de mesure	33
a) Introduction	33
b) Cellule de mesure de première génération	34
i) Introduction	34
ii) Procédé de fabrication	34
iii) Caractéristiques de la cellule	34
iv) Conclusion	44
c) Cellule de mesure de deuxième génération	45
i) Introduction	45
ii) Procédé de fabrication	45
iii) Caractéristiques de la cellule	45
iv) Conclusion	54
d) Cellule de mesure de troisième génération	54
i) Introduction	54
ii) Caractéristiques de la cellule	54
iii) Conclusion	57
BIBLIOGRAPHIE	58
II. CHAINE DE MESURE	61
II.1 LE CALORIMETRE	63
II.1.1 Introduction	63
II.1.2 Calorimètre à source froide d'eau et de glace	63
II.1.3 Calorimètre à effet Peltier	64
II.2 THERMOMETRIE	68
II.2.1 Introduction	68
II.2.2 Le chauffage	68
a) Choix du métal	68
b) Géométrie	68
c) Alimentation	69
II.2.3 Le thermomètre	70
a) Introduction	70
b) Linéarité	71
c) Stabilité	75
d) Sensibilité	75
e) Résolution	75
f) Alimentation	76
g) Bruit Johnson	76

h) Surchauffe	78
i) Compensation du gradient et élimination de la surchauffe	79
II.3 INSTRUMENTATION	83
II.3.1 Introduction	83
II.3.2 L'électronique	83
a) Régulation de la source froide	83
b) Chauffage continu	84
i) Convertisseur N/A	85
ii) Convertisseur tension/courant	85
c) Chauffage alternatif	86
i) Générateur de tension sinusoïdale	86
ii) Convertisseur tension/courant	86
d) Thermomètre	87
i) Source de courant continu	87
ii) Température continue	87
iii) Température alternative	88
II.3.3 Informatique et logiciels	88
II.3.4 Conclusion et simplification de l'électronique	89
II.4 LE BRUIT	90
II.4.1 Introduction	90
II.4.2 Les différents types de bruits parasites	90
a) Le bruit d'origine mécanique	90
b) Les bruits d'origine électrique et magnétique	91
c) Le bruit d'origine capacitive	93
d) Le bruit d'origine thermique	96
i) Effets thermoélectriques (voir annexe 7)	96
ii) Dérive en température	98
II.4.3 La mesure du bruit	99
a) Contribution au bruit de chacun des constituants de la chaîne de mesure du thermomètre	99
i) Préamplificateur différentiel	100
ii) Détection synchrone	102
iii) Voltmètre numérique	103
iv) Source de courant continu	105
v) Séparation de la contribution de la source	106
b) Chaîne de mesure du chauffage	108
i) Générateur de tension sinusoïdale	109
ii) Convertisseur tension/courant	110
c) Chaîne de mesure entière	112
II.4.4 Le bruit en température	115
II.4.5 Conclusion	116
II.5 DEROULEMENT D'UNE MESURE	117
II.5.1 Introduction	117
II.5.2 Remplissage de la cellule	117
II.5.3 Etalonnages	117
a) Premier étalonnage	118
b) Deuxième étalonnage	118
II.5.4 Plateau adiabatique	120
II.5.5 La mesure	125
a) Vitesse de la rampe de température	125
b) Temps de moyennage	127
II.5.6 Dépouillement	128
a) La dérivée	128
b) La dérivée seconde	129
II.6 VALIDITE DE LA METHODE ALTERNATIVE	130
II.6.1 Introduction	130
II.6.2 Réversibilité et irréversibilité	130
II.6.3 Capacité calorifique et fréquence	131
II.6.4 Variation de la phase	131
II.6.5 Oscillation de la résistante chauffante	132
BIBLIOGRAPHIE	135

III. RESULTATS ET POTENTIALITES DU CALORIMETRE	137
III.1 INTRODUCTION	139
III.2 LES SOLIDES	140
III.2.1 Introduction	140
III.2.2 Capacité calorifique de l'or	140
III.2.3 Capacité calorifique du Teflon	145
III.3 LES LIQUIDES	152
III.3.1 Introduction	152
III.3.2 Mesure de la capacité calorifique de liquides organiques (composés organiques purs)	152
a) Liquide de référence : le cyclohexane	152
i) Introduction	152
ii) Mesure de la capacité calorifique du cyclohexane	153
b) La quinoline	156
i) Introduction	156
ii) Mesure de la capacité calorifique de la quinoline	157
III.3.3 Macromolécules biologiques en solution aqueuse	162
a) Introduction	162
b) Les macromolécules biologiques	163
c) Mesure de la capacité calorifique de l'eau et de l'eau lourde	166
i) Introduction	166
ii) Chaleur spécifique de l'eau	168
d) Le lysozyme	174
i) Introduction	174
ii) Mesure de la capacité calorifique du solvant	175
** Plateau adiabatique de la solution tampon	175
** Capacité calorifique de la solution tampon	176
iii) Mesure de la capacité calorifique du lysozyme	178
** Etude de la dénaturation du lysozyme en fonction du pH du mélange tampon	183
** Caractère irréversible de la dénaturation du lysozyme	185
** Sous-structures et résultats obtenus sur la courbe brute suivant la température d'interpolation	187
** Etude de la dénaturation en fonction de la concentration de lysozyme dans la solution tampon	190
III.3.4 Conclusion	192
CONCLUSION	193
BIBLIOGRAPHIE	199
ANNEXES	201
ANNEXE1 : LA METHODE DE MESURE DE CAPACITE CALORIFIQUE PAR OSCILLATION DE TEMPERATURE	203
ANNEXE2 : LA PERTE DE RESOLUTION DUE AUX ADDENDAS	217
ANNEXE3 : LA GRAVURE PLASMA RIE (REACTIVE ION ETCHING)	219
ANNEXE4 : LA PULVERISATION MAGNETRON	221
ANNEXE5 : LA PHOTOMICROLITHOGRAPHIE	223
ANNEXE6 : LA GRAVURE IONIQUE	225
ANNEXE7 : SCHEMA DE PRINCIPE D'UN ELEMENT A EFFET PELTIER	227
ANNEXE8 : LE BRUIT (COMPLEMENT)	229
BIBLIOGRAPHIE	231

Introduction

Que de temps passé depuis l'hiver 1780. Le marquis Pierre-Simon de Laplace et Antoine-Laurent Lavoisier effectuaient alors des recherches sur la capacité des corps à "contenir de la chaleur"[1]. Dans leur calorimètre, qu'ils appelaient "machine" et qui ressemblait à une boule de glace creuse, ils enfermaient un corps chaud et le laissaient refroidir jusqu'à ce que sa température devienne égale à celle de la glace. En évaluant la quantité d'eau obtenue à partir de la glace fondue, ils en déduisaient la capacité de ce corps à "contenir de la chaleur", et ce avec des précisions tout à fait remarquables pour l'époque.

Aujourd'hui nombre de calorimètres existent, qui diffèrent tant par leurs principes que par leurs formes [2]. Cependant, tous mesurent les quantités de chaleur mises en jeu au cours de transformations de la matière dans des conditions déterminées, avec d'éventuelles applications de perturbations physiques comme la pression, le champ électrique ou le champ magnétique. La mesure de ces quantités de chaleur permet d'accéder à des informations sur l'état structural de la matière. **La calorimétrie est alors une méthode puissante et directe de sondage de la matière dans chacun de ses états.**

Parmi les différentes méthodes calorimétriques, la mesure de la chaleur spécifique des corps est souvent utilisée [3]. Cette grandeur physique permet d'accéder aux fonctions thermodynamiques telles que l'entropie ou l'enthalpie. Or depuis une trentaine d'années, le besoin de mesurer la capacité calorifique de corps de petites tailles s'est fait impérieusement sentir [4,5]. Par exemple, en physique des basses températures, l'étude des transitions supraconductrices est simplifiée lorsque le cristal est pur et donc de petite taille. L'apparition des micro-technologies (avec par exemple la maîtrise des dépôts de couches minces) a permis l'avènement de la **microcalorimétrie**, dans laquelle la masse des échantillons est très faible ($\mu\text{g} < \text{masse} < \text{mg}$) et les échanges de chaleur dans l'échantillon minimes [3].

Cependant en microcalorimétrie, il existe deux difficultés majeures :

- La première difficulté vient de la participation des addenda à la mesure. Est appelé addenda tout ce qui constitue l'environnement de l'échantillon et qui contribue à la chaleur spécifique mesurée. Ce peuvent être le thermomètre, le chauffage, le support de l'échantillon ou bien les fils des amenées de courant. Plus la masse de ces addenda est grande par rapport à la masse du corps à mesurer et plus ils masquent les effets thermiques liés au corps lui même. L'utilisation de couches minces comme résistances thermométriques et chauffantes, et de membranes suspendues en polymère ou en silicium comme support de l'échantillon, a réduit considérablement la contribution des addenda [6,7].
- La deuxième difficulté est qu'avec de petits échantillons, la calorimétrie adiabatique, largement utilisée jusqu'alors et dans laquelle l'échantillon est en principe totalement isolé de son environnement, devient difficile à mettre en oeuvre. Cette difficulté augmente encore à basse

température car les chaleurs spécifiques des corps deviennent très faibles. C'est aux alentours des années 1970 que certains auteurs réussirent à contourner ce problème [8,9,10] et proposèrent alors la calorimétrie quasi-adiabatique, dans laquelle l'échantillon est relié par une fuite thermique à un bain thermique de température constante. Sullivan et Seidel en 1968 développèrent la méthode de mesure de chaleur spécifique par oscillation de la température, communément appelée "méthode alternative" [9]. Cette méthode calorimétrique est parfaitement adaptée aux mesures sur des petites masses. Le gain en sensibilité dû au caractère stationnaire de la méthode ouvre des voies inexplorées pour l'étude des transitions de phase et des réactions biologiques et physico-chimiques. Nombre de phénomènes dont l'étude est fondamentale, en biologie, en physico-chimie, en chimie, donnent lieu à des effets thermiques faibles, voire même indétectables : par exemple, un échantillon biologique est généralement fortement dilué dans un solvant aqueux, ce qui pose un problème majeur pour son étude calorimétrique car la valeur élevée de la chaleur spécifique de l'eau s'ajoute encore aux addenda et masque les effets dus à l'échantillon lui-même. Deux cas où l'étude d'effets de petite amplitude pourrait être intéressante sont ceux de l'ordre dans les liquides et les états surfondus. C'est notamment au sujet des états surfondus que P.W. Anderson a dit :

"The deepest and most interesting unsolved problem in solid state theory is probably the theory of the nature of glass and the glass transition. This could be the next breakthrough in the coming decade (1995). ..." [11].

Le sujet de cette thèse est venu de l'évidence d'un manque de données thermodynamiques, dans le domaine de la biologie et de la physico-chimie, lié à l'absence d'appareillages permettant d'effectuer des mesures calorimétriques de grande résolution. De plus, des mesures sur des quantités de liquide beaucoup plus faibles que celles des calorimètres commerciaux actuels seraient financièrement très rentables dans le domaine de la biologie, où la synthèse et la purification d'échantillons sont des opérations coûteuses.

C'est en nous inspirant de mesures effectuées au CRTBT sur des cristaux d'YBaCuO autour de 100 K [6] et sur des couches minces à basse température autour de 1 K [7], que nous avons émis l'idée de la conception et de la mise au point d'un calorimètre de très haute résolution basé sur le principe de la méthode alternative de Sullivan et Seidel, fonctionnant sur une large gamme de température autour de la température ambiante pour la mesure de la chaleur spécifique de petites quantités de liquide.

Cette thèse comportera trois parties :

Dans la première partie, après un bref rappel théorique de la notion de capacité calorifique et de son principe de mesure, nous développerons toutes les étapes de l'élaboration d'une cellule de mesure de la capacité calorifique des liquides.

La deuxième partie sera consacrée à la description de l'appareillage complet, incluant la chaîne de mesure entière, depuis le capteur jusqu'à l'enregistrement informatisé des résultats.

En dernière partie, nous présenterons les résultats que nous avons obtenus sur divers échantillons, grâce à ce nouveau calorimètre.

I. Technique expérimentale

I.1 La chaleur spécifique

La capacité calorifique d'un corps est sa "capacité à contenir de la chaleur". La chaleur spécifique est la capacité calorifique rapportée à l'unité de masse du corps. Par exemple, si on fournit une quantité de chaleur de 4,19 J à 1g d'eau à la température de 15 °C (1 calorie), sa température s'élève de 1K. La chaleur spécifique de l'eau à la température de 15 °C est donc de 4,19 J.g⁻¹.K⁻¹.

En thermodynamique, la capacité calorifique C_v d'un système est définie par la variation à volume constant de l'énergie interne du système par rapport à la température [12]:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

Si la pression reste constante, la capacité calorifique C_p est définie par la variation de l'enthalpie du système par rapport à la température :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

En fait, ∂U et ∂H sont les quantités de chaleur échangées à volume constant et à pression constante respectivement, entre le système et l'extérieur, au cours d'une transformation thermodynamique. C_p et C_v ne diffèrent remarquablement que pour les corps gazeux. Par exemple, pour une mole de gaz parfait, la relation de Robert Mayer s'écrit :

$$C_p - C_v = R$$

R étant la constante des gaz parfaits.

Pour les solides, la chaleur spécifique est due à la somme de plusieurs termes :

$$C = C_{\text{éle.}} + C_{\text{pho.}} + C_{\text{magn.}} + \dots$$

Les principales contributions sont liées aux électrons, aux phonons, et aux couplages magnétiques dans le solide [13]. Pour les gaz, les contributions à la chaleur spécifique proviennent de l'énergie de translation (énergie cinétique), de l'énergie de rotation (molécules multi-atomiques), et parfois de l'énergie de vibration. Pour les liquides, l'état est intermédiaire entre l'état solide et l'état gazeux : un liquide se comporte comme un solide pour une température proche de T_f (fusion) et ressemble à un gaz pour une température proche de T_e (ébullition). Puisque les degrés de liberté d'un système sont les différents moyens de stockage de l'énergie (translation, rotation, etc...) et que le nombre de degrés accessibles augmente quand un corps passe de l'état solide à l'état liquide puis gazeux, on s'attend à une augmentation de la chaleur spécifique en fonction de la température pour les liquides. C'est ce que l'on observe en général [13]. Cependant il n'existe pas de théorie microscopique satisfaisante de l'état liquide, alors que paradoxalement la théorie des mélanges de liquides est bien connue et que le sujet a été largement étudié [14, 15, 16].

Notons enfin que les mesures de chaleur spécifique sont précieuses dans l'étude des transitions de phase. Le saut ou le pic de chaleur spécifique permet, lors d'une transition de phase du premier ou du deuxième ordre, de remonter par exemple aux chaleurs latentes dans les échantillons étudiés, ou aux exposants critiques dans le cas des supraconducteurs.

En résumé, la connaissance du comportement de la chaleur spécifique nous renseigne sur l'évolution de la structure microscopique d'un corps lors d'un changement d'état, d'un changement d'ordre, d'un mouvement moléculaire.

I.2 Méthodes de mesure

Notations :

C : capacité calorifique en $[J.K^{-1}]$

c : chaleur spécifique en $[J.g^{-1}.K^{-1}]$

K : conductance thermique en $[W.K^{-1}]$

k : conductivité thermique en $[W.cm^{-1}.K^{-1}]$

D : diffusivité thermique en $[cm^2.s^{-1}]$

ρ : masse volumique en $[g.cm^{-3}]$

τ : temps de relaxation thermique en [s]

T : température en [K]

T_0 : température du bain thermique en [K]

I.2.1 Introduction

La méthode la plus souvent utilisée dans la mesure des chaleurs spécifiques est la calorimétrie adiabatique, pour laquelle, théoriquement, l'échantillon est totalement isolé de son environnement. En pratique cette condition n'est jamais réalisée. Cependant, on dit qu'il y a adiabaticité dès que le temps de relaxation thermique de l'échantillon vers son environnement est très grand par rapport au temps de mesure. Si on fournit une quantité de chaleur Q à l'échantillon provoquant une élévation de sa température de ΔT (voir Figure I 1 et Figure I 2), la capacité calorifique est alors:

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

De même, on peut fournir une puissance calorifique constante à l'échantillon et mesurer la variation de sa température en fonction du temps (voir Figure I 3). C'est cette dernière méthode qui a inspiré le principe de fonctionnement des appareillages de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [17]. Dans ces calorimètres, commercialement disponibles, une rampe de température de pente constante est imposée à un ensemble de deux cellules, l'une contenant l'échantillon et l'autre une référence. Lors de la mesure, la puissance thermique évacuée ou emmagasinée par l'échantillon est compensée, de façon à maintenir constant l'écart de température entre les deux cellules. Cette puissance de compensation qui est mesurée, est

directement proportionnelle à la variation de capacité calorifique de l'échantillon par rapport à la référence :

$$dC = \frac{dP}{\frac{d(\Delta T)}{dt}}$$

Un des principaux désavantages de cette méthode est que le signal mesuré est directement proportionnel à la vitesse de la rampe de température. Il faut souvent augmenter cette vitesse pour obtenir la résolution nécessaire sur la mesure de la capacité calorifique, afin d'observer des effets thermiques fins. Cela peut entraîner des gradients thermiques à l'intérieur de l'échantillon et développer des "retards" dans l'apparition des phénomènes thermiques observés, modifiant la forme de la courbe de la capacité calorifique en fonction de la température. Cet effet est d'autant plus significatif que les volumes d'échantillons, souvent de l'ordre du ml, sont trop importants par rapport à la diffusivité thermique des échantillons.

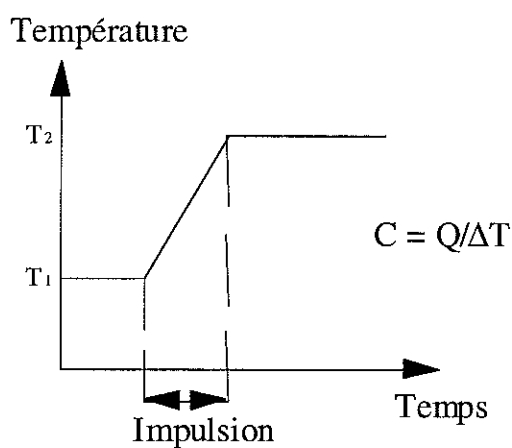


Figure I 1
Calorimétrie adiabatique parfaite

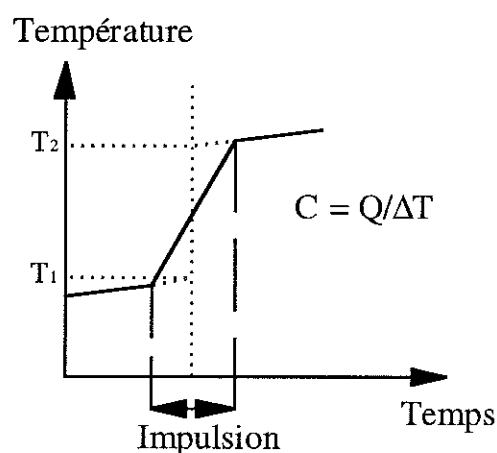


Figure I 2
Calorimétrie adiabatique réelle (présence d'une légère fuite thermique). T_1 et T_2 sont des valeurs obtenues au temps moyen, qui corrigent la non-idéalité du calorimètre.

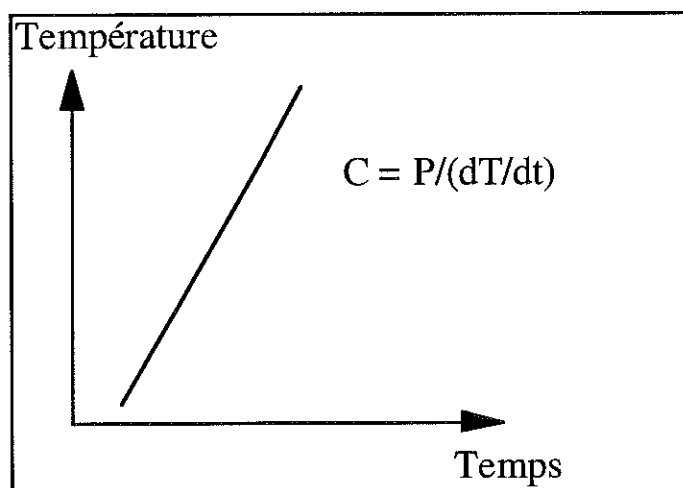


Figure I 3

Méthode de l'échauffement continu : connaissant la puissance P , la mesure de la pente de la courbe $T(t)$ nous donne C .

Depuis quelques années, dans de nombreux domaines et notamment celui des basses températures, la mesure de la chaleur spécifique d'échantillons de masses faibles (quelques μg à quelques mg) est devenue nécessaire. Par exemple, dans l'étude des transitions supraconductrices les échantillons très purs sont de faibles dimensions. Or, il est très difficile d'isoler un petit échantillon de son environnement. En effet, les échanges d'énergie qui suffisent à le thermaliser sont alors très faibles et du même ordre de grandeur que la puissance calorifique (ou quantité de chaleur) fournie pour effectuer la mesure. Porter l'échantillon à une température T , différente de celle de l'extérieur, en établissant un contact thermique entre l'échantillon et l'extérieur, devient un problème majeur. Dans les années 1970, certains physiciens contournèrent le problème de l'isolation thermique en couplant l'échantillon à une source froide [10, 18, 19, 20]. Ils inventèrent la calorimétrie dite "calorimétrie à fuite thermique".

Un exemple de calorimétrie de ce type est une méthode couramment appelée "calorimétrie de relaxation", méthode qui consiste à fournir une impulsion de chaleur à l'échantillon, puis le laisser relaxer vers la source froide. La capacité calorifique de l'échantillon est calculée, connaissant la valeur de la conductance thermique, en mesurant la constante de temps de décroissance (exponentielle) de la température de l'échantillon :

$$\tau = \frac{C}{K}$$

où K désigne la conductance thermique et C est la capacité calorifique.

Cependant, la résolution obtenue avec cette méthode ne peut pas être très élevée car la mesure de la capacité calorifique se fait sans aucun moyennage. Cette méthode (comme d'ailleurs la méthode adiabatique) est une méthode transitoire. Pour en augmenter la résolution, on pourrait envisager de reproduire un grand nombre de fois la mesure et de moyenner le signal obtenu. Cependant, sachant qu'il faut attendre de l'ordre de sept fois la constante de temps thermique pour atteindre la température d'équilibre thermique de l'échantillon entre chaque cycle de mesure, les dérives de la référence de température deviendraient prépondérantes et finalement la résolution s'en trouverait diminuée. Notons enfin que, lorsque les échantillons ont une faible masse et donc une faible capacité calorifique, les temps de relaxation devenant très courts, leur mesure nécessite une électronique "rapide".

C'est en 1968 que P.F. Sullivan et G. Seidel publièrent un article dans lequel une méthode originale de mesure de chaleur spécifique est proposée, se prêtant à la mesure d'échantillons de faible masse [9]. Cette méthode, dite "d'état stationnaire", permet le moyennage du signal obtenu, augmentant ainsi le rapport signal sur bruit et améliorant la sensibilité de la mesure.

Dans le paragraphe qui suit, nous allons décrire succinctement le principe de la méthode développée par Sullivan et Seidel, et nous discuterons des conditions qu'elle a imposées pendant la construction de notre dispositif de mesure.

I.2.2 Principe de la méthode calorimétrique alternative de mesure de chaleur spécifique

Notations :

P : puissance thermique en [W]

P_0 : puissance thermique moyenne en [W]

t : temps en [s]

ω : fréquence angulaire en [rad.s^{-1}]

T_0 : température du bain thermique en [K]

$\Delta T_{dc} = T_{dc} - T_0$: élévation de température de l'échantillon par rapport à celle du bain thermique en [K]

δT_{ac} : amplitude de l'oscillation de température de l'échantillon en [K]

ϕ : phase de l'oscillation de température en [rad]

Remarque préliminaire :

Les développements mathématiques de la méthode ont été largement discutés dans la thèse de Sullivan [21], ainsi que dans de nombreuses publications [9, 22, 23, 24, 25]. Cependant, le lecteur intéressé par un résumé de ces développements pourra se référer à l'annexe 1 de ce mémoire.

Principe de la méthode alternative :

Dans cette méthode, l'échantillon à la température T est relié, via une liaison thermique, à un bain thermique de température constante T_0 (voir Figure I 4).

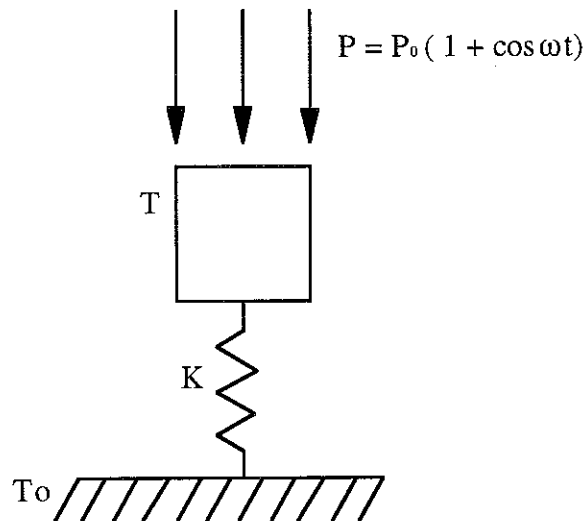


Figure I 4

Schéma de principe de la calorimétrie alternative : une puissance thermique oscillante est fournie à un échantillon relié par un pont thermique à une source froide.

Si une puissance calorimétrique alternative est appliquée à l'échantillon, la température de celui-ci s'élève au dessus du bain de ΔT . Une fois le régime permanent atteint, cette élévation de température, ΔT , est la somme de deux termes :

$$\Delta T = \Delta T_{dc} + \delta T_{ac} \cos(\omega t - \phi)$$

◊ Le premier est lié à la puissance moyenne envoyée (celle-ci est suffisante pour maintenir un flux de chaleur constant de l'échantillon vers le bain via la liaison de conductance K , et maintenir ainsi dans le temps une différence de température constante) :

$$\Delta T_{dc} = \frac{P_0}{K}$$

◊ Le deuxième terme est un terme oscillant à la fréquence de la puissance fournie et dont, sous certaines conditions, l'amplitude est égale à la puissance moyenne initiale divisée par la fréquence de cette puissance et la capacité calorifique de l'échantillon :

$$\delta T_{ac} = \frac{P_0}{\omega C}$$

Connaissant la puissance thermique fournie et sa fréquence, la mesure de cette amplitude nous permet de calculer la capacité calorifique de l'échantillon (voir Figure I 5) :

$$C = \frac{P_0}{\omega \delta T_{ac}}$$

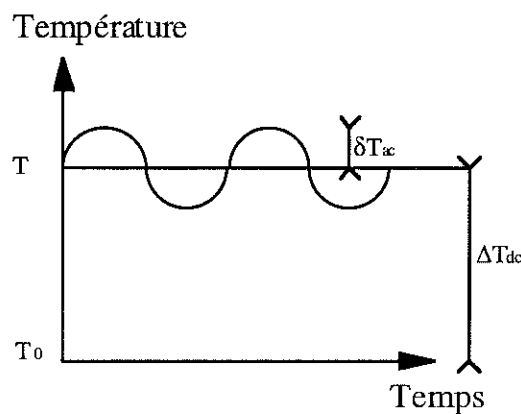


Figure I 5

La température de l'échantillon, par rapport à celle du bain, est la somme d'un terme constant et d'un terme oscillant :

$$\Delta T = T - T_0 = \Delta T_{dc} + \delta T_{ac} \cos(\omega t - \phi)$$

Cependant, pour pouvoir appliquer cette méthode, il faut respecter certaines conditions qui découlent de la résolution des équations de propagation de la chaleur appliquées au système "échantillon + bain" (voir annexe 1). Ces conditions à respecter, inhérentes à la méthode, sont d'une importance majeure car elles imposent des règles strictes lors de la construction du dispositif de mesure.

I.2.3 Discussion sur les conditions imposées par la méthode alternative

L'annexe 1 nous donne l'équation qui permet d'exprimer à partir du schéma thermique de la Figure I 6, l'amplitude de l'oscillation de température sous la forme suivante :

$$\delta T_{ac} = \frac{P_0}{\omega C} \left[1 + \frac{1}{(\omega \tau_1)^2} + (\omega \tau_2)^2 + \frac{2K_b}{3K_s} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

avec :

$C = C_s + C_h + C_\theta$: capacité calorifique de l'ensemble constitué de l'échantillon et de ses addenda (dont le chauffage et le thermomètre).

K_b : conductance de la liaison thermique.

K_s : conductance de l'échantillon.

$\tau_1 = C/K_b$: temps de relaxation thermique de l'échantillon et de ses addenda vers le bain.

$\tau_2^2 = \tau_\theta^2 + \tau_h^2 + \tau_{int}^2$ avec :

$\tau_\theta = C_\theta / K_\theta$: temps de relaxation thermique de l'échantillon vers le thermomètre .

K_θ : conductance entre le thermomètre et l'échantillon.

$\tau_h = C_h / K_h$: temps de relaxation thermique du chauffage vers l'échantillon.

K_h : conductance entre le chauffage et l'échantillon.

τ_{int} : temps de relaxation thermique interne de l'échantillon, lié à sa diffusivité.

Pour que l'équation (1) se ramène à sa forme simple et utilisable, $\delta T_{ac} = \frac{P_0}{\omega C}$, il est nécessaire de satisfaire les trois conditions suivantes :

- La première condition est dite condition de quasi-adiabaticité. Elle est représentée mathématiquement par $(\omega\tau_1)^2 \gg 1$. Elle implique une perte négligeable de chaleur par l'échantillon sur un cycle d'oscillations thermiques. Cela signifie que le temps de relaxation thermique de l'échantillon vers le bain est très supérieur à la période des oscillations de température de l'échantillon. Cette condition est réalisée si la fuite thermique K_b est faible. C'est un des problèmes majeurs pour la réalisation de la cellule : comment enfermer une quantité de liquide tout en l'isolant de l'extérieur ?

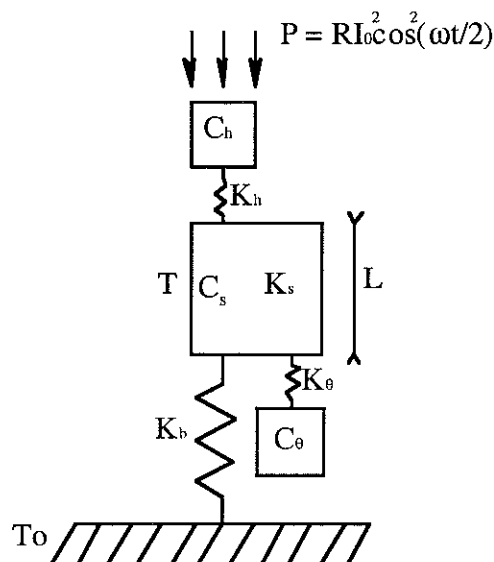


Figure I 6

Schéma de principe de la calorimétrie alternative, dans lequel la diffusivité thermique de l'échantillon, les chaleurs spécifiques du chauffage et du thermomètre ainsi que leurs conductances de contact avec l'échantillon, sont prises en compte.

- La deuxième condition est la condition d'équilibre thermique de l'échantillon : $(\omega\tau_2)^2 \ll 1$.

Les temps de réponse du thermomètre et du chauffage, ainsi que le temps de relaxation interne de l'échantillon lié à sa diffusivité propre, doivent être négligeables par rapport à la période des oscillations de température de l'échantillon. Cette condition implique que, pendant la mesure, la température soit homogène dans tout l'échantillon. En d'autres termes, l'échantillon ainsi que les addenda suivent en phase les oscillations de la température. Pour les liquides cette condition est difficile à satisfaire pour deux raisons principales :

◇ Premièrement, la conductivité thermique des liquides est faible et par conséquent leur diffusivité thermique l'est également (de l'ordre de $10^{-3} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) [26]. Il faut donc, pour cette raison, travailler avec une très petite quantité de liquide.

◇ Deuxièmement, l'échange thermique liquide/solide est plus faible que l'échange solide/solide. Par exemple il est compris entre $100 \text{ mW.cm}^{-2}.\text{K}^{-1}$ et $150 \text{ mW.cm}^{-2}.\text{K}^{-1}$ pour l'eau en convection naturelle et entre $200 \text{ mW.cm}^{-2}.\text{K}^{-1}$ et $2000 \text{ mW.cm}^{-2}.\text{K}^{-1}$ pour l'eau en ébullition nucléée [27], alors que l'échange couche mince/substrat est plus proche de $10 \text{ W.cm}^{-2}.\text{K}^{-1}$. Pour cette raison, il faut augmenter au maximum l'échange entre le thermomètre ou le chauffage et le liquide (en travaillant avec des surfaces propres et avec une force de pression conséquente entre le liquide et la surface de contact du thermomètre et du chauffage).

- La troisième condition, $\frac{2K_b}{3K_s} \ll 1$, signifie que la conductance de fuite thermique de l'échantillon vers le bain doit être négligeable par rapport à la conductance thermique engendrée au travers de l'échantillon (qui dépend de son épaisseur). Cette condition est une conséquence des deux premières; elle est indépendante de la fréquence.

Les deux premières conditions définissent la bande de fréquence utilisable pour la mesure de la capacité calorifique de l'échantillon.

Dans le paragraphe suivant nous décrirons l'élaboration de notre cellule de mesure de la chaleur spécifique des liquides qui a permis de respecter les conditions décrites précédemment.

I.3 Cellule de mesure

I.3.1 Introduction

Dans ce paragraphe, nous décrivons étape par étape la construction de la cellule de mesure, telle qu'elle s'est déroulée chronologiquement, en décrivant les différents problèmes que nous avons rencontrés et en donnant les solutions qui ont été apportées.

Dans un premier temps, nous expliquons le raisonnement qui a conduit à l'élaboration d'une cellule adaptée à la méthode de mesure de la capacité calorifique des liquides par oscillation de la température. Dans cette partie, toutes les valeurs que nous donnons ne sont pas à considérer avec précision mais donnent simplement un ordre de grandeur des phénomènes et grandeurs physiques que nous allons rencontrer.

Dans un second temps, nous détaillons la réalisation technique de cette cellule.

I.3.2 Géométrie de l'échantillon et homogénéité de la température

a) Première partie de la deuxième condition : $(\omega\tau_{\text{int}})^2 \ll 1$

Le temps de relaxation thermique interne d'un volume parallélépipédique d'un matériau de diffusivité D et d'épaisseur L , chauffé à travers l'une de ses faces par une puissance oscillante (voir Figure I 7) est égal à :

$$\tau_{\text{int}} = \frac{L^2}{\sqrt{90D}}$$

Insistons sur le fait qu'il ne s'agit pas du temps de diffusion de la chaleur dans tout l'échantillon, qui lui serait égal à $\frac{L^2}{D}$. C'est un temps caractéristique qui découle directement de la résolution des équations de la méthode alternative en régime stationnaire [9, 21, 24]. Ce temps peut devenir important si la diffusivité du matériau est faible.

Rappelons que la conductivité thermique des liquides est faible par rapport à celle des matériaux dont on mesure la capacité calorifique avec la méthode alternative. Par exemple, celle de l'eau est de $6 \text{ mW.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$, à la température de 300 K [28]. La conductivité thermique des autres liquides est encore plus faible, de l'ordre de $1 \text{ mW.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [26] (Remarque : la

diffusivité thermique de l'eau est voisine de celle des autres liquides en général, car sa chaleur spécifique est plus élevée). Pour comparaison, la conductivité thermique du cuivre à température ambiante est de $4 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (plus de 1000 fois plus élevée que celle des liquides). De même, celle des cristaux d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ est de l'ordre de $100 \text{ mW.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [29]. Dans le Tableau 1 et le Tableau 2, nous donnons l'ordre de grandeur de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique de certains matériaux de référence.

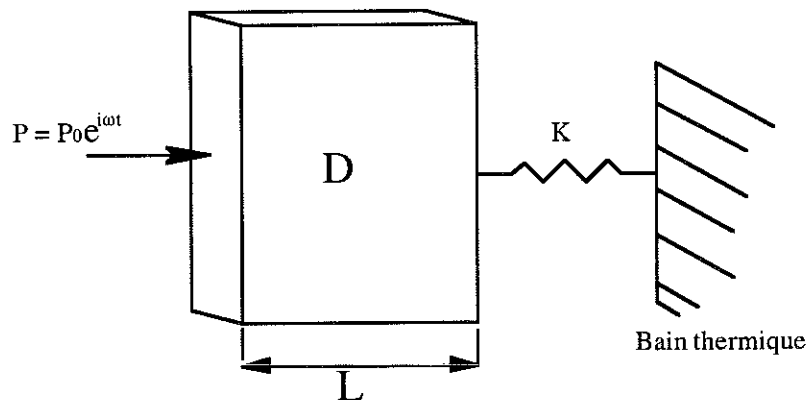


Figure I 7

La diffusivité de l'échantillon est : $D = \frac{k}{\rho c}$ en $[\text{cm}^2.\text{s}^{-1}]$ avec :

k conductivité thermique en $[\text{W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}]$

ρ masse volumique en $[\text{g.cm}^{-3}]$

c chaleur spécifique en $[\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}]$

$$\tau_{\text{int}} = \frac{L^2}{\sqrt{90D}}$$

Tableau 1

	Eau	Glycol	Ethanol	Cyclohexane
Température (°C)	20	20	25	25
Conductivité thermique ($\text{mW.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	6,06	2,51	1,69	1,23
Diffusivité thermique ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	$1,5.10^{-3}$	$0,95.10^{-3}$	$0,87.10^{-3}$	$0,86.10^{-3}$

Tableau 1

Ordres de grandeur des conductivités et diffusivités thermiques de quelques matériaux.

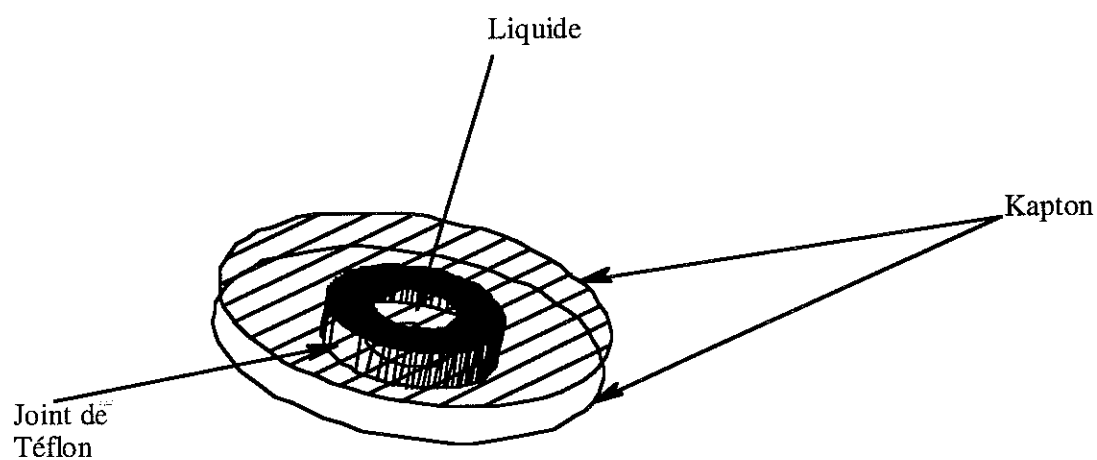
Tableau 2

	verre	YBa ₂ Cu ₃ O _{6.9}	Cuivre	Polymère
Température (°C)	Température ambiante	-173	25	température ambiante
Conductivité thermique (mW.cm ⁻¹ .K ⁻¹)	10 (ordre de grandeur)	100	3,98.10 ³	1 (ordre de grandeur)
Diffusivité thermique (cm ² .s ⁻¹)	10 ⁻² (ordre de grandeur)	10 ⁻²	1,16	10 ⁻³ (ordre de grandeur)

Tableau 2

Ordres de grandeur des conductivités et diffusivités thermiques de quelques matériaux.

Par conséquent, pour respecter une partie de la deuxième condition, $(\omega\tau_{\text{int}})^2 \ll 1$, la dimension L de l'échantillon de liquide doit être petite afin que la composante alternative de sa température oscille en phase. En dissipant la puissance thermique oscillante sur toute la surface du liquide, la dimension L se rapporte à son épaisseur. De fait, nous travaillerons avec une lamelle de liquide de 50 μm d'épaisseur, chauffée uniformément d'un côté, sur une surface de 1 cm^2 . La fine lamelle de liquide sera donc comprise entre deux surfaces planes sur lesquelles seront disposés l'élément chauffant et le thermomètre, de façon à satisfaire la configuration de principe de la méthode alternative. Le liquide sera enfermé sur les bords de la cellule par un joint en Teflon de 50 μm d'épaisseur qui assurera l'étanchéité et déterminera la hauteur du liquide (voir Figure I 8). Les deux surfaces seront constituées de Kapton, matériau dont nous parlerons ultérieurement. Le dessin de la Figure I 8 n'étant pas à l'échelle, insistons sur la difficulté qu'il y a à emprisonner une aussi petite quantité de liquide. On peut essayer d'avoir une vision à notre échelle des proportions de la cellule : en supposant que le chauffage et le thermomètre soient répartis sur des surfaces en regard de 1 cm^2 et en ramenant le micromètre au centimètre, il faut imaginer une épaisseur de **50 cm** de liquide comprise entre deux surfaces circulaires de **10 000 m²**. C'est la condition incontournable pour respecter l'homogénéité de la température oscillante dans l'échantillon. En réalité, ce qui semble une difficulté deviendra un atout comme nous le verrons par la suite.



Joint en téflon de cinquante
microns d'épaisseur

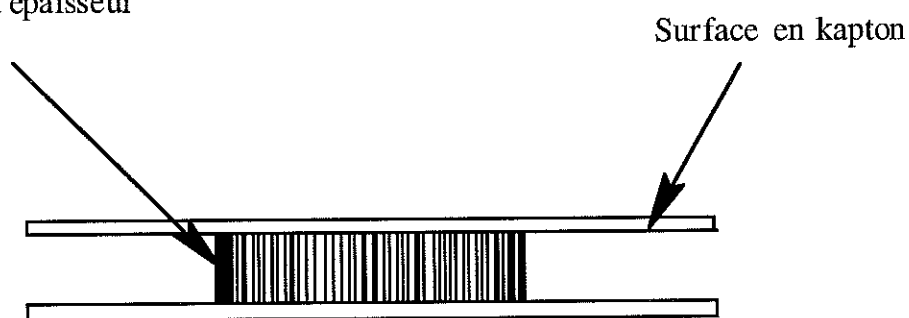


Figure I 8

A l'intérieur du joint, le liquide est directement en contact avec le chauffage et le thermomètre disposés respectivement sur les deux faces internes du Kapton.

* Estimation de τ_{int} quand on prend de l'eau comme échantillon:

$k_{\text{H}_2\text{O}} = 6,09 \text{ mW.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 300 K; $c_{\text{H}_2\text{O}} = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 300 K; $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g.cm}^{-3}$; $L = 50 \text{ }\mu\text{m}$;

donc $D \approx 1,5.10^{-3} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $\tau_{\text{int}} \approx 1,8 \text{ ms}$

b) Deuxième partie de la deuxième condition : $\omega^2(\tau_\theta^2 + \tau_h^2) \ll 1$

Pour respecter la deuxième partie de la condition d'homogénéité, $\omega^2(\tau_\theta^2 + \tau_h^2) \ll 1$, il est nécessaire que τ_θ et τ_h soient petits par rapport à la période de l'oscillation de température. Cette condition est en partie réalisée, car les capacités calorifiques des résistances chauffantes et thermométriques sont très faibles. Elles sont directement façonnées par micro-lithographie dans des couches minces déposées sur les surfaces qui emprisonnent le liquide (voir le paragraphe : *Procédé de fabrication*). Leurs épaisseurs sont alors tellement faibles que leurs capacités calorifiques deviennent négligeables par rapport à celle de l'échantillon. Pour donner un ordre de grandeur, supposons une résistance de platine de 1 μm d'épaisseur, répartie sur une surface de 1 cm^2 : sa capacité calorifique est :

$$C = \rho_{\text{Pt}} \cdot v_{\text{Pt}} \cdot c_{\text{Pt}} \approx 21,46 \cdot 1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,134 \approx 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ J.K}^{-1}$$

Cette valeur est faible par rapport à celle d'un échantillon d'eau par exemple qui est, sans compter les addenda :

$$C = \rho_{\text{eau}} \cdot v_{\text{eau}} \cdot c_{\text{eau}} \approx 1,50 \cdot 10^{-4} \cdot 4,18 \approx 21 \cdot 10^{-3} \text{ J.K}^{-1}$$

Il faut pour la même raison maximiser l'échange thermique entre les résistances et le liquide (augmenter K_θ et K_h). C'est le paramètre le plus difficile à maîtriser. Nous savons cependant que le coefficient d'échange dépend de l'état de surface des résistances, de la nature du liquide et de la pression que celui-ci exerce sur la surface de ces mêmes résistances. Nous pouvons, en prenant les valeurs des coefficients d'échange trouvées dans la littérature, estimer l'ordre de grandeur des temps de relaxation thermique vers l'échantillon des résistances de mesure.

* Estimation de τ_θ et τ_h

Si h (échange liquide/ solide) $\approx 100 \text{ mW.cm}^{-2}.\text{K}^{-1}$, alors $\tau_\theta \approx 3\text{ms}$

Si h (échange liquide/ solide) $\approx 1 \text{ W.cm}^{-2}.\text{K}^{-1}$, alors $\tau_\theta \approx 0,3\text{ms}$

L'échange peut donc être un facteur limitant (ou du même ordre de grandeur que celui dû à la diffusivité thermique de l'échantillon) dans le choix de la fréquence de travail. Nous supposons par la suite que, du fait de la pression du liquide sur les surfaces de contact et de part la méthode de remplissage, le terme d'échange est un facteur négligeable par rapport à celui

dû à la faible diffusivité thermique des liquides. Si tel n'est pas le cas, on peut s'affranchir du problème en travaillant à des fréquences plus basses.

I.3.3 Fuite thermique et condition d'adiabaticité

Pour construire la fuite thermique de la cellule de mesure, il est nécessaire d'avoir un ordre de grandeur de la valeur de la conductance thermique qu'elle représente. En partant des conditions de base de la méthode alternative, décrites au chapitre précédent, nous allons estimer une valeur de la conductance thermique de fuite de l'échantillon de liquide vers le bain thermique. Ensuite, nous expliquerons comment nous avons techniquement réalisé ce lien thermique.

a) Estimation de la valeur de la fuite thermique

i) Critère de grandeur

Qu'entend-on par : $(\omega\tau_2)^2 \ll 1 \ll (\omega\tau_1)^2$?

Nous admettons comme critère que "négligeable devant 1" signifie inférieur d'au moins trois ordres de grandeur, et "très grand devant 1" signifie supérieur d'au moins trois ordres de grandeur. En choisissant $\omega\tau_1 = 30$ et $\omega\tau_2 = \frac{1}{30}$, le critère est vérifié.

ii) Fréquence de travail

En supposant que les temps de réponse du thermomètre et du chauffage soient courts, la condition d'homogénéité de la température ne dépend plus que de la diffusivité thermique de l'échantillon. Dans ce cas, en raisonnant avec de l'eau comme échantillon, nous avons vu que le temps caractéristique pour cette condition est d'environ 1,8 ms. En se basant sur notre critère de grandeur, $\omega\tau_2 = \omega\tau_{\text{int}} = \frac{1}{30}$, nous calculons une fréquence de travail proche de 3 Hz.

iii) Fuite thermique

Le temps de retour à l'équilibre thermique de l'échantillon est $\tau_1 = \frac{C}{K_b}$.

Grâce au critère de grandeur $\omega\tau_1 = 30$, nous calculons, pour une fréquence thermique de 3 Hz, un temps de relaxation égal à environ 1,6 s. Il faut, afin d'obtenir un ordre de grandeur de la valeur de la conductance thermique à réaliser, estimer l'ordre de grandeur de la valeur absolue de la capacité calorifique de l'échantillon. Toujours en raisonnant avec de l'eau, et en supposant que les addenda comptent pour la moitié de la capacité calorifique de l'eau, nous trouvons :

$$C_{total} = C_{H_2O} + C_{add.} \approx 30 \text{ mJ.K}^{-1}$$

$$\text{avec } C = \rho_{H_2O} \cdot V \cdot c_{H_2O} \approx 21 \text{ mJ.K}^{-1} \text{ et } C_{add.} \approx 10 \text{ mJ.K}^{-1}$$

Nous en déduisons une valeur de la conductance thermique égale à environ 20 mW.K⁻¹.

b) Réalisation de la fuite thermique

L'échantillon de liquide doit être contenu dans une cellule dont le matériau obéit aux conditions suivantes :

- ◊ Être assez robuste pour maintenir le liquide sans déformation et donc sans augmentation de l'épaisseur du liquide.
- ◊ Ne pas avoir une capacité calorifique trop élevée par rapport à la capacité calorifique du liquide, sous peine d'abaisser la résolution (voir annexe 2).
- ◊ Répartir les calories de façon homogène pour éviter tout gradient de température dans le liquide.
- ◊ Générer une conductance thermique d'environ 20 mW.K⁻¹.

Ce matériau sera le contenant du liquide, et établira la fuite thermique voulue.

Nous avons opté pour une feuille mince de Kapton (polyimide) de quelques micromètres d'épaisseur. Ce matériau est synthétisé et commercialisé par la société Du Pont de Nemours. Nous avons choisi ce type de polyimide en raison de sa faible valeur de conductivité thermique ($k_K \approx 1,2 \text{ mW.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et de sa résistance aux températures élevées ($T_{max} \approx 400^\circ\text{C}$). En effet, comme nous le verrons dans le paragraphe *Procédé de fabrication*, nous devons réaliser des dépôts de couches minces sur ce matériau, à des températures voisines de 300°C. Les premières feuilles que nous avons manipulées avaient une épaisseur de 13 μm environ. Sur une surface de 1 cm², la fuite thermique radiale était négligeable par rapport à celle générée au travers de l'épaisseur du polyimide. C'est le principe des membranes suspendues en polymère

ou en silicium utilisées pour des mesures de chaleurs spécifiques à basse température déjà réalisées au laboratoire [6, 7]. Cependant, la conductivité thermique des polyimides n'est pas suffisamment faible pour satisfaire la condition d'adiabaticité pour les fréquences auxquelles nous voulons travailler. En effet, au travers des $13\mu\text{m}$ de Kapton, sur une surface de 1 cm^2 , la valeur de la conductance thermique est beaucoup plus grande que la valeur désirée. Elle est de :

$$K = k \frac{S}{L} = \frac{12}{13} \approx 923 \text{ mW.K}^{-1}$$

Comme le liquide est en contact avec deux feuilles de Kapton, dont nous venons de décrire la géométrie, la conductance thermique a une valeur deux fois plus grande. Sa valeur est trop importante d'un facteur 92 environ par rapport à la valeur de 20 mW.K^{-1} précédemment estimée. La conductivité thermique du Kapton étant une grandeur physique intrinsèque à ce matériau, nous avons été conduits à jouer sur le rapport $\frac{S}{L}$ de la feuille. En augmentant l'épaisseur du feuillard de Kapton d'un facteur 92, la conductance thermique générée au travers de celui-ci devrait revenir à la bonne valeur. Malheureusement, la capacité calorifique de cette feuille de Kapton, qui participe à la mesure et fait donc partie des addenda, deviendrait trop conséquente par rapport à celle du liquide. De plus, la fuite thermique radiale pourrait devenir gênante. Dans le prochain paragraphe, nous calculerons les ordres de grandeur des conductances thermiques radiales et verticales en compétition. La solution proposée a été de réduire la surface du feuillard de kapton d'un facteur 92 plutôt que de jouer sur son épaisseur. Cela a été possible en gravant par RIE (voir annexe 3) la feuille de Kapton, de manière à laisser des plots de contact sur pratiquement toute son épaisseur (voir Photo I 1 et Photo I 2). La résistance thermique désirée s'établit au travers de ces plots. Dans le paragraphe, *Caractéristiques techniques et thermiques des cellules de mesure*, nous détaillerons le calcul qui nous a amenés à élaborer des plots ronds de $30 \mu\text{m}$ de diamètre environ, espacés de $178 \mu\text{m}$ suivant un réseau carré. La valeur de la conductance thermique au travers de ces plots est alors proche des 20 mW.K^{-1} cherchés.

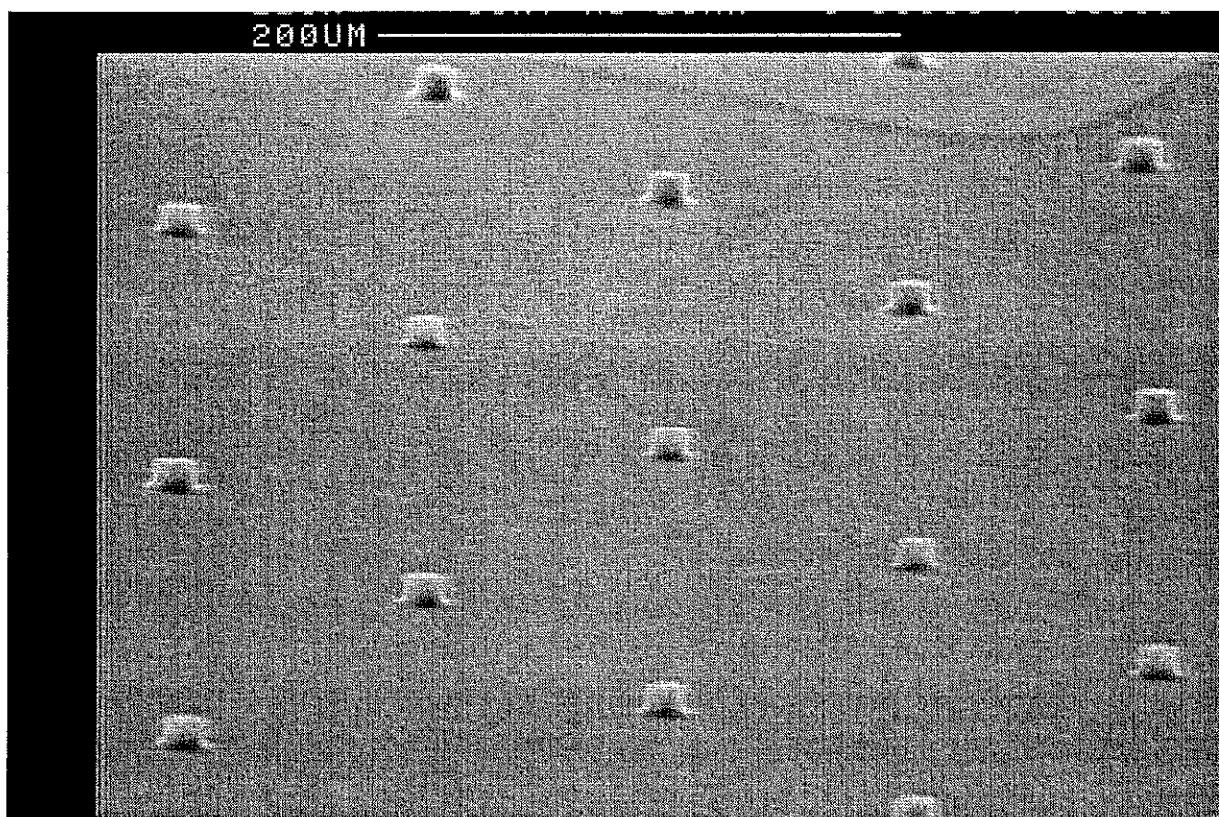


Photo I 1
Vue générale, au MEB, du réseau constitué par les plots.

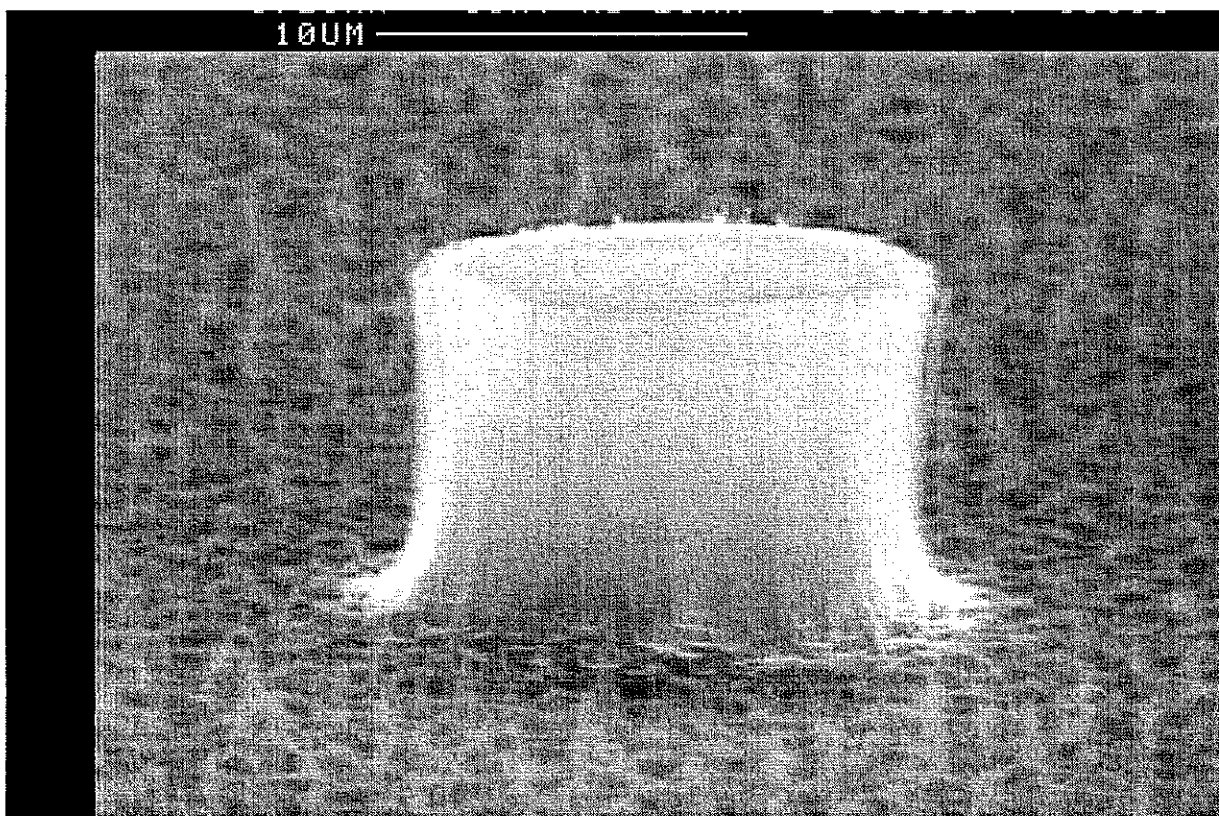


Photo I 2
Vue rapprochée d'un plot au MEB.

I.3.4 Cellule de mesure : Première ébauche

Dans le paragraphe *Caractéristiques techniques et thermiques des cellules de mesure*, le procédé de fabrication sera largement détaillé. Cependant, pour donner une bonne description de cette cellule et de son principe de fonctionnement, nous résumons ci-après les étapes principales de son élaboration (voir les schémas de la Figure I 9).

Une première feuille de Kapton de $13\mu\text{m}$ d'épaisseur est collée sur une pièce de cuivre de 2 mm d'épaisseur. La pièce de cuivre constitue la masse thermique de la cellule de mesure. Elle fixe la température de l'échantillon. Sa capacité calorifique peut être considérée comme infinie par rapport à celle de l'échantillon. Elle est assimilée à un bain thermique pour l'échantillon. Cette pièce est reliée au véritable bain thermique par une conductance thermique. Les plots constitutifs de la fuite thermique sont gravés dans la feuille de Kapton par RIE (Reactive Ion Etching : se reporter au paragraphe *Procédé de fabrication*). Une deuxième feuille de Kapton identique à la précédente est collée sur les plots. C'est sur cette deuxième feuille que sont déposées, lithographiées et gravées, la résistance de chauffage et la résistance thermométrique. Une couche isolante de polymère de quelques micromètres d'épaisseur assure l'isolation électrique entre chauffage et thermomètre via le liquide. L'échantillon de liquide est encapsulé entre deux demi-cellules du type de celle que nous venons de décrire. Un joint en Teflon assure l'étanchéité et son épaisseur de 50 μm détermine la quantité d'échantillon liquide dont on veut mesurer la capacité calorifique (voir Figure I 10).

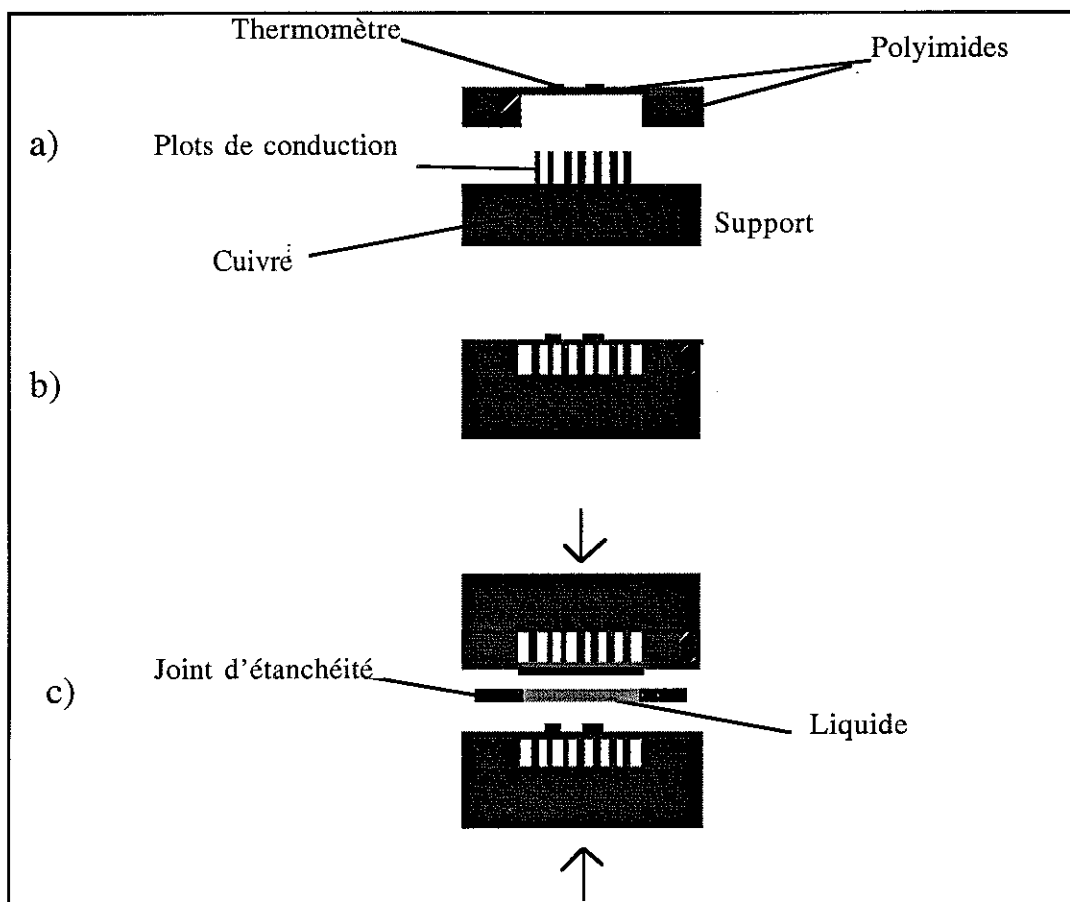


Figure I 9

Schéma de principe de l'élaboration d'une cellule de mesure de chaleur spécifique des liquides.
Les proportions ne sont pas respectées.

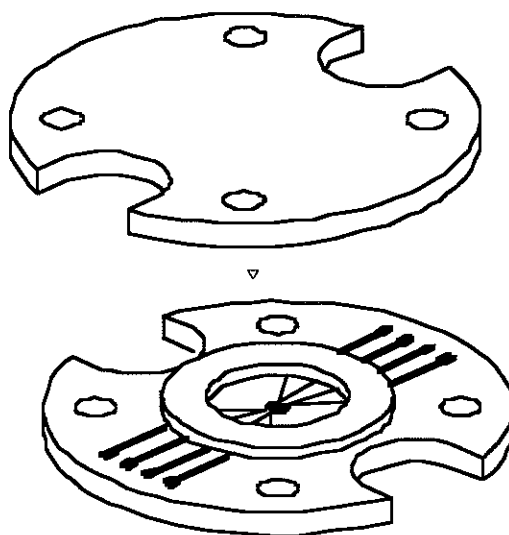


Figure I 10

Cellule de mesure avant remplissage et fermeture. On distingue sur la demi-cellule inférieure, les deux thermomètres et leurs pattes d'amenées de courant. La dimension du joint n'est pas à l'échelle.

I.3.5 La troisième condition

La conductance thermique interne de l'échantillon s'écrit :

$$K_s = k_{H_2O} \frac{S}{L} \approx 6.10^{-3} \frac{1}{(5.10^{-3})} \text{ soit une valeur de } 1,2 \text{ W.K}^{-1}$$

Celle de la fuite thermique est de 20 mW.K^{-1} environ. Le rapport $\frac{2K_b}{3K_s}$ est par conséquent égal à $\frac{40}{3600}$, c'est-à-dire de l'ordre de 0,01. Nous mesurerons donc la capacité calorifique de l'échantillon corrigé d'un facteur $\sqrt{1+0,01}$ (se reporter à l'équation (1) du paragraphe I.2.3). La capacité calorifique en valeur absolue de l'échantillon est par conséquent connue à 0,5 % près. Même si nous pouvons estimer la capacité calorifique des addenda à mieux que 0,5 %, la masse de l'échantillon de liquide, elle, n'est pas connue avec beaucoup plus de précision. En effet, le volume de la cellule n'est pas parfaitement connu, et la seule façon que nous ayons de connaître la masse de liquide emprisonnée dans la cellule est la pesée. Nous avons utilisé une balance de précision Sartorius (Ref : MC 210 S) qui donne la masse d'un échantillon à $10 \mu\text{g}$ près (pour une masse maximum de 200 g). Il s'ensuit que nous connaissons la masse des 5 mg de liquide à $\frac{10\mu\text{g}}{5\text{mg}}$ près, soit 0,2 % près.

I.3.6 Pertes par rayonnement

Tout corps porté à une température donnée rayonne de la chaleur [30]. Dans notre cas, celle-ci s'évacue de l'échantillon vers la masse thermique, par rayonnement au travers de l'espace vide entre les plots. Nous allons démontrer que cette perte de chaleur dans l'espace entre les plots est négligeable par rapport à celle qui s'effectue par conduction au travers des plots. Nous allons calculer la surface d'échange par rayonnement entre les plots ainsi que la surface totale de contact formée par les plots, et comparer les valeurs des deux fuites thermiques.

Comme nous l'avons calculé dans un précédent paragraphe, la surface de contact déterminée par les plots représente $\frac{1}{92}$ ème de la surface totale de la feuille de Kapton qui supporte le liquide et qui est de 1 cm^2 , soit environ 1 % de la surface totale. La surface rayonnante est donc de 99 % de la surface totale.

La différence de température entre l'échantillon et le cuivre est faible par rapport à la température ambiante (de l'ordre de 1 K : c'est le terme continu présenté dans le paragraphe I.2.2 qui dépend uniquement de la puissance moyenne P_0 fournie à l'échantillon et de la conductance thermique

K). La puissance rayonnante peut donc s'écrire pour un petit écart de température ΔT autour de la température ambiante :

$$P \approx \varepsilon \times 4 \times S \times \sigma \times T^3 \times \Delta T$$

ε représente l'émissivité de l'échantillon. La partie de l'échantillon qui rayonne est constituée de Kapton. Nous considérons que c'est un "corps gris" d'émissivité 0,1 [30].

S représente la surface rayonnante.

T représente la température de l'échantillon ou de la pièce de cuivre (environ 300 K).

ΔT est l'écart de température entre l'échantillon et la pièce de cuivre (environ 1 K).

σ est la constante de Stefan ($\sigma \approx 5,7.10^{-12} \text{ W.cm}^{-2}.\text{K}^{-4}$).

La fuite thermique par rayonnement est par conséquent :

$$K = \frac{P}{\Delta T} \approx \varepsilon \times 4 \times S \times \sigma \times T^3 \approx 6 \times 10^{-2} \text{ mW.K}^{-1}$$

Cette valeur de fuite thermique est négligeable par rapport à la valeur de 10 mW.K⁻¹ de la fuite thermique constituée par les plots d'un côté de la cellule.

I.3.7 Pertes par conduction

Les molécules de l'air contenues entre les plots pourraient générer une fuite thermique par conduction supérieure à celle qui s'établit au travers de ces plots, d'où la nécessité d'un bon vide dans le calorimètre. Cette affirmation est d'autant plus vraie que la distance qui sépare la deuxième feuille de polymère de la masse de cuivre est très petite. Elle est de l'ordre de la dizaine de micromètres (hauteur des plots). Lors d'une mesure, la cellule est mise sous vide à l'intérieur du calorimètre, et l'air entre les plots s'échappe par quatre micro-trous de pompage de quelques centaines de micromètres de diamètre qui traversent la pièce de cuivre depuis les plots jusqu'à sa face inférieure. Nous pouvons estimer à partir de quelle pression les molécules de l'air ne conduisent plus de façon significative la chaleur de l'échantillon vers la pièce de cuivre : à température ambiante, la conductivité thermique de l'air est d'environ 0,25 mW.cm⁻¹.K⁻¹ [31].

Lorsque l'influence de la pression n'est pas négligée, la conductivité thermique d'un gaz est donnée avec une bonne approximation par la formule :

$$k' = k \frac{D}{D + \lambda}$$

k est la conductivité thermique du gaz quand la pression est négligée.

D est la distance entre les deux parois (le Kapton et le cuivre dans notre cas).

λ est l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des molécules de gaz.

Quand le libre parcours moyen devient de l'ordre de 100 à 1000 fois D , k' devient très petit et les phénomènes de rayonnement deviennent prépondérants [31]. Supposons deux parois distantes de 1 mm; la pression correspondant à un libre parcours moyen de 1 mm est d'environ 10^{-1} torr [31]. Avec un vide secondaire de 10^{-6} torr, facile à réaliser, k' devient de l'ordre de quelques $10^{-5}k$ et l'échange thermique ne se fait plus par conduction [31]. Nous en déduisons que pour deux parois séparées d'une dizaine de micromètres, il faut une pression 100 fois moins faible pour que l'air entre les plots ne limite pas l'échange thermique par conduction au travers des plots eux-mêmes. Donc, nous estimons à environ 10^{-4} torr, c'est-à-dire $1,3 \cdot 10^{-4}$ mbar, la pression pour laquelle les molécules de l'air ne conduisent plus la chaleur. On peut conclure qu'avec un vide secondaire dont la pression est comprise entre 10^{-6} et 10^{-7} mbar, la conductance thermique entre l'échantillon et la masse de cuivre s'établit uniquement par conduction au travers des plots.

I.3.8 Caractéristiques techniques et thermiques des cellules de mesure

a) Introduction

Ce paragraphe est une version beaucoup plus détaillée et complète du paragraphe I.3.4, "*Cellule de mesure : première ébauche*". Nous discutons les caractéristiques techniques et thermiques des différentes générations de cellules. La description se fait de manière chronologique. Nous verrons qu'au cours du temps nous avons réalisé une simplification de l'élaboration des cellules. Pour simplifier la compréhension des paragraphes à venir et éclaircir la présentation, un résumé du procédé de fabrication, illustré par de nombreux schémas explicatifs, est présenté pour chaque génération de cellule. Les principes de fonctionnement des différentes techniques de micro-électronique utilisées lors de la fabrication sont donnés en annexe.

b) Cellule de mesure de première génération

i) Introduction

Toute réalisation pratique, à partir d'un principe théorique, implique toujours un nombre considérable d'essais, souvent infructueux. La solution optimale n'est jamais atteinte au premier essai, nous l'avons maintes fois constaté au cours de ce travail. Dans ce paragraphe, nous décrivons en détail le procédé de fabrication d'un premier prototype de cellule de mesure de la chaleur spécifique des liquides, puis nous commentons les principales caractéristiques de ce prototype.

ii) Procédé de fabrication

Le procédé de fabrication est détaillé sur les pages 36 et 37. A chaque étape de ce procédé est associé un schéma explicatif.

iii) Caractéristiques de la cellule

* Micro-plots gravés dans du polyimide

Comme nous l'avons déjà indiqué, la fuite thermique s'établit aux travers de milliers de micro-plots répartis uniformément sur toute la surface de l'échantillon et de ses addenda (voir Photo I 3). Il est possible de réduire la valeur de la conductance thermique en jouant sur la profondeur de la gravure, la dimension des plots et l'espace entre chaque plot. La formule qui relie la conductance thermique d'une micro-feuille de Kapton sans plots, sur une surface S et d'épaisseur L , par rapport à une micro-feuille de même épaisseur dans laquelle les plots sont gravés (voir Figure I 11), est la suivante :

$$\frac{K}{K^*} = 1 - \frac{L}{L_1} \left(1 - \frac{S}{S_1} \right)$$

K représente la conductance thermique au travers de la feuille non gravée.

K^* représente la conductance thermique au travers de la feuille gravée.

L représente l'épaisseur des feuilles de Kapton.

L_1 représente la profondeur de la gravure, donc la hauteur des plots.

S et S_1 sont les surfaces de contact entre les feuilles et l'échantillon (S_1 représente en fait la somme des surfaces déterminées par tous les plots).

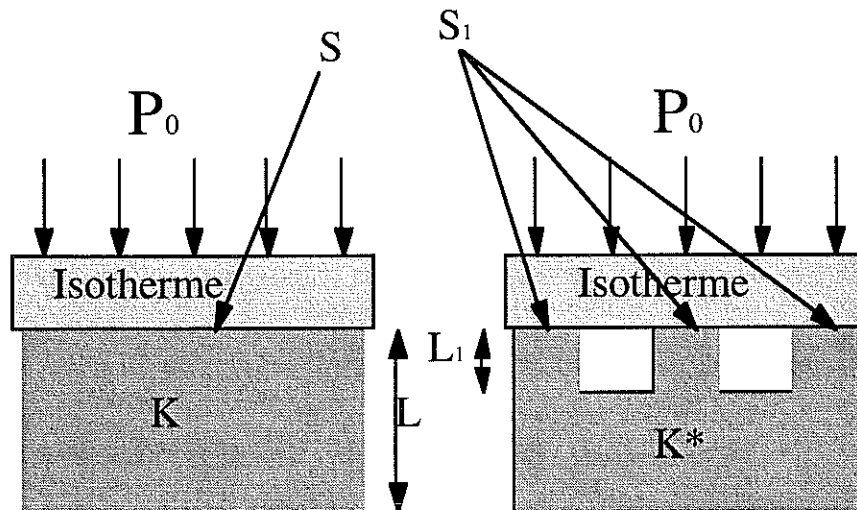
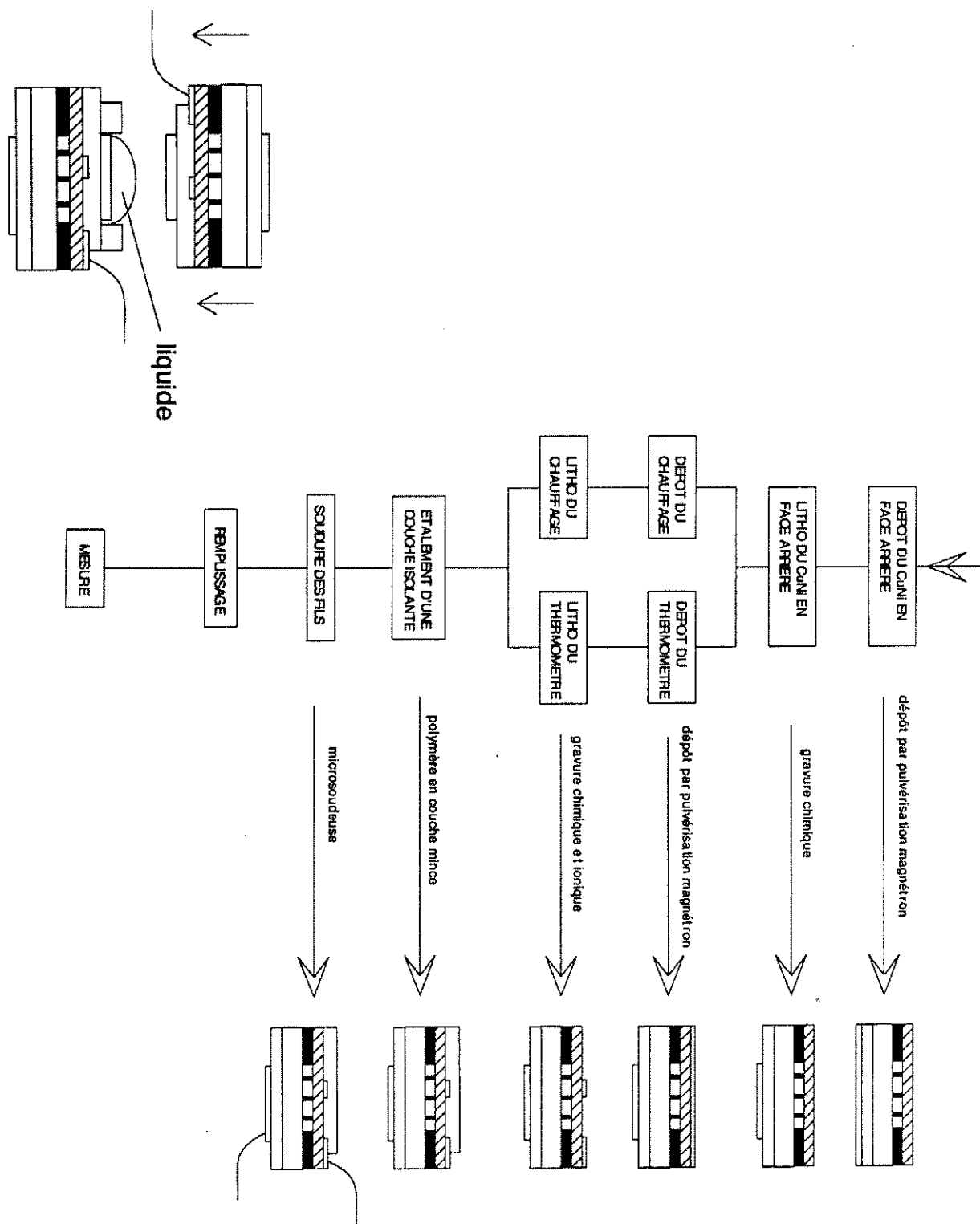


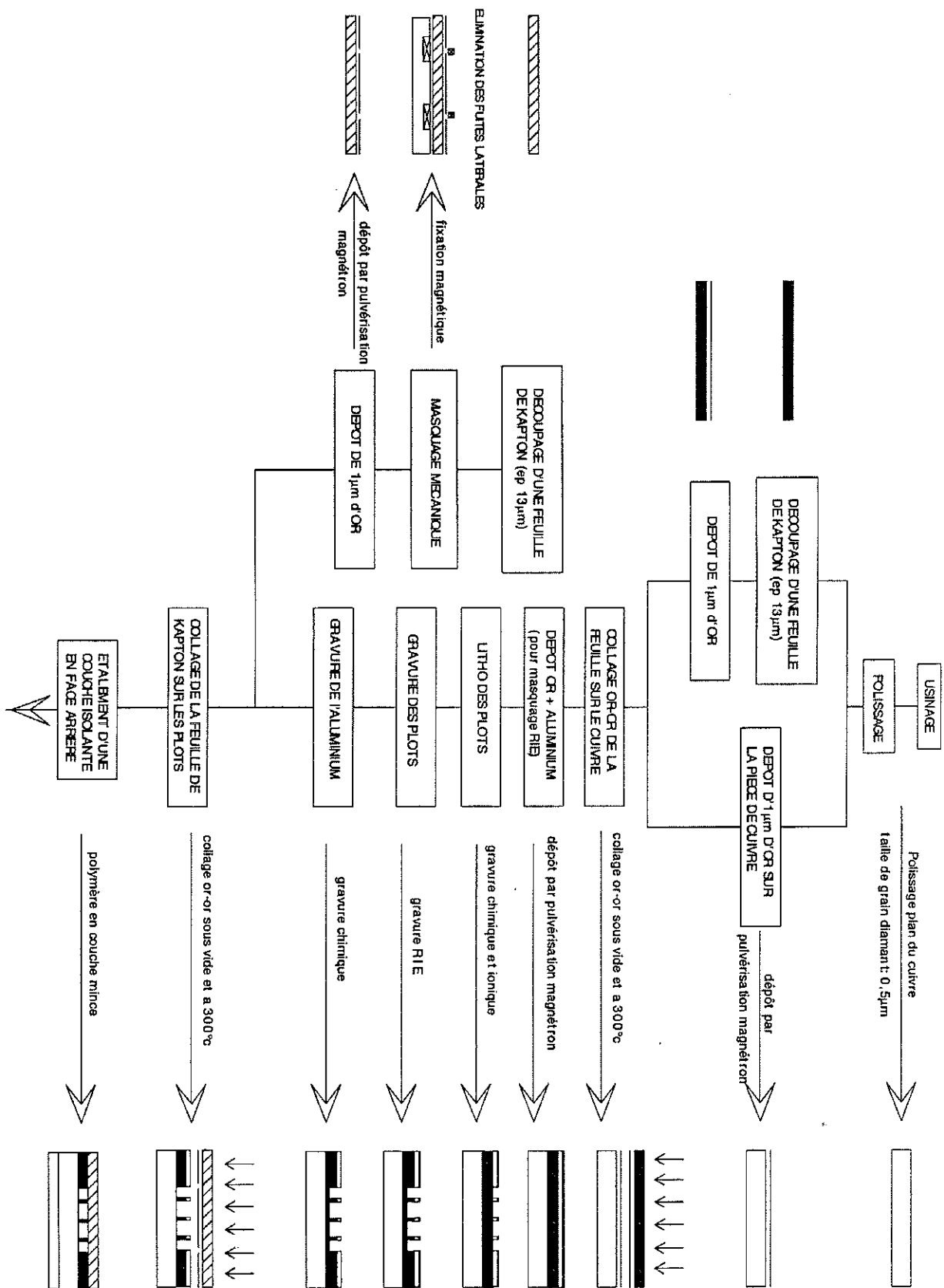
Figure 111

Comparaison des conductances thermiques au travers d'une feuille de Kapton et d'une feuille de Kapton gravée.

Nous remarquons que, si $L = L_1$, c'est-à-dire que si les plots sont gravés sur toute l'épaisseur de la feuille, le rapport des conductances thermiques est égal au rapport des surfaces de contact. Lors des premiers essais nous avons gravé les plots sur une profondeur de $12\ \mu\text{m}$ environ, c'est-à-dire pratiquement sur toute l'épaisseur de la feuille.



Procédé de fabrication



d'une cellule de première génération.

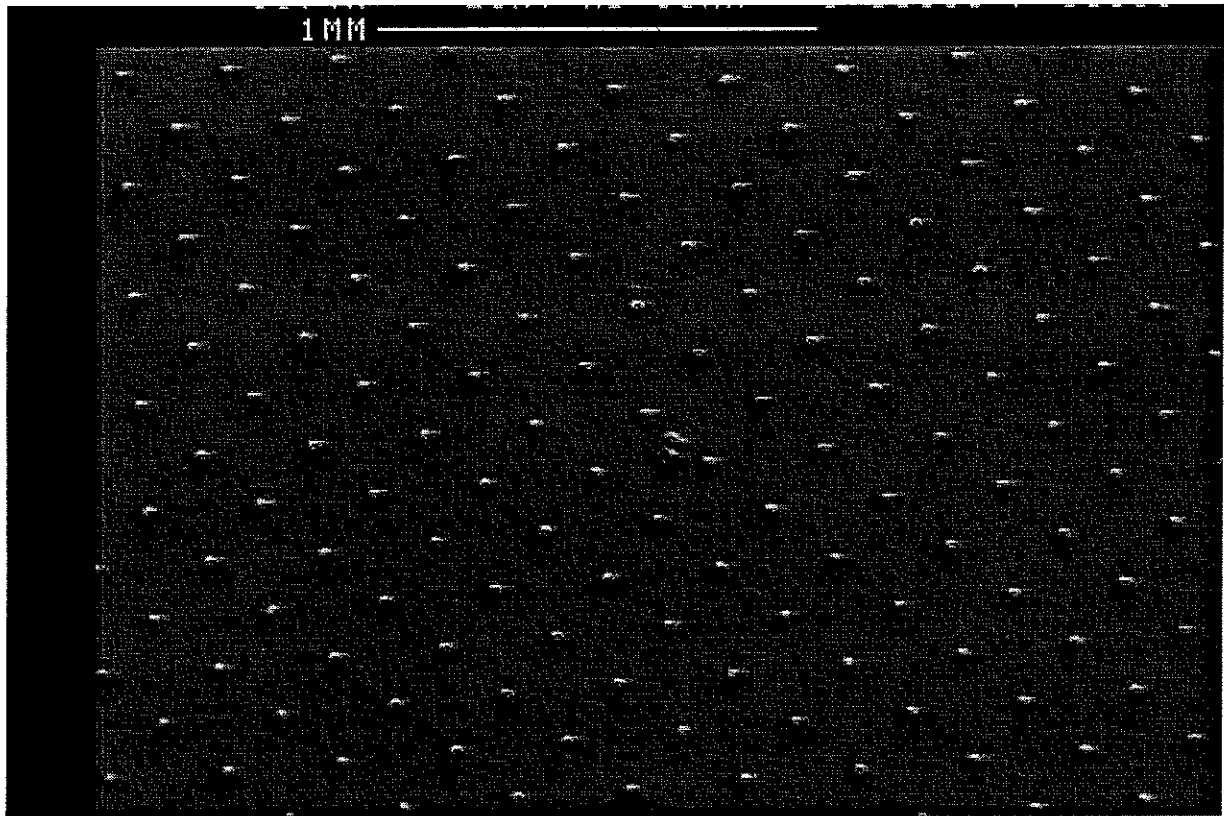


Photo I 3
Réseau de plots vu de dessus au MEB

***Collage or-or**

La feuille de Kapton, dans laquelle sont gravés les plots, est collée sur la pièce de cuivre par diffusion de l'or dans l'or. Une couche mince d'or est déposée par pulvérisation magnétron sur chaque surface à coller (voir annexe 4). Les surfaces dorées sont immédiatement mises en contact après le dépôt, pour éviter leur pollution. L'ensemble est positionné dans une petite presse, puis recuit sous vide à 300 °C pendant quelques heures. L'or diffuse entre les deux couches permettant ainsi un collage efficace. La deuxième feuille de Kapton, celle qui supporte les éléments résistifs et l'échantillon de liquide, est collée sur les plots de manière identique. Non seulement l'or permet de très bons collages, mais il permet en outre un très bon contact thermique entre les différentes couches de la cellule de mesure. La conductivité thermique de l'or est de $3 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à température ambiante. Elle est environ 3000 fois plus élevée que celle du Kapton. En conséquence, les pertes thermiques s'établissent de façon homogène au travers des différentes couches de la cellule. Mais la réalisation de ce type de collage est délicate. Lors de la mise en contact des deux surfaces dorées, dès le dépôt des couches minces, les couches d'or très propres commencent à diffuser l'une dans l'autre. Il est par conséquent nécessaire d'ajuster une bonne mise en contact dès le premier essai.

*La couche isotherme et le "coupe-circuit thermique"

Les micro-plots de Kapton sont répartis de façon homogène, mais sont trop écartés pour permettre une dissipation thermique homogène, sur toute la surface considérée, au travers de la couche porteuse de l'échantillon (elle aussi de $12,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur). Il en résulte une alternance de zones chaudes et froides dans l'échantillon, contrecarrant la condition d'homogénéité de la température dans l'échantillon. Heureusement, la couche d'or de collage neutralise cet effet. Nous allons calculer un ordre de grandeur des pertes thermiques horizontales et verticales à partir de l'échantillon en passant par la couche porteuse jusqu'aux plots, contrôlant ainsi l'homogénéité de la température au niveau de l'échantillon (voir Figure I 12) :

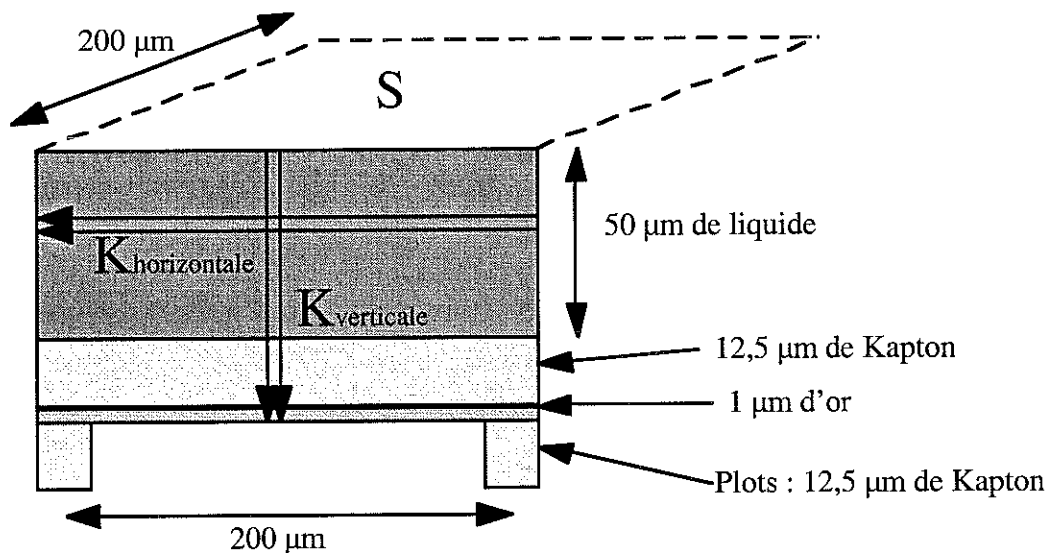


Figure I 12

Comparaison des conductances thermiques verticale et horizontale au travers de l'échantillon.
Les dimensions du schéma ne sont pas à l'échelle.

Perte verticale

1) Au travers du liquide, en considérant que le coefficient d'échange entre le kapton et le liquide est d'environ $1 \text{ W.cm}^{-2}.\text{K}^{-1}$ et que la conductivité thermique d'un liquide est en général de $10^{-3} \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$:

$$k_l \approx 10^{-3} \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}; h \approx 1 \text{ W.cm}^{-2}.\text{K}^{-1}; S \approx 4.10^{-4} \text{ cm}^2; L \approx 50.10^{-4} \text{ cm}$$

donc

$$\boxed{K_{ech.} = hS = 0,4 \text{ mW.K}^{-1}} \text{ et } \boxed{K_l = k_l \cdot \frac{S}{L} \approx 80.10^{-3} \text{ mW.K}^{-1}}$$

2) Au travers du Kapton :

$$k_k \approx 10^{-3} W.cm^{-1}.K^{-1}; S \approx 4.10^{-4} cm^2; L \approx 12,5.10^{-4} cm$$

donc

$$K_K = k_k \cdot \frac{S}{L} \approx 0,3 mW.K^{-1}$$

3) Au travers de l'or :

$$k_{or} \approx 3 W.cm^{-1}.K^{-1}; S \approx 4.10^{-4} cm^2; L \approx 10^{-4} cm$$

donc

$$K_{or} = k_{or} \cdot \frac{S}{L} \approx 6 W.K^{-1}$$

La conductance thermique verticale de l'or est 2000 fois plus importante que celle du Kapton (équivalente à celle due à l'échange), qui elle-même est environ 4 fois plus importante que la conductance thermique verticale de l'eau. Par conséquent, comme toutes ces conductances sont en série, la conductance du liquide est prépondérante pour estimer la puissance perdue au travers de l'ensemble, pour un écart de température déterminé.

Perte horizontale

1) Au travers du liquide :

$$k_l \approx 10^{-3} W.cm^{-1}.K^{-1}; S \approx 10^{-4} cm^2; L \approx 2.10^{-2} cm$$

donc

$$K_l \approx 5.10^{-3} mW.K^{-1}$$

2) Au travers du Kapton :

$$k_K \approx 10^{-3} W.cm^{-1}.K^{-1}; S \approx 2,5.10^{-5} cm^2; L \approx 2.10^{-2} cm$$

donc

$$K_K \approx 1,25.10^{-3} mW.K^{-1}$$

3) Au travers de l'or :

$$k_{or} \approx 3W.cm^{-1}.K^{-1}; S \approx 4.10^{-6} cm^2; L \approx 2.10^{-2} cm$$

donc

$$K_{or} \approx 0,6mW.K^{-1}$$

Dans ce cas, puisque nous comparons des conductances thermiques en parallèle, la conductance thermique de l'or, environ 480 fois supérieure à celle du Kapton et 120 fois plus grande que celle de l'eau, devient prépondérante. De plus, elle est 7,5 fois plus importante que la conductance verticale de l'eau, ce qui assure une dissipation thermique homogène de l'échantillon vers le bain thermique, pour un écart de température déterminé. Cependant, cette couche d'or a un effet néfaste si elle déborde de la surface délimitée par les plots (zone de mesure) car alors elle "court-circuite" les pertes thermiques au travers des plots, contrecarrant ainsi la condition de quasi-adiabaticité de l'échantillon.

Nous allons estimer la valeur de la conductance thermique de fuite au travers de cette couche d'or, en nous appuyant encore une fois sur un calcul d'ordre de grandeur (voir Figure I 13) :

e = l'épaisseur de la couche d'or $\approx 10^{-4}$ cm.

D_1 = le diamètre de la zone délimitée par les plots $\approx 1,2$ cm.

D_2 = le diamètre de la zone de mesure (qui a une surface de $1 cm^2$) $\approx 1,128$ cm.

Dans le cas où la couche d'or n'est pas gravée, la conductance thermique radiale est :

$$K = k_{or} \cdot \frac{2\pi \cdot e}{\ln\left(\frac{D_1}{D_2}\right)} \approx 30mW.K^{-1}$$

Cette valeur n'est pas négligeable par rapport à la valeur de $10 mW.K^{-1}$ de la conductance thermique au travers des plots de polyimide.

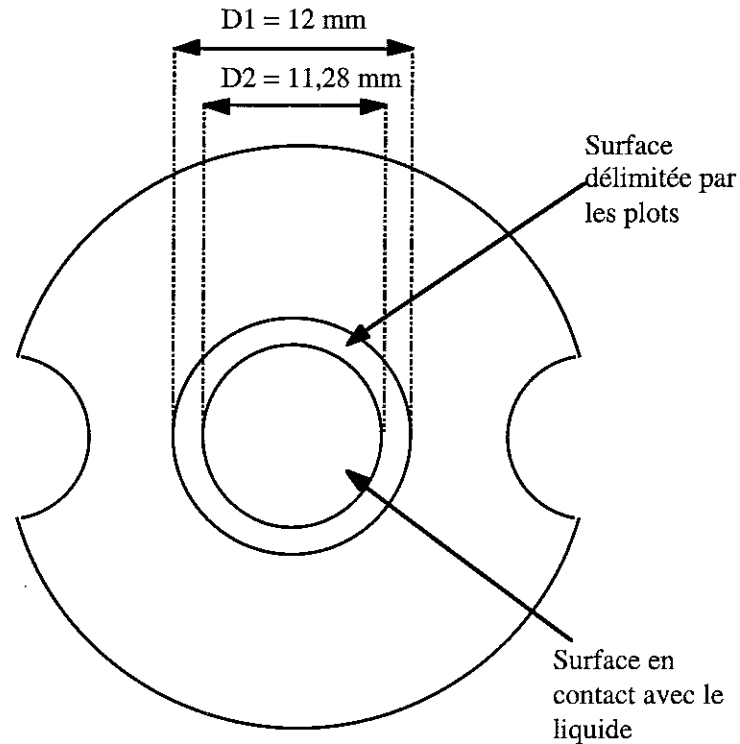


Figure I 13

Vue de dessus schématisée, dans laquelle est représentée la surface au-dessus des plots qui supporte le liquide.

Pour pallier cet inconvénient, nous avons gravé la couche d'or sur toute son épaisseur, de façon à creuser une "tranchée" de 200 μm de largeur environ, pour isoler thermiquement l'échantillon radialement (voir Photo I 4). Cette étape n'a pu être réalisée de manière classique, par lithographie puis gravure ionique de la couche d'or (voir annexes 5 et 6), car il est pratiquement impossible de lithographier un masque de résine sur une feuille de Kapton libre de 12,5 μm d'épaisseur, sans abîmer la feuille et sans polluer la couche d'or. Nous avons donc opté pour une méthode avec masquage mécanique, qui n'en a pas moins été délicate : nous avons, à l'aide d'une petite rondelle de fer de 200 μm de largeur et de 1 mm d'épaisseur, masqué mécaniquement la partie sensible lors du dépôt d'or, la rondelle étant maintenue directement par un aimant dans le bâti magnétron au travers de la canne qui supporte la feuille de Kapton. Grâce à cette technique, la couche d'or n'est pas polluée, et le centrage ainsi que le collage peuvent se faire immédiatement après le dépôt.

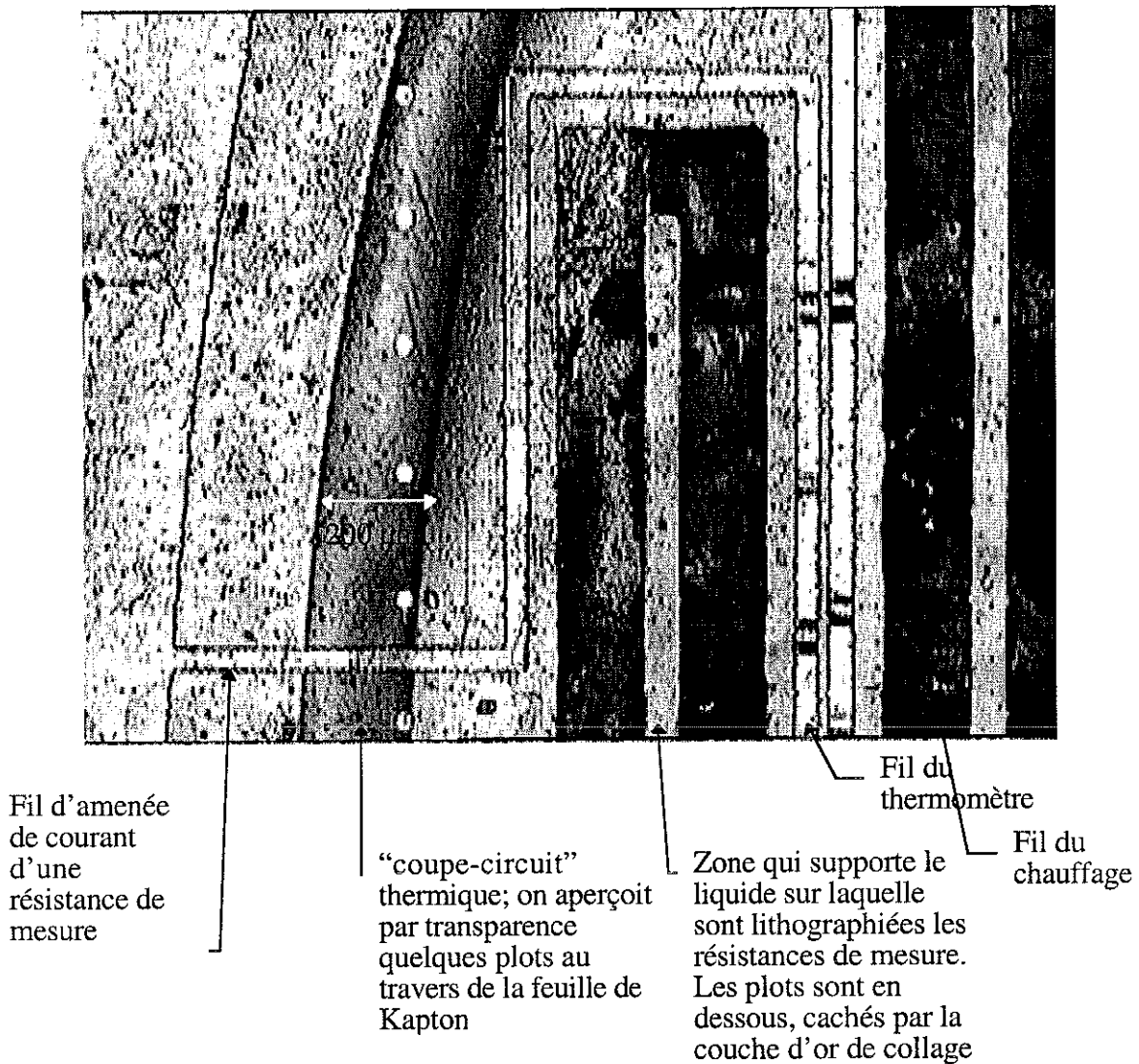


Photo I 4

Vue au microscope optique de la face supérieure d'une demi-cellule.

* Les éléments résistifs

Nous avons vu qu'une cellule de mesure était composée de deux parties (demi-cellules), fabriquées de manière identique. L'échantillon de liquide est emprisonné entre ces deux parties et un joint latéral d'étanchéité. La faible valeur de la diffusivité des liquides (environ $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) nous impose l'épaisseur maximale de l'échantillon dont on veut mesurer la capacité calorifique par la méthode alternative. Nous avons donc décidé de déposer par pulvérisation magnétron, de lithographier, puis de graver un chauffage en cupronickel sur chaque surface des demi-cellules en regard. Dans ce cas, puisque la puissance thermique oscillante est dissipée de chaque côté de l'échantillon, la longueur caractéristique nécessaire au respect de la condition d'homogénéité de la température dans le liquide est divisée par deux. Par conséquent, le temps caractéristique de diffusion de la chaleur dans le liquide est divisé par quatre (voir le paragraphe I.3.2). La gamme

de fréquence de travail s'élargit vers les hautes fréquences. De façon similaire, nous avons élaboré un thermomètre en platine sur chaque demi-cellule. L'un est utilisé pour mesurer l'oscillation de la température (mesure de C), l'autre mesure la température moyenne de l'échantillon T_{DC} . Ainsi, en intervertissant le rôle des thermomètres, nous pouvons vérifier l'homogénéité de la température dans l'échantillon et contrôler la symétrie de la cellule de mesure. Les fils lithographiés qui constituent le chauffage et le thermomètre situés sur la même face, sont imbriqués les uns dans les autres comme on peut le voir sur la Photo I 4. Il est nécessaire que chaque fil de chauffage soit éloigné de chaque fil du thermomètre de plus de $50\text{ }\mu\text{m}$, pour éviter un couplage thermique direct entre le thermomètre et le chauffage, lequel serait supérieur au couplage par le liquide.

* Le chauffage continu

Lorsque la cellule est remplie et disposée dans le calorimètre, sa température est portée à la température de mesure à l'aide d'un chauffage dit "chauffage continu". Ce chauffage permet de faire varier la température moyenne de l'échantillon. Nous avons donc élaboré sur la face arrière de chaque demi-cellule, toujours en utilisant les techniques de micro-électronique disponibles au laboratoire, un chauffage en cupronickel. Au cours de cette étape, la difficulté a résidé dans la réalisation de micro-lithographies sur la face inférieure de la cellule sans abîmer les résistances de mesure de la face supérieure. La puissance fournie par ces deux chauffages doit être contrôlée de telle sorte que la température des deux demi-cellules reste identique au cours de la mesure.

iv) Conclusion

Grâce à cette première génération de cellule, nos premiers essais ont été véritablement encourageants : nous avons pu enregistrer des plateaux adiabatiques pour des liquides de référence, comme l'eau déionisée ou le cyclohexane, dans la gamme de fréquence attendue (voir le paragraphe II.5.4, *Plateau adiabatique*). Nous avons pu ainsi vérifier que nos cellules respectaient le principe et les conditions de fonctionnement de la mesure de capacité calorifique d'échantillons liquides par oscillation de la température.

Cependant, la complexité du procédé de fabrication (des mois de travail pour réaliser une cellule) et la fragilité de l'ensemble (détérioration rapide de la cellule due aux remplissages successifs), nous ont conduit à envisager des méthodes de fabrication plus simples.

Dans les paragraphes suivants, nous décrirons les changements apportés dans la fabrication de nouvelles cellules de mesure et les conséquences de ces modifications tant du point de vue technique que du point de vue thermique.

c) Cellule de mesure de deuxième génération

i) Introduction

Désormais les étapes du procédé de fabrication sont moins nombreuses et plus simples à mettre en oeuvre. Une cellule de mesure s'élabore en deux semaines environ. Par ailleurs les nouvelles cellules sont plus robustes et il est possible de procéder à des essais plus nombreux sans craindre de les détériorer. Comme précédemment, après la description du procédé de fabrication, nous discutons les propriétés nouvelles de ce genre de cellule.

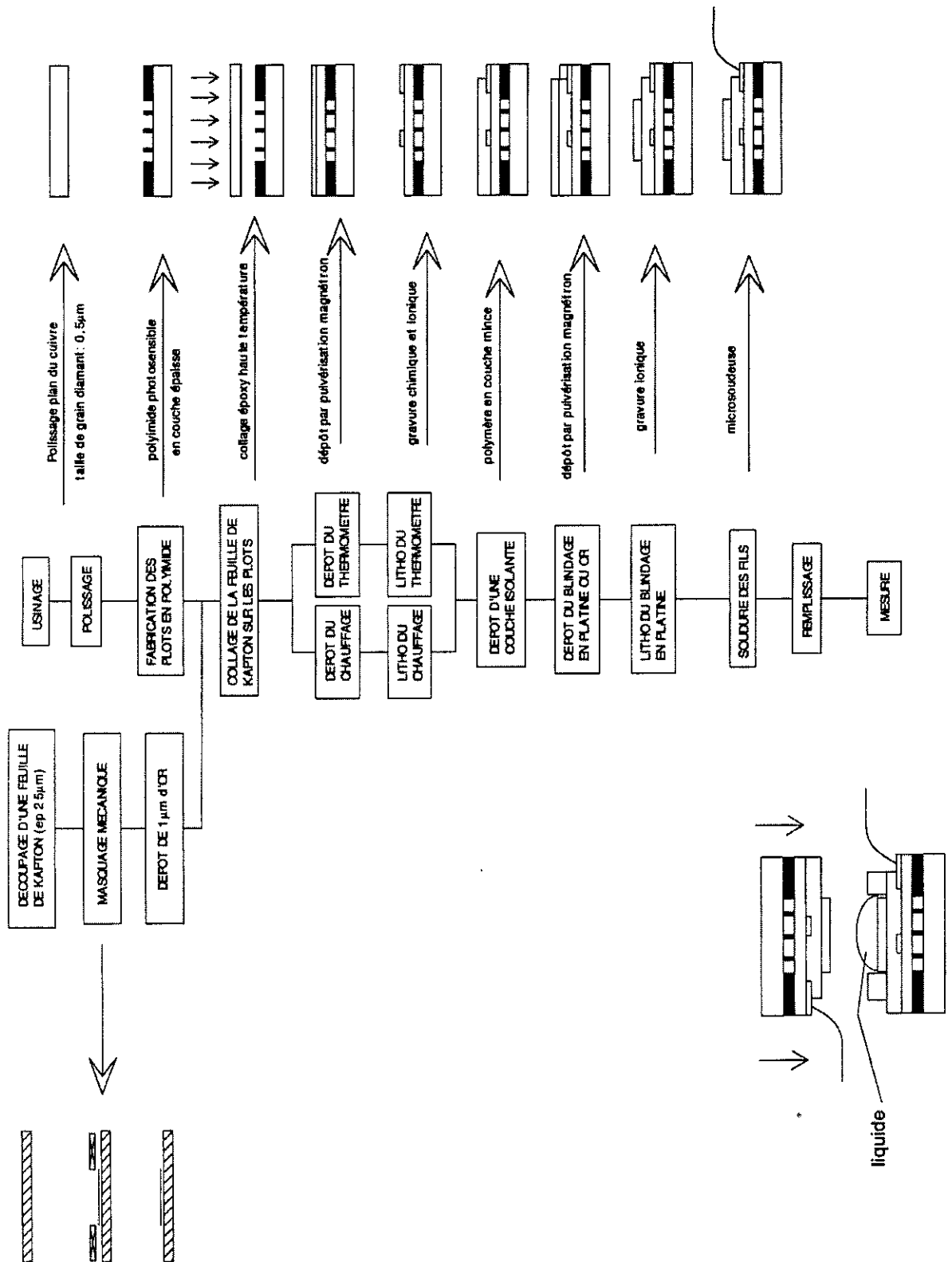
ii) Procédé de fabrication

Le procédé de fabrication est détaillé sur la page 46. A chaque étape de ce procédé est associé un schéma explicatif.

iii) Caractéristiques de la cellule

* Micro-plots en polyimide

Nous avons gardé le principe de l'isolation thermique de l'échantillon par des micro-plots de polyimide, mais dorénavant ces plots sont directement élaborés dans un polyimide photosensible. Ce polyimide photosensible est commercialisé par Du pont de Nemours (Ref : Pyralin PI 3742). Le procédé d'élaboration des plots consiste en une simple lithographie suivie d'un recuit approprié, ce qui diminue le nombre d'étapes. Nous avons dans le même temps testé différents réseaux de plots avec l'idée directrice de consolider la structure mécanique de l'édifice, tout en réduisant la valeur de la conductance thermique, pour élargir la plage des fréquences de mesure vers les basses fréquences. Nous sommes passés d'un réseau carré à un réseau hexagonal de plots plus petits en diamètre (environ 15 μm), séparés entre eux d'environ 150 μm (voir Photo I 5).



Procédé de fabrication d'une cellule de deuxième génération.

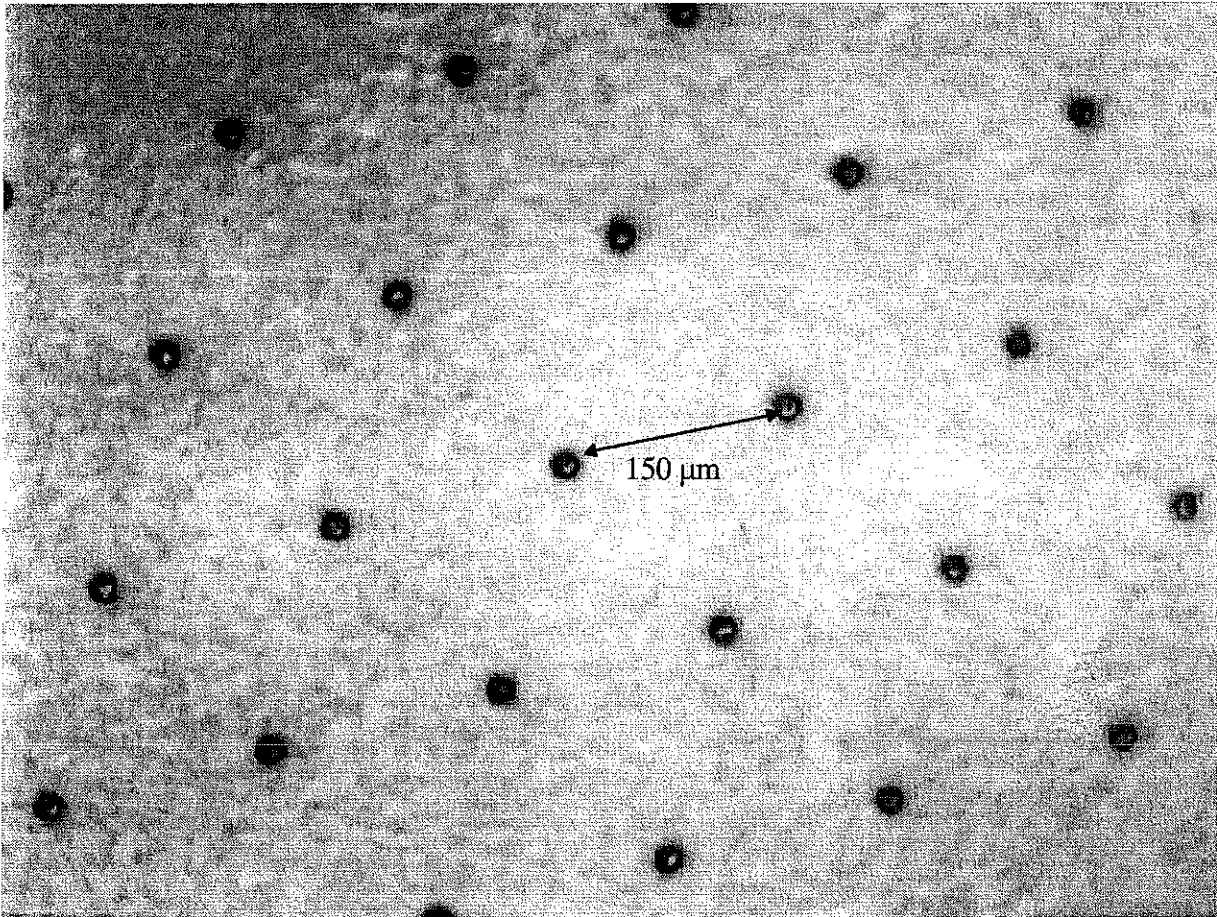


Photo I 5

Vue au microscope optique, d'un réseau hexagonal de plots lithographiés dans du polyimide photosensible.

*** Collage**

Les collages par diffusion de l'or dans l'or, difficiles à mettre en oeuvre, ont été remplacés par de simples collages (voir Figure I 15 page 50). Les surfaces sont assemblées grâce à une colle commercialisée par Epotecny (ref : E505). Elle se dilue dans l'acétone, ce qui permet d'obtenir des épaisseurs de quelques micromètres après étalement à la tournette. Elle résiste à des températures proches de 400 °C, ce qui est bien supérieur à la température des futurs dépôts (300 °C). Bien entendu, nous avons conservé le principe du dépôt d'une couche d'or, mais uniquement sur la partie de la feuille de Kapton supérieure qui est en contact avec les plots. Il n'est par conséquent plus nécessaire de procéder à l'élaboration d'une coupure thermique, puisque la colle, pour des géométries identiques, est environ 3000 fois moins conductrice que l'or. La suppression de l'étape d'élaboration d'une coupure thermique a beaucoup allégé le procédé de fabrication.

* Les éléments résistifs

Après exploitation des différents essais de plateaux adiabatiques effectués sur des cellules de première génération, il s'est avéré que le chauffage alternatif était mieux couplé à son support en Kapton qu'à l'échantillon lui-même. Cela revient à dire qu'en chauffant d'un seul côté, et en effectuant les mesures avec le thermomètre placé du même côté, le système était adiabatique à haute fréquence et par conséquent, si nous voulions respecter la condition d'adiabaticité de la méthode alternative, il nous fallait travailler à une fréquence élevée, fréquence pour laquelle le liquide ne diffusait plus la chaleur (voir paragraphe II.5.4). En d'autres termes, à cette fréquence élevée nous mesurons uniquement la capacité calorifique de la feuille de Kapton supportant le chauffage et non la capacité calorifique du liquide. Seule la configuration croisée était sensée, car dans ce cas la puissance oscillante est dissipée d'un côté et la mesure de l'oscillation s'effectue de l'autre. C'est pourquoi, dans le nouveau procédé, un chauffage unique est disposé sur une demi-cellule, les deux thermomètres se trouvant quant à eux sur l'autre demi-cellule.

* Le chauffage continu

De même, nous avons abandonné les lithographies du chauffage continu en face arrière des cellules. Dorénavant, la variation de la température de la cellule et de l'échantillon se fait grâce à un chauffage unique situé sur l'étrier qui maintient la cellule dans le calorimètre et la relie à la source froide. L'étrier vient serrer les deux demi-cellules lors du remplissage. Les contacts entre l'étrier et la cellule sont en or, et les deux pattes de l'étrier sont identiques. Il est nécessaire que cet étrier soit en bon contact thermique avec les deux demi-cellules pour que chacune reçoive la même puissance thermique et qu'elles soient à la même température. Dans le cas contraire, il pourrait en résulter un gradient de température dans le liquide, lié à une dissymétrie thermique de la cellule.

* Le nouveau thermomètre

En calorimétrie, des effets thermiques parasites appelés "effets de bord" peuvent apparaître. Par exemple, une perte d'énergie peut avoir lieu par les fils des amenées de courant. De même, si la couche d'or qui sert d'isotherme n'est pas bien centrée et qu'une partie déborde de la zone des plots sur la zone sans plots, des fuites thermiques peuvent se produire. Enfin, dans le cas où le joint n'est pas bien centré et déborde sur le chauffage, il se peut que la capacité calorifique d'une partie du joint participe à la mesure, et que le comportement en fonction de la

température de cette capacité calorifique parasite puisse perturber la mesure. Nous avons donc conçu et réalisé une demi-cellule sur laquelle est disposé un thermomètre qui mesure l'oscillation de la température, et dont les dimensions sont beaucoup plus petites que celles du chauffage en regard. La surface du thermomètre est passée de 1 cm^2 à 1 mm^2 . De fait, le thermomètre est isolé des bords par le liquide, qui, comme nous le savons, conduit très peu la chaleur. De plus, toute perturbation thermique provenant des bords et passant par la couche d'or est "absorbée" par le liquide en contact. Pour être plus précis, le thermomètre est parfaitement isolé thermiquement des bords car il n'y a pas de différence de température entre le thermomètre et la zone directement en contact avec lui (voir Figure I 14), le gradient radial de température diminuant du bord de l'échantillon jusqu'au thermomètre où il devient négligeable. Nous mesurons donc bien la capacité calorifique de la colonne de liquide se trouvant au dessus du thermomètre, les effets de bords ayant été éliminés à cet endroit.

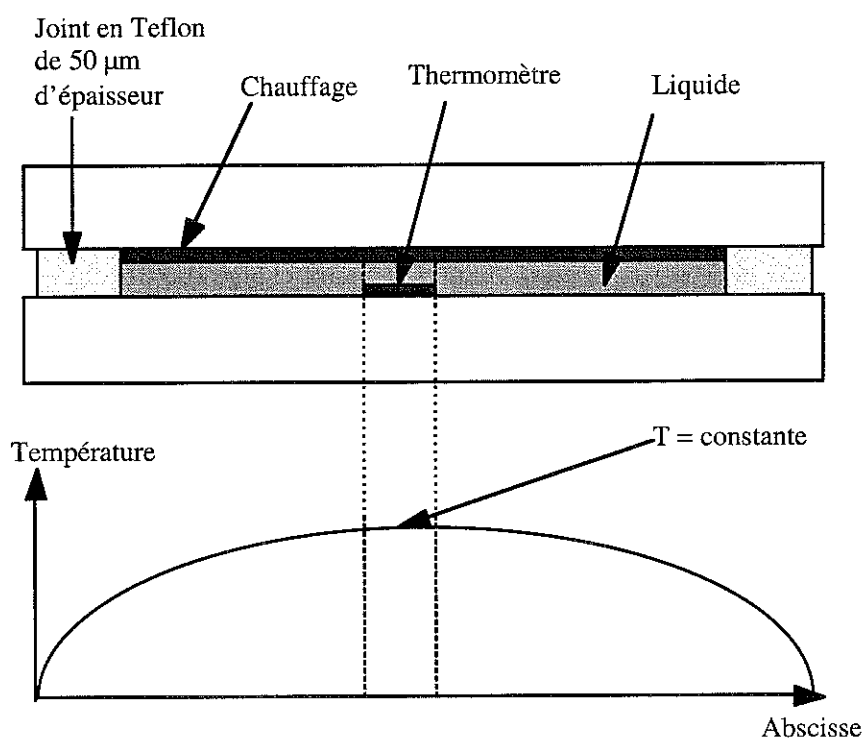


Figure I 14

Schéma simplifié de la cellule. La colonne de liquide, située au dessus du thermomètre, a une température homogène car elle n'est pas sensible aux fuites thermiques dues aux effets de bords.

Vérifions la validité de cette affirmation par un calcul de l'ordre de grandeur des conductances horizontale et verticale en compétition :

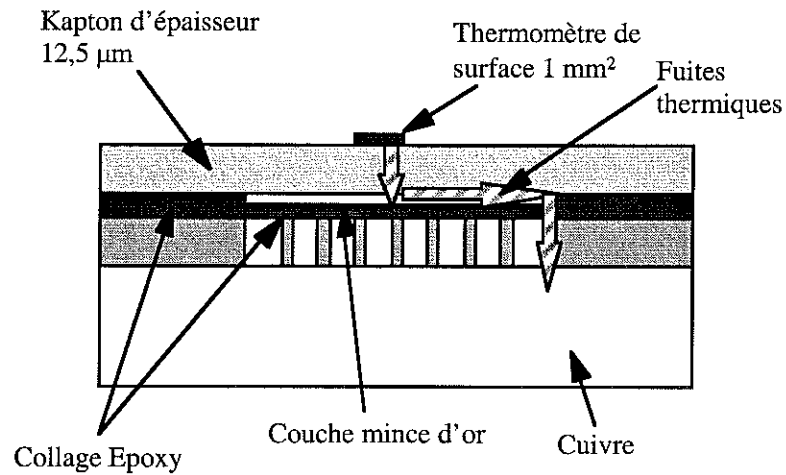


Figure I 15

Schéma de la cellule. Les échelles les unes par rapport aux autres des dimensions des différentes parties ne sont pas respectées.

Fuite thermique à travers la couche d'or quand il n'y a pas de liquide (voir Figure I 15)

$$k_{or} \approx 3W.cm^{-1}.K^{-1}; D_1 = 1,128cm; D_2 = 0,1128cm; e = 10^{-4}cm$$

D_1 est le diamètre de la surface déterminée par les plots.

D_2 est le diamètre du thermomètre.

e est l'épaisseur de la couche d'or.

donc :

$$K = k \frac{2\pi e}{\ln\left(\frac{D_1}{D_2}\right)} \approx 0,8mW.K^{-1}$$

Remarque : La puissance radiale perdue à travers le Kapton est négligée.

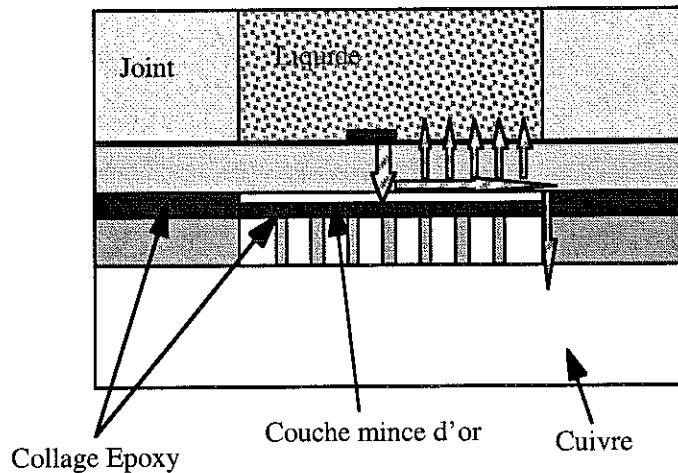


Figure I 16

Schéma de la cellule avec le joint et le liquide; les fuites thermiques radiales sont "absorbées" par le liquide.

Fuite thermique à travers la couche d'or quand il y a du liquide (voir Figure I 16)

1) Perte thermique radiale à travers le liquide

L'épaisseur du liquide est environ 50 fois celle de la couche d'or. Cependant l'or a une conductivité thermique, à la température ambiante, environ 500 fois plus grande que celle de l'eau. Par conséquent, la conductance radiale du liquide est 10 fois plus faible que celle de l'or. Donc la perte thermique radiale à travers le liquide est négligeable.

2) Perte thermique radiale à travers la couche d'or quand il y a du liquide

On suppose que le coefficient d'échange entre le Kapton et le liquide est de l'ordre de $1 \text{ W.cm}^{-2}.\text{K}^{-1}$. Le coefficient d'échange entre l'or et le Kapton est plus important. Les valeurs de ce coefficient d'échange données dans la littérature sont de l'ordre de $10 \text{ W.cm}^{-2}.\text{K}^{-1}$.

Nous allons maintenant estimer les pertes verticales :

i) Perte verticale à travers le Kapton :

$$k_k \approx 1 \text{ mW.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}; D_1 = 1,128 \text{ cm}; D_2 = 0,1128 \text{ cm}; e = 12,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

$$S = \frac{\pi}{4} (D_1^2 - D_2^2) \approx 0,99 \text{ cm}^2$$

Donc

$$K = k_k \cdot \frac{S}{L} \approx 0,8 W.K^{-1}$$

ii) Perte verticale due à l'échange entre le Kapton et le liquide :

$$K = h.S \approx 1 W.K^{-1}$$

Le calcul montre que la conductance thermique verticale (à travers l'épaisseur du Kapton) et la conductance thermique due à l'échange sont du même ordre de grandeur. Par conséquent, la conductance thermique verticale est environ 500 fois supérieure à la conductance thermique radiale à travers la couche d'or. La conductance thermique radiale réelle est donc très inférieure à sa valeur sans liquide. Le thermomètre est donc bien isolé. Nous remarquons de plus que la valeur de la conductance verticale est encore très supérieure à la valeur de la conductance thermique due aux plots de polyimide, et donc que le gradient de température s'établit en majorité au travers de ces plots.

Rappelons que nous avons évolué d'un thermomètre de 1 cm² de surface (1,128 cm de diamètre) à un thermomètre de 1 mm² de surface (0,1128 cm de diamètre). Ce faisant, nous avons réduit sa surface d'un facteur 100. Le thermomètre, alimenté en courant, a un effet de surchauffe 100 fois supérieur (voir le paragraphe II.2.3, *surchauffe du thermomètre*). Pour ramener cet effet de surchauffe à sa valeur précédente, il faudrait alimenter le nouveau thermomètre avec un courant de valeur 10 fois plus faible. Le signal mesuré serait alors 10 fois plus faible et la résolution de la mesure serait divisée par 10. Dans un paragraphe ultérieur, nous démontrerons que pour une surchauffe déterminée d'un thermomètre, la résolution de la mesure de la capacité calorifique est proportionnelle à la racine carrée de la surface d'échange entre le thermomètre et l'échantillon. Nous avons donc opté pour une solution intermédiaire, dans laquelle les effets de bords sont négligés et la perte en résolution peu importante; le thermomètre que nous utilisons actuellement a un diamètre d'environ 0,7 cm (surface d'environ 0,4 cm²). Pour cette nouvelle valeur du diamètre nous calculons :

1) $K \approx 4 m W.K^{-1}$, pour la conductance thermique radiale de la couche d'or quand il n'y a pas de liquide.

2) La conductance thermique radiale des 50 µm de liquide reste 10 fois moins importante.

3) $S = \frac{\pi}{4}(D_1^2 - D_2^2) \approx 0,6\text{cm}^2$, donc $K \approx 480\text{mW.K}^{-1}$, pour la conductance verticale due à l'épaisseur du Kapton.

4) $K = h.S \approx 600\text{mW.K}^{-1}$, pour la conductance thermique verticale due à l'échange entre le Kapton et le liquide.

La conclusion est la même que précédemment, dans le cas d'un thermomètre de diamètre 0,1128 cm et de surface 1 mm².

* Problèmes d'étanchéité

L'étanchéité de la cellule enfin nous a posé beaucoup de problèmes. Nous pensions que la planéité des deux demi-cellules n'était pas assez parfaite pour permettre l'étanchéité d'un joint de 50 µm d'épaisseur. Nous avons testé différents types de matériaux comme le Kapton, le Teflon, le Latex pour le joint. Il fallait un matériau ayant la plus grande inertie chimique possible. Nous avons essayé des lithographies de joints en résine ou polymère photosensible. Cependant à chaque nouveau remplissage de la cellule, la capacité calorifique de l'échantillon décroissait dans le temps, d'environ 1 % par période de 12 heures. Nous avons testé des joints toriques en Viton, qui sont utilisés dans le laboratoire et étanches à l'hélium gazeux. Cette expérience nous a permis de constater que le liquide diffusait dans l'épaisseur de la feuille de Kapton, puis s'échappait au niveau des plots, dans l'espace vide jusqu'au groupe de pompage. Ce constat nous a surpris puisque la feuille de Kapton est métallisée, sur la surface où se trouve le liquide, par la couche d'or dont nous avons déjà parlé. Nous en avons conclu que les pores du Polyimide n'étaient pas bouchés par le micromètre d'or déposé par pulvérisation magnétron. Nous avons donc pris la décision de multiplier par deux l'épaisseur de la feuille support en Kapton. Nous avons certes multiplié par deux la valeur de la capacité calorifique de l'addenda de Kapton, mais les pertes de liquide sont devenues négligeables durant le temps de la mesure et la solidité du porte-échantillon a été renforcée. Nous avons ainsi évité que les plots de polyimide ne traversent la feuille de support en Kapton lors d'un serrage un peu violent des vis, au cours du remplissage et de la fermeture de la cellule. Quant au joint, notre choix s'est finalement porté sur le Teflon, matériau de grande inertie chimique et de structure assez molle pour réaliser une étanchéité parfaite.

iv) Conclusion

Dans cette étape de conception de cellules de deuxième génération, nous avons non seulement largement simplifié le procédé de fabrication mais les cellules sont devenues plus solides. Nous avons montré que nous respectons toujours les conditions thermiques imposées par la méthode de mesure de chaleur spécifique par oscillation de la température. Enfin, nous nous sommes affranchis des effets de bord thermiques. Nous avons pu alors procéder à de nombreux essais pour régler la chaîne de mesure.

Cependant certaines de nos mesures ont encore été perturbées par une légère fuite au travers du porte-échantillon et le comportement de la capacité calorifique du Kapton en fonction de la température ne nous a pas semblé satisfaisant, notamment à cause de problèmes de relaxations thermiques dans ce matériau.

Le prochain paragraphe décrit une nouvelle étape dans la fabrication d'une cellule de mesure encore plus performante.

d) Cellule de mesure de troisième génération

i) Introduction

Deux changements importants ont été mis en place par rapport à la cellule de deuxième génération. Nous ne décrirons pas à nouveau toute la procédure de fabrication qui est à peu près identique à celle des cellules précédentes. Nous nous bornerons à expliquer la nature de ces changements et les progrès qui en ont résulté pendant le fonctionnement de notre appareillage.

ii) Caractéristiques de la cellule

* Le porte-échantillon

La feuille de Kapton de 25 μm d'épaisseur, qui supporte les résistances métalliques de mesure et l'échantillon, est maintenant remplacée par une mince feuille d'acier inoxydable de 12,5 μm d'épaisseur. Ce matériau étant conducteur électrique, il est nécessaire de l'isoler avant de déposer les éléments résistifs. Pour cela, nous épandons du PPQ (polyphénylquinoxaline) à la tournette sur la surface de la feuille d'acier. Ce matériau visqueux est polymérisé à haute température. Il est commercialisé par CEMOTA. Il est utilisé dans le laboratoire comme porte-

échantillon pour la mesure de capacité calorifique de cristaux par la méthode des oscillations de température [6, 32]. Il s'agit du matériau qui a déjà été utilisé pour isoler électriquement les deux résistances de mesure qui sans lui seraient en court-circuit par le liquide. Le comportement de la capacité calorifique de ce polymère est déjà connu et ne présente pas d'anomalies aux températures auxquelles nous travaillons. Le remplacement du Kapton par l'acier inoxydable, qui apparemment est un désavantage à cause de l'étape supplémentaire qu'il implique dans le procédé de fabrication, s'est pourtant révélé bénéfique pour au moins quatre raisons :

◊ Premièrement, l'acier inoxydable est suffisamment conducteur de la chaleur pour éviter le dépôt d'une couche isotherme d'or sur la face en contact avec les plots. Dans la Figure I 12, si la feuille de Kapton est remplacée par une feuille d'acier inoxydable de même épaisseur, les calculs montrent que :

Perte verticale

A travers l'acier inoxydable, sachant que sa conductivité thermique est d'environ $150 \text{ mW.cm}^{-1}.K^{-1}$:

$$K_i \approx 150. K_k \approx 45 \text{ mW}.K^{-1}$$

Perte horizontale

A travers l'acier inoxydable :

$$K_i \approx 150. K_k \approx 0,2 \text{ mW}.K^{-1}$$

Cette valeur est 2,5 fois plus grande que la conductance horizontale du liquide. Les pertes thermiques se répartissent de façon homogène jusqu'aux plots, et la température est homogène dans l'échantillon.

◊ Deuxièmement, la zone de mesure est beaucoup plus solide que précédemment. Sur la zone de mesure, l'acier inoxydable ne se déforme pas lorsque le vide est réalisé au niveau des plots et les lithographies des éléments chauffants et des éléments de mesure résistent mieux à la pression du liquide quand la cellule est serrée fortement.

◇ Troisièmement, la courbe de la chaleur spécifique de l'acier inoxydable en fonction de la température est connue et ne présente pas d'anomalies, comme pour la plupart des métaux [33].

◇ Quatrièmement, et c'est un des points les plus importants, nous n'avons plus décelé de pertes de liquide au cours du temps. L'étanchéité est devenue parfaite!

* Couche protectrice métallique

Pour éviter toute réaction éventuelle entre le liquide et l'isolant (PPQ), nous déposons sur les deux demi-cellules une mince couche d'un métal précieux : or ou platine. Comme nous le verrons plus loin, notre choix s'est porté sur l'or car le platine est un excellent catalyseur dans de nombreuses réactions chimiques.

* Chaleur spécifique de l'acier inoxydable

La capacité calorifique d'un volume de Kapton de surface 1 cm^2 et d'épaisseur $25 \text{ }\mu\text{m}$ est :

$$C_K = \rho_K \cdot v \cdot c_K \approx 3,9 \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

avec $\rho_K \approx 1,42$; $v \approx 25 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$; $c_K \approx 1,09 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

La capacité calorifique d'un volume d'acier inoxydable de surface 1 cm^2 et d'épaisseur $12,5 \text{ }\mu\text{m}$ est :

$$C_i = \rho_i \cdot v \cdot c_i \approx 4,3 \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

avec $\rho_i \approx 7,9$; $v \approx 12,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$; $c_i \approx 0,44 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Il apparaît clairement que la capacité calorifique des addenda n'a pratiquement pas augmenté.

iii) Conclusion

Après de nombreuses tentatives et tâtonnements, nous pouvons considérer que notre but est atteint : nous avons enfin mis au point une cellule très performante pour la mesure de la capacité calorifique des liquides. Cette nouvelle cellule est plus fiable, plus résistante et sa fabrication est plus aisée que celle des générations précédentes. Son comportement thermique est bien contrôlé : elle respecte les impératifs de la mesure de capacité calorifique par oscillation de la température.

Bibliographie

- [1] : MM. Lavoisier et De Laplace, Mémoire sur la chaleur, Paris, Gauthier-Villars et C^{ie} editeurs, 1920
- [2] : M.Diot, Capacités thermiques, Techniques de l'Ingénieur, traité Mesures et Contrôle, R2970
- [3] : M. Brun et P. Claudy, Microcalorimétrie, Techniques de l'Ingénieur, traité Méthodes Thermiques, P1200
- [4] : G.R. Stewart , Rev.Sci.Instrum. 54(1), Jan. 1983
- [5] : R. Bachmann, F.J. Disalvo, T.H. Geballe and al., Rev.Sci.Instrum., 43(2), Feb. 1972
- [6] : O. Riou, P. Gandit, M. Charalambous and J. Chaussy, Rev.Sci.Instrum., 68(3), 1997
- [7] : F. Fominaya, T. Fournier, P. Gandit and J. Chaussy, Rev.Sci.Instrum., Vol 68, n° 11, Nov 1997, p. 4191-4195
- [8] : Zavaritsky N.V, Progress in Cryogenics, 1959, 1, 209
- [9] : Sullivan P.F et Seidel G., phys.Rev., 1968, 173, 679
- [10] : Gobrecht K.H et Saint-Paul M., Proceedings of ICEC III, Berlin 1970, 235
- [11] : P. W. Anderson, Science 1995, 267, 1615, cité dans M. D. Ediger, C. A. Angell, S. R. Nagel, J. Phys. Chem. 1996, 100, 13200-13212
- [12] : E. Belorizky, W. Gorecki, Introduction à la Mécanique Statistique, Presses Universitaires de Grenoble, 1992
- [13] : E.S.R Gopal, Specific Heat at Low Temperature, Plenum Press New York 1966
- [14] : J.S.Rowlinson, Liquids and Liquids Mixtures, Butterworth, london 1959
- [15] : E. Wilhelm, A. Inglese and J-P. E. Grolier, Thermochemica Acta, 187 (1991) 113-120
- [16] : H. V. Kehiaian and J-P. E. Grolier, Fluid Phase Equilibria, 5 (1980/1981) 159-189
- [17] : G. Höhne, W. Hemminger, H-J. Flammersheim, Differential Scanning Calorimetry, Springer
- [18] : R.J. Schultz, Rev.Sci.Instrum., Vol. 45, No. 4, April 1974
- [19] : I. Hatta, Rev.Sci.Instrum., 50(3), Mar. 1979
- [20] : K. Ema, T. Uematsu, A. Sugata and H. Yao, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32 (1993) pp. 1846-1850
- [21] : P.F. Sullivan, An ac calorimetry Technique, Thesis, Brown University, June 1968
- [22] : P. Manuel, H. Niedoba et J.J. Veyssié, Revue de Physique Appliquée, Tome 7, No 2, juin 1972
- [23] : P. Sullivan and G. Seidel, Ann. Acad. Sci. Fennicae, A. VI. 210
- [24] : P. Gandit, Accès expérimental à la dérivée de l'aimantation par rapport à la température, Thèse d'Etat, physique, CRTBT CNRS, 1991
- [25] : E. Gmelin, Thermochemica Acta, 3281 (1997) 1-27 (article de synthèse avec de nombreuses références)
- [26] : Handbook of Chemistry and Physics, 78TH Edition, 1997-1998

-
- [27] : B. Eyglunent, Manuel de Thermique, 2^d édition, Hermes Paris 1997
- [28] : Handbook of Chemistry and Physics, 52ND Edition, 1971-1972, The Chemical Rubber Co
- [29] : R. Gagnon, S. Pu, B. Ellman, and L. Taillefer, P. R. L., 78, 1976, (1996)
- [30] : R. A. Smith, F. E. Jones and R. P. Chasmar, The Detection and Measurement of Infra-red Radiation, Oxford University Press, London, 1960
- [31] : Eléments des échanges thermiques, L. Weil
- [32] : B. Billon, M. Charalambous, J. Chaussy, R. Koch, R. Liang Phys. Rev. B 55, R14753 (1997)
- [33] : Specific Heat, Metallic Elements and Alloys, Thermophysical Properties of Matter, The TPRC Data Series Volume 4, IFI/PLENUM New-York Washington 1970

II. Chaîne de mesure

II.1 Le calorimètre

II.1.1 Introduction

Le calorimètre constitue l'environnement de la cellule de mesure. Celle-ci est placée dans une enceinte, dans laquelle règne un vide secondaire de 10^{-7} mbar environ, de façon à limiter les échanges thermiques avec l'extérieur et isoler l'échantillon. La cellule est reliée à une source froide qui constitue le bain thermique. Celui-ci, de capacité calorifique très grande, définit la température moyenne de l'échantillon. Dans un premier temps, nous avons utilisé un calorimètre dans lequel la source froide était constituée d'un mélange d'eau et de glace fondante. Par la suite, nous avons utilisé un calorimètre dont la température de la source froide était imposée par un élément à effet Peltier. Nous allons décrire brièvement ces deux types de calorimètre.

II.1.2 Calorimètre à source froide d'eau et de glace

Le calorimètre est constitué de deux parties principales : une partie externe dite primaire et une partie interne dite secondaire. La paroi de la partie primaire du calorimètre est constituée par un récipient à azote liquide classique. Ce vase en acier inoxydable comporte une double paroi, dans laquelle règne un vide primaire de 10^{-3} mbar environ. Le récipient est rempli par un mélange d'eau et de glace fondante. Dans ce vase vient s'insérer la partie secondaire, sorte de "cloche à plongeur" dans laquelle est fixée la cellule de mesure, et où règne un vide secondaire compris entre 10^{-5} mbar et 10^{-7} mbar (voir Figure II 2). Le vide est obtenu par un groupe de pompage constitué d'une pompe à membrane et d'une pompe turbomoléculaire [1]. La cellule de mesure est reliée, à l'intérieur de ce compartiment, à une tige de cuivre qui traverse de façon étanche la partie secondaire pour tremper dans le bain d'eau glacée. La température de l'échantillon est fixée par les deux pièces de cuivre de la cellule de mesure (ligne de base), dont la température est elle-même référencée par celle du bain thermique. Les câbles constitutifs des amenées de courant alimentant les divers chauffages et thermomètres passent par des tubes en acier inoxydable traversant la partie secondaire de façon étanche. Ces tubes débouchent du vase extérieur sur des tulipes en cuivre de type Jagger (six broches).

Les premiers essais ont été effectués dans ce calorimètre. Cependant, il présentait trois inconvénients majeurs :

- ◇ La mise sous vide secondaire durait 8 heures.
- ◇ La durée de vie du bain d'eau et de glace était de 48 heures seulement.

◊ La température du bain était de 0 °C; les liquides dont la température de solidification est inférieure à 0 °C ne pouvaient donc être étudiés. De même, certains phénomènes de surfusion ne pouvaient être observés.

En raison de ces trois points, nous avons opté pour un nouveau type de calorimètre, beaucoup moins encombrant, plus pratique d'utilisation, et plus performant au niveau du pompage et de la régulation de la température de la source froide.

II.1.3 Calorimètre à effet Peltier

Dans ce montage la source froide (bain thermique) se trouve directement dans une enceinte sous vide à proximité de la cellule de mesure (voir Figure II 3). Le froid est généré par un élément à effet Peltier (voir annexe 7), ce qui rend la température du bain contrôlable. Elle est régulée autour de la température choisie, à 5 mK près, grâce à un contrôleur de température qui commande la source de courant (régulation PID avec thermistance). Le bain peut atteindre la valeur de -60 °C en 10 mn. La cellule est reliée à la source froide par une fuite thermique de valeur connue. Ce lien thermique détermine l'écart de température entre la référence de température de la cellule et la source froide (voir Figure II 1). La partie chaude de l'élément à effet Peltier est reliée à l'extérieur par un échangeur constitué de 80 tiges de cuivre et d'un ventilateur fixé sur le dispositif. L'enceinte à vide est directement positionnée par une bride sur la pompe secondaire. Les "pertes de charge" sont minimisées, permettant d'atteindre le vide secondaire en quelques minutes (voir Photo II 1).

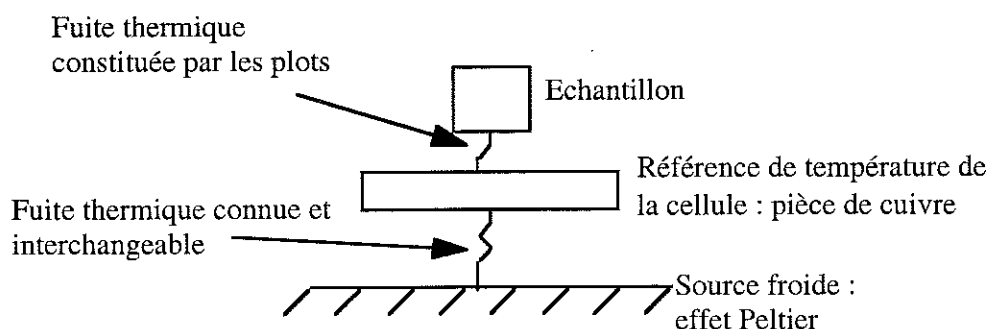
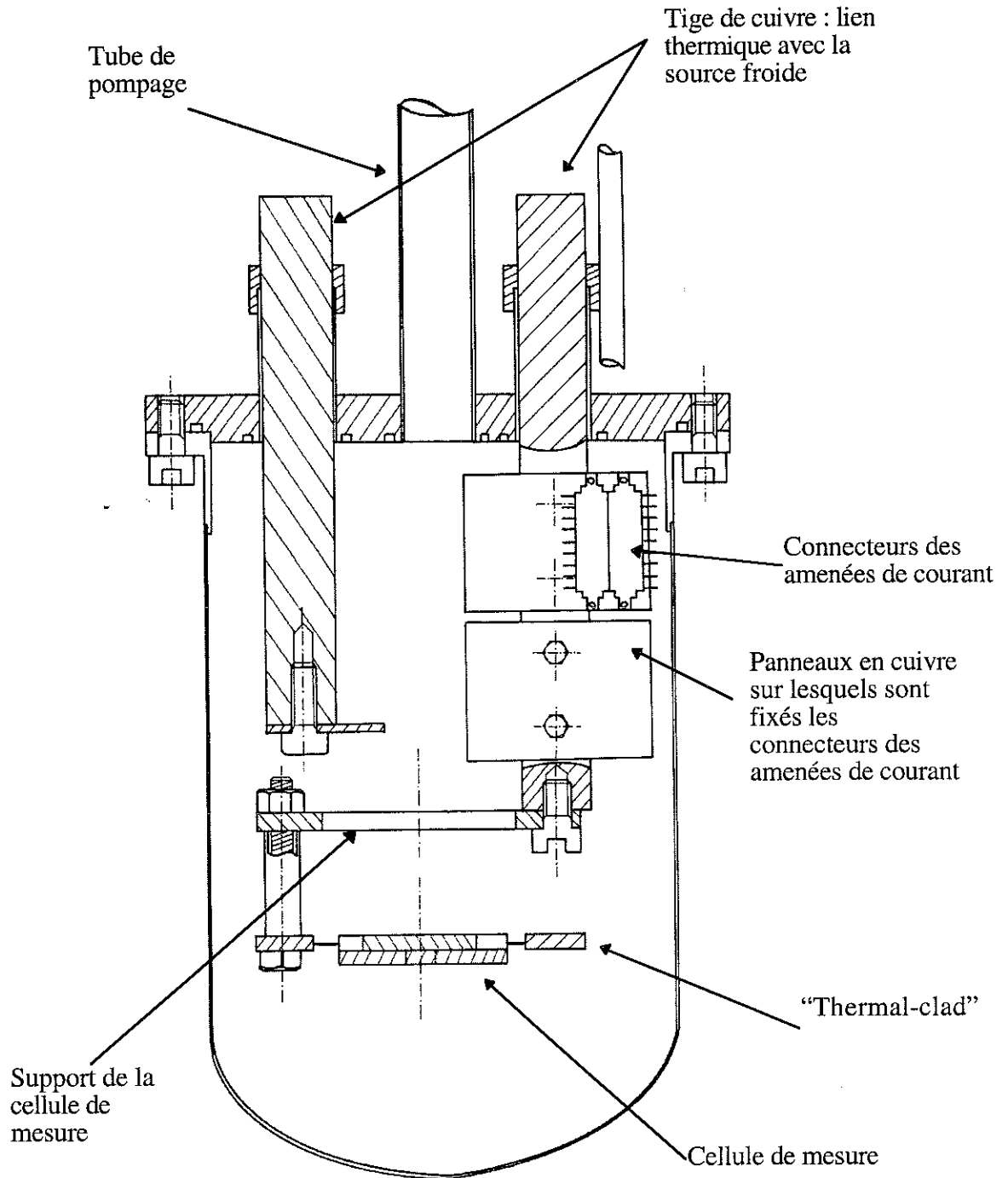


Figure II 1

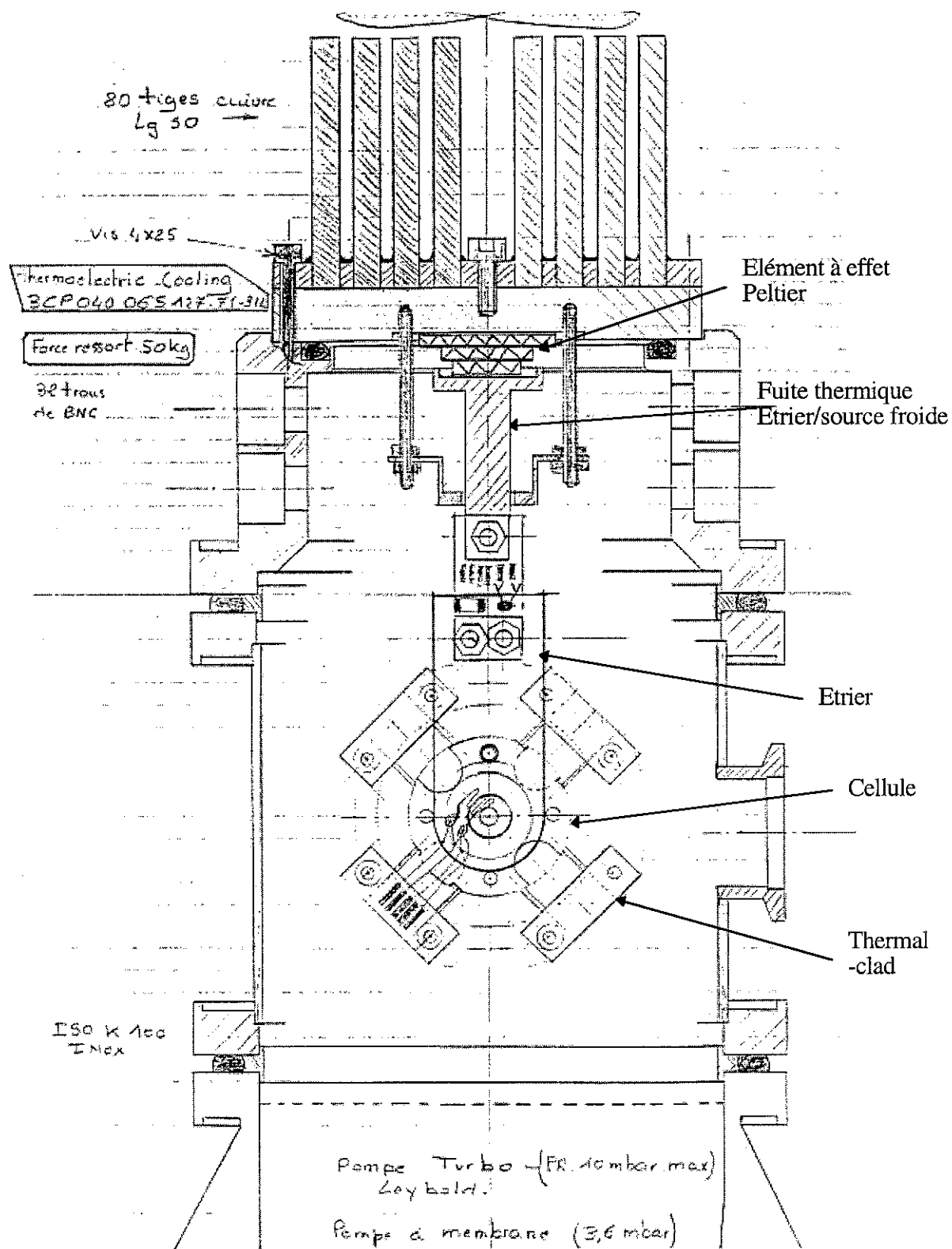
Schéma thermique de principe du calorimètre.



Dessin : P. Brosse-Marion

Figure II 2

Enceinte secondaire dans laquelle sont représentés la cellule de mesure et son support. L'étrier qui relie la source froide et la cellule de mesure n'apparaît pas sur cette figure.



Dessin : P. Brosse-Maron

Figure II 3

Calorimètre à effet Peltier. La cellule de mesure est maintenue serrée par l'étrier qui la thermalise. L'étrier est relié à l'élément à effet Peltier par une fuite thermique interchangeable.

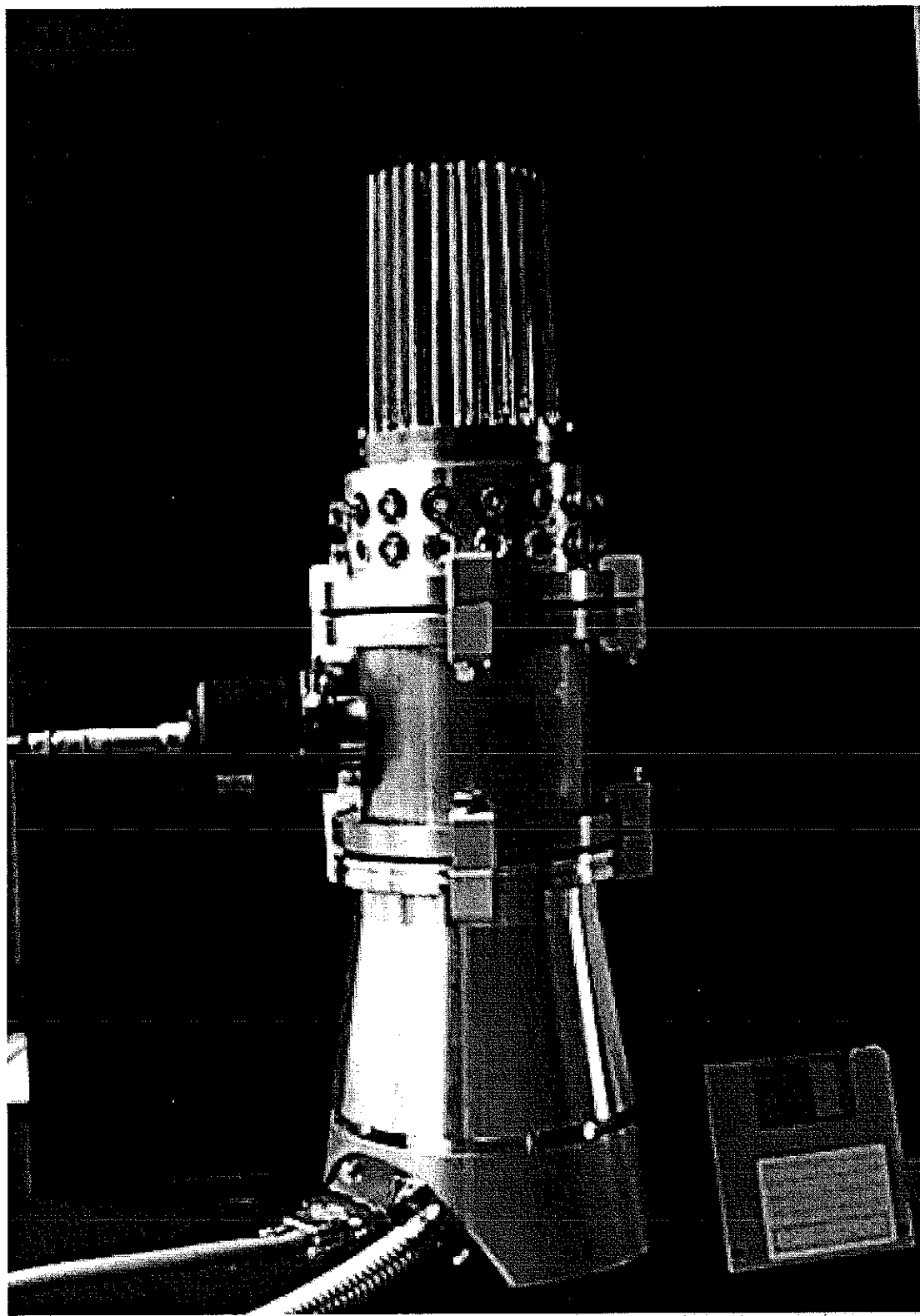


Photo II 1

Calorimètre à effet Peltier. De haut en bas on peut reconnaître : le radiateur de l'effet Peltier, les branchements BNC des câbles, le compartiment qui contient la cellule et la jauge de pression, la pompe turbo-moléculaire.

II.2 Thermométrie

II.2.1 Introduction

Le coeur du système de mesure est constitué d'un couple "chauffage-thermomètre" et de l'échantillon. Celui-ci est placé entre le chauffage et le thermomètre, satisfaisant ainsi à la condition de géométrie idéale pour la mesure de chaleur spécifique par la méthode des oscillations de température. Le chauffage et le thermomètre sont des résistances métalliques lithographiées dans des couches minces. Leur capacité calorifique est par conséquent très faible (moins de 1 mJ.K^{-1}) et permet une réponse thermique rapide. Nous discuterons tout d'abord du choix des matériaux utilisés, puis nous insisterons sur le fonctionnement du thermomètre qui constitue le capteur de notre système de mesure.

II.2.2 Le chauffage

a) Choix du métal

La résistance de chauffage est constituée d'un alliage métallique composé à 70,5 % de cuivre et 29,5 % de nickel. Cet alliage possède deux avantages :

◇ Il est suffisamment mou pour que les fils lithographiés de la résistance de chauffage ne se cassent pas lors de contraintes thermiques ou mécaniques.

◇ La résistivité électrique du cupronickel varie peu en fonction de la température. Le coefficient de température, que nous avons mesuré par étalonnage, est de l'ordre de $300 \text{ ppm.}^{\circ}\text{C}^{-1}$ à température ambiante ($\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T} \approx 3.10^{-4} (^{\circ}\text{C})^{-1}$). Par conséquent, la puissance thermique fournie

varie peu et elle peut être considérée comme constante sur de grandes plages de température. Il est possible de tenir compte de cette variation en étalonnant la résistance par rapport à une résistance de référence, la puissance fournie à l'échantillon étant alors fonction de la température moyenne. Nous verrons plus loin que, dans notre application, il n'est pas nécessaire d'en tenir compte.

b) Géométrie

La surface délimitée par le joint, sur laquelle reposera le liquide, a été choisie arbitrairement de forme circulaire et de valeur 1 cm^2 pour des raisons de simplicité. De fait, nous pouvons de la même façon raisonner en puissance totale ou en puissance par unité de surface. Nous avons ensuite gravé, dans une couche mince de $1 \text{ }\mu\text{m}$ de cupronickel, une piste qui

sillonne toute cette surface. La longueur de la piste doit être assez grande par rapport à sa largeur pour que le chauffage ait une résistance notable. Le fil a une largeur de $150\ \mu\text{m}$, et l'espace laissé entre deux sillons est de $50\ \mu\text{m}$ (voir Photo II 2). La distance entre deux sillons est égale à la hauteur de liquide. La puissance est donc dissipée de façon homogène dans le liquide. D'un autre côté, grâce à la couche d'or qui homogénéise la température, ou grâce à la conductivité thermique de l'acier inoxydable, la puissance thermique est dissipée par la surface entière de la cellule de façon uniforme dans le volume de liquide. La valeur de la résistance électrique obtenue est de l'ordre de quelques $k\Omega$.

c) Alimentation

La résistance de chauffage est alimentée par un convertisseur tension/courant qui fournit des valeurs efficaces de courant alternatif comprises entre 1 et 10 mA. Ses caractéristiques seront décrites dans un paragraphe ultérieur. Cependant, donnons ici une idée de l'ordre de grandeur de l'amplitude d'oscillation de température que l'on peut générer en jouant sur ce courant :
une résistance de $1\ k\Omega$, alimentée par un courant efficace de 10 mA, génère une puissance thermique de 100 mW. Un échantillon de capacité calorifique $20\ \text{mJ.K}^{-1}$ environ, plus $10\ \text{mJ.K}^{-1}$ d'addenda, oscillera avec une fréquence double de celle de l'oscillation de courant. La demi-amplitude de cette oscillation, pour une fréquence thermique de 3 Hz, s'écrit :

$$\delta T_{ac} = \frac{RI^2}{2\pi fC} \approx 177\text{mK}$$

L'amplitude crête-à-crête (ou pic-à-pic) de l'oscillation de température sera de 354 mK (ou m°C) autour de la température moyenne.

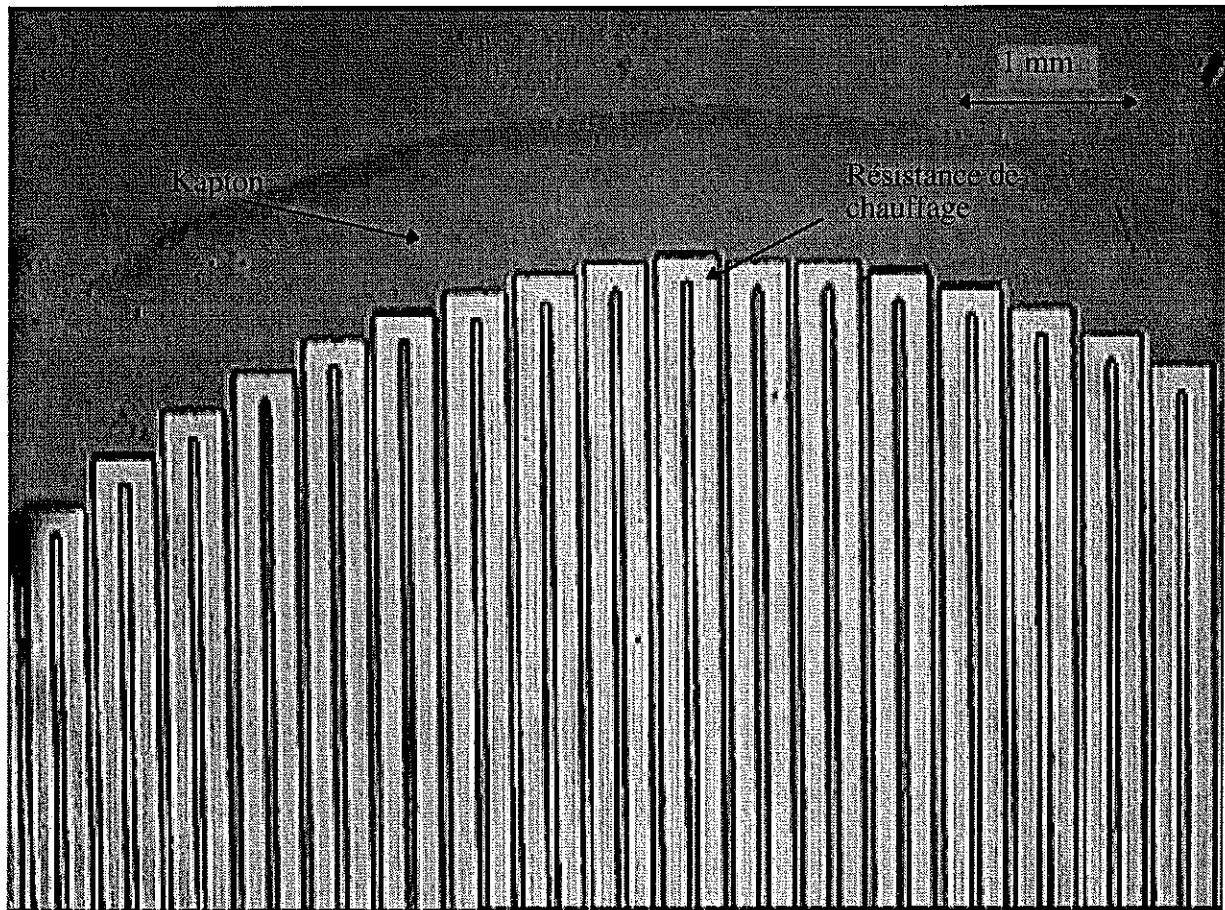


Photo II 2

La résistance de chauffage est lithographiée sur une surface circulaire de 1 cm^2 . Cette résistance qui serpente sur toute cette surface a une épaisseur de $1\text{ }\mu\text{m}$, une longueur de 53 cm et une largeur de $150\text{ }\mu\text{m}$. La largeur laissée entre chaque piste est de $50\text{ }\mu\text{m}$.

II.2.3 Le thermomètre

a) Introduction

Pour mesurer l'amplitude de l'oscillation de température de l'échantillon ainsi que sa température moyenne, nous utilisons des thermomètres dits à résistance métallique. Ce type de thermomètre se rencontre souvent dans les industries et les laboratoires de recherche, sous diverses formes : couches minces, fil enroulé sur un support isolant, etc...[2]. Dans notre application, nous utilisons des résistances lithographiées et gravées dans un dépôt de couche mince métallique suivant la même technologie que pour le chauffage (voir Photo II 3). Le platine est un élément privilégié pour ce type de thermomètre. Pour certaines plages de température, la relation qui lie la résistance du capteur à la température est pratiquement linéaire, ce qui simplifie notablement la mesure. De plus, les thermomètres à résistance de platine sont connus pour être

stables dans le temps (reproductibilité élevée de la mesure de température). C'est pourquoi notre choix s'est logiquement porté sur ce type de thermomètre à résistance métallique en platine.

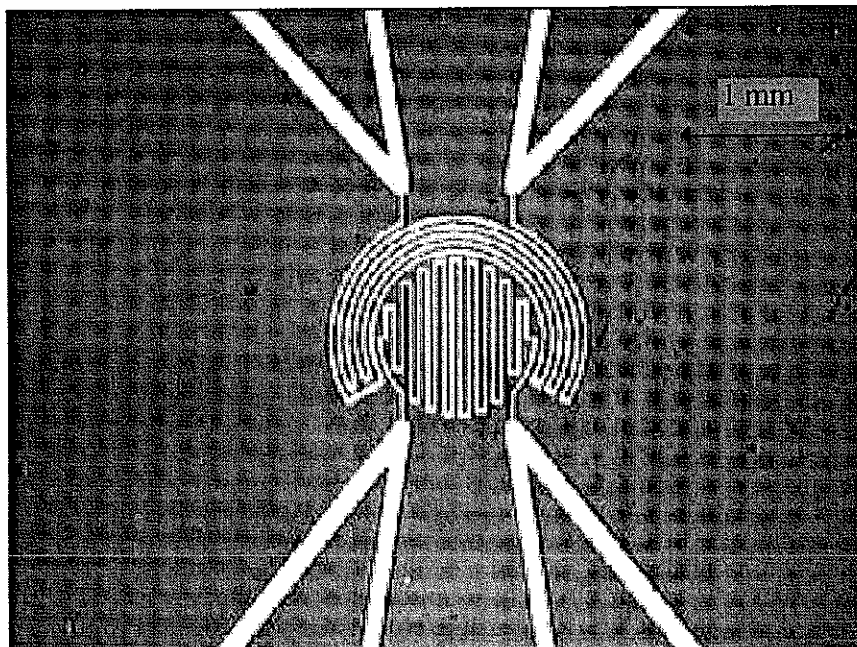


Photo II 3

Photo prise au microscope optique des deux thermomètres de platine. Les fils ont une largeur de 30 μm et sont espacés de 50 μm . Le thermomètre central délimite une surface de 1 mm^2 . Les huit fils des amenées de courant, plus larges, sont visibles sur cette photo.

b) Linéarité

Dans une plage de températures comprises entre -200 °C et 650 °C, la valeur de la résistance d'un thermomètre massif en platine très pur permet de définir sa température à moins de 0,1 °C près, à partir de la formule de Calendar-Van Dusen [2] :

$$\frac{R(T)}{R(0)} = 1 + AT + BT^2 + C(T - 100)T^3$$

où $A \approx 3,90802 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; $B \approx -5,80195 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}$; $C \approx -4,27350 \cdot 10^{-12} \text{ } ^\circ\text{C}^{-3}$ pour $T < 0 \text{ } ^\circ\text{C}$ et $C = 0 \text{ } ^\circ\text{C}^{-3}$ pour $T > 0 \text{ } ^\circ\text{C}$.

T est exprimé en degré Celsius et R(0) est la résistance du thermomètre à 0 °C.

En supposant que la gamme de travail soit comprise entre 0°C et 100 °C, la pente du thermomètre est linéaire. Il est par conséquent nécessaire de tenir compte de la variation au second ordre de la résistance thermométrique en fonction de la température. Dans notre application, pour avoir une très grande précision sur la température de l'échantillon, nous devons étalonner les résistances de platine achetées dans le commerce (voir le paragraphe II.5.3, *Etalonnages*) par rapport à une résistance étalon de très grande qualité commercialisée par MINCO (modèle S 1059PK5X6(F)). Cependant, dans le cas de notre mesure, nous allons montrer qu'il n'est pas vraiment nécessaire de tenir compte de la variation de la pente de la résistance thermométrique mesurant l'amplitude de l'oscillation de température. Nous allons pour cela estimer l'ordre de grandeur des erreurs commises sur la mesure de la capacité calorifique, dans le cas où l'on ne tient pas compte de cet effet et de l'effet dû à l'étalonnage du chauffage alternatif en cupronickel :

Dans notre méthode de mesure, le signal mesuré en sortie de la détection synchrone est :

$$\delta V_{ac} = I \frac{\partial R}{\partial T} \delta T_{ac}$$

I est le courant continu qui alimente le thermomètre, $\frac{\partial R}{\partial T}$ est la pente du thermomètre et δT_{ac} est la demi-amplitude de l'oscillation de température.

Si les conditions de validité de la méthode alternative sont respectées, nous avons déjà vu que δT_{ac} peut s'écrire :

$$\delta T_{ac} = \frac{P_0}{\omega C} = \frac{R_{ch} I_{ch}^2}{\omega C}$$

R_{ch} est la résistance de chauffage et I_{ch} est le courant alternatif efficace qui alimente cette même résistance.

Donc, si nous tenons compte de la variation au premier ordre de la résistance de chauffage ainsi que de la variation au second ordre de la résistance thermométrique et de la variation de la capacité calorifique de l'échantillon en fonction de la température, alors, comme les deux courants d'alimentation des résistances et la fréquence d'oscillation de la température

sont indépendants de la température, la variation relative par rapport à la température du signal brut enregistré peut s'écrire :

$$\frac{1}{\delta V_{ac}} \frac{d(\delta V_{ac})}{dT} = \frac{1}{\frac{\partial R}{\partial T}} \frac{d\left(\frac{\partial R}{\partial T}\right)}{dT} + \frac{1}{R_{ch}} \frac{d(R_{ch})}{dT} - \frac{1}{C} \frac{dC}{dT}$$

Nous allons maintenant calculer la valeur des deux différentes sources d'erreurs commises sur le signal enregistré, par rapport à la variation "naturelle" de la capacité calorifique en fonction de la température de l'échantillon :

◇ Variation au premier ordre de la résistance de chauffage

Pour une petite variation dT de température autour de la température ambiante, la résistance de chauffage obéit à l'équation : $R_{ch} = R_0(1 + \alpha T)$ où α est le coefficient de température de la résistance chauffante, coefficient que nous définirons ultérieurement. Ce coefficient s'écrit :

$$\alpha = \frac{1}{R_{ch}} \frac{dR_{ch}}{dT} \approx 3.10^{-4} (^\circ C)^{-1}$$

α est donné par un étalonnage réalisé sur la résistance chauffante (voir paragraphe II.5.3, *Etalonnages*)

◇ Variation au second ordre de la résistance thermométrique

En supposant que la résistance de platine suive la formule de Calendar-Van Dusen, alors pour une variation dT donnée $\frac{dR}{dT} = R_0(A + 2BT)$.

Pour une variation de la variation dT donnée, on a $d\left(\frac{dR}{dT}\right) = 2BR_0 dT$.

$$\text{Donc } \frac{d\left(\frac{dR}{dT}\right)}{\frac{dR}{dT}} = \frac{2BR_0dT}{R_0(A+2BT)} \approx 2\frac{B}{A}dT \text{ car } 2BT \text{ est beaucoup plus petit que } A.$$

D'où :

$$\frac{1}{\frac{dR}{dT}} \frac{d\left(\frac{dR}{dT}\right)}{dT} \approx 2\frac{B}{A} \approx -3.10^{-4} (^{\circ}C)^{-1}$$

La résistance de chauffage et la pente du thermomètre ont les mêmes variations relatives par rapport à la température, mais de signes opposés : les causes d'erreurs se compensent donc exactement. Par conséquent, il suffit de connaître une valeur de la résistance de chauffage et une valeur de la pente du thermomètre en un point (à 0 °C par exemple), valeurs utiles au calcul de la capacité calorifique, sans avoir besoin de connaître leurs variations. Cela étant admis, nous sommes absolument certains que le signal mesuré reproduit uniquement les variations de la capacité calorifique de l'échantillon en fonction de la température :

$$\frac{1}{\delta V_{ac}} \frac{d(\delta V_{ac})}{dT} = -\frac{1}{C} \frac{dC}{dT}$$

Comme la résistance thermométrique que nous utilisons est une résistance en couche mince de pureté moins grande que celle du platine massif, on peut supposer que sa résistance n'obéit certainement pas exactement à la loi de Calendar-Van Dusen. Dans le cas où les contributions de la résistance chauffante et du thermomètre ne se compenseraient pas exactement, cet effet se retranscrirait par des variations lentes et linéaires sur la courbe de la capacité calorifique en fonction de la température, sans introduire de transitions ou variations rapides et non linéaires. Ce phénomène ne serait pas rédhibitoire pour notre application.

c) Stabilité

La faible réactivité chimique du platine, par rapport à d'autres métaux utilisés pour la thermométrie (Ni, Cu, W), confère une bonne stabilité à ses caractéristiques électriques, et par conséquent à sa résistance, pour une température fixée. Cependant, pour réaliser des mesures de longue durée, il est nécessaire de tenir compte des relaxations mécaniques lors de relâchements de contraintes qui font légèrement varier la résistance et donc la mesure de la température. Pour donner un exemple de sa stabilité, la résistance étalon que nous utilisons dérive seulement de 2 m°C par an.

d) Sensibilité

Pour de petites variations ΔT de la température autour d'une valeur T fixée, la relation qui lie la résistance et la température peut être linéarisée au premier ordre :

$$R(T + \Delta T) = R(T) + \frac{\partial R}{\partial T} \Delta T = R(T)(1 + \alpha \cdot \Delta T)$$

Par définition, $\alpha = \frac{1}{R(T)} \cdot \frac{\partial R}{\partial T}$ est le coefficient de température, ou sensibilité thermique de la résistance thermométrique à la température T [2]. Ce coefficient est une caractéristique physique intrinsèque du matériau. Il dépend faiblement de la température. Pour une résistance de platine de haute pureté, sa valeur est d'environ $3,9 \cdot 10^{-3} (\text{°C})^{-1}$ à température ambiante. Les thermomètres que nous utilisons, élaborés dans des couches minces de platine, ont un coefficient de température d'environ $2,5 \cdot 10^{-3} (\text{°C})^{-1}$. Dans un prochain paragraphe, nous démontrerons que la résolution de notre système de mesure ne dépend théoriquement que de ce coefficient, et qu'il est donc préférable de travailler avec des matériaux dont la sensibilité thermique est la plus grande possible. Le platine est un métal qui permet un bon compromis entre sensibilité, stabilité et linéarité. De plus, sa résistivité assez élevée permet l'élaboration de thermomètres dont la résistance est conséquente.

e) Résolution

La résolution en capacité calorifique du microcalorimètre est la plus petite variation de capacité calorifique qu'il puisse détecter, par rapport à la capacité calorifique absolue de l'échantillon. On définit souvent l'inverse de la résolution par :

$$\frac{1}{\Re} = \frac{\Delta C}{C}$$

De même, la résolution en température du thermomètre est la plus petite variation de température détectable, par rapport à la température mesurée par le capteur :

$$\frac{1}{\Re} = \frac{\Delta T}{T}$$

Ces deux résolutions sont directement proportionnelles, puisque comme on l'a vu précédemment, la mesure de capacité calorifique par la méthode alternative équivaut à la mesure d'une température. Si l'on parvient à s'affranchir de tous les bruits parasites (voir le paragraphe II.4, *Le bruit*) alors la résolution en capacité calorifique du microcalorimètre est directement fixée par la résolution en température du thermomètre de platine. Cette résolution dépend uniquement de la sensibilité thermique du thermomètre.

f) Alimentation

Un thermomètre à résistance de platine est un capteur passif. Il est nécessaire de l'alimenter avec un courant pour connaître la valeur de sa résistance. Le signal mesuré est une tension, que l'on peut mesurer avec un voltmètre numérique. Notre thermomètre est alimenté par une source de courant continu, de haute stabilité et à bas niveau de bruit, fabriquée au service électronique du CRTBT (voir le paragraphe II.3, *Instrumentation*). Puisque la tension mesurée est le produit du courant par la résistance du capteur, la résolution de la mesure peut être limitée par le bruit et la stabilité de la source de courant.

g) Bruit Johnson

Dans chaque résistance métallique il existe un mouvement aléatoire des électrons lié à la température du conducteur. Si nous appelons E_B la valeur instantanée de la tension engendrée par ce phénomène, alors on définit la valeur quadratique moyenne de E_B , ou le plus souvent sa racine carrée (valeur efficace ou RMS (Root Mean Square)) :

$$E_{RMS} = \sqrt{\overline{E_B^2}} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \sqrt{\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} E_B^2 dt}$$

Pour une résistance métallique, la densité spectrale de bruit est constante (bruit blanc) : $\frac{d\overline{E_B^2}}{df} = 4kT$; son intégration dans une bande de fréquence Δf donne : $E_{RMS} = \sqrt{4kT\Delta f}$.

k est la constante de Boltzmann ($k \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), T la température en Kelvin et R la résistance électrique du conducteur en Ohm.

Ce bruit dépend de la fenêtre de fréquence (bande passante) du système de mesure. C'est pourquoi le bruit en tension d'un thermomètre dans une chaîne de mesure est exprimé en $V(Hz)^{\frac{1}{2}}$. Par exemple, pour un conducteur métallique de résistance $1 \text{ k}\Omega$ à la température de 25°C , la tension de bruit, pour une bande passante de 1 Hz , est de environ 4 nV . Le bruit Johnson est un signal aléatoire parasite, intrinsèque au capteur, qui perturbe la mesure et qui définit la résolution maximale que l'on peut atteindre. De fait, on parle souvent de valeur pic-à-pic du bruit autour de la valeur moyenne E_B .

Pour un signal aléatoire purement gaussien on démontre que :

$$E_{RMS} \approx \frac{E_{p.p.}}{5} \text{ (voir annexe 8)}$$

Pour un signal purement sinusoïdal on démontre que :

$$E_{RMS} = \frac{E_{p.p.}}{2\sqrt{2}}$$

Dans ce cas la valeur efficace de la tension est simplement la valeur de la tension pic-à-pic divisée par $2\sqrt{2}$.

h) Surchauffe

Une résistance métallique, parcourue par un courant, dissipe une puissance thermique par effet Joule dans son milieu immédiat :

$$P = R.I^2$$

Par conséquent, la température lue par cette résistance est supérieure à celle de l'échantillon dont on veut mesurer la température d'un terme:

$$\Delta T_{surchauffe} = \frac{P}{K} = \frac{R.I^2}{hS}$$

K est la conductance d'interface ou d'échange entre le thermomètre et l'échantillon dont on veut mesurer la température. K dépend uniquement de la surface d'échange entre le capteur et l'échantillon, et du coefficient d'échange thermique h. Ce coefficient dépend de la nature des surfaces en contact et de la force de contact [3]. Il est difficile de le mesurer et on trouve peu de données dans la littérature scientifique. L'ordre de grandeur de h pour l'interface entre un solide et une couche mince déposée est de $10 \text{ W.cm}^{-2}.\text{K}^{-1}$. Celui entre un solide et un liquide varie entre $100 \text{ mW.cm}^{-2}.\text{K}^{-1}$ et $1 \text{ W.cm}^{-2}.\text{K}^{-1}$.

En général, pour que la précision absolue sur la mesure de la température soit correcte, il faut alimenter le thermomètre avec un courant faible mais suffisant pour obtenir un signal et augmenter au maximum la surface d'échange entre le thermomètre et l'échantillon. Il est de toute façon avantageux que le thermomètre ait une surface d'échange avec l'échantillon la plus grande possible, de manière à pouvoir l'alimenter avec un courant de plus grande valeur possible, afin d'augmenter le rapport signal sur bruit sans provoquer une surchauffe trop importante. Dans notre cas, le courant d'alimentation du thermomètre a été choisi de façon à annuler le gradient de température créé dans le liquide par le chauffage : si les fuites thermiques au travers des plots sont identiques de chaque côté de la cellule, alors l'effet de surchauffe est éliminé.

i) Compensation du gradient et élimination de la surchauffe

Lorsque la résistance de chauffage est alimentée par un courant alternatif, il s'en suit un gradient lié au coefficient d'échange entre le chauffage et l'échantillon et lié aussi à la conductance thermique de l'échantillon. D'après le principe de mesure de la méthode utilisée, nous avons vu que ce gradient était très faible. Cependant nous avons réussi à compenser exactement ce gradient dans le liquide, en calculant la valeur appropriée pour le courant d'alimentation du thermomètre qui, de fait, dissipe la même puissance thermique que le chauffage ⁽¹⁾. De plus, comme la cellule est thermiquement symétrique, c'est-à-dire que la fuite thermique est identique du côté du chauffage et du côté du thermomètre, l'effet de surchauffe disparaît : la température est homogène dans l'échantillon, addenda compris. En d'autres termes, il n'y a plus de surchauffe au niveau du thermomètre puisque la puissance dissipée est égale à la puissance reçue par le thermomètre (voir Figure II 4).

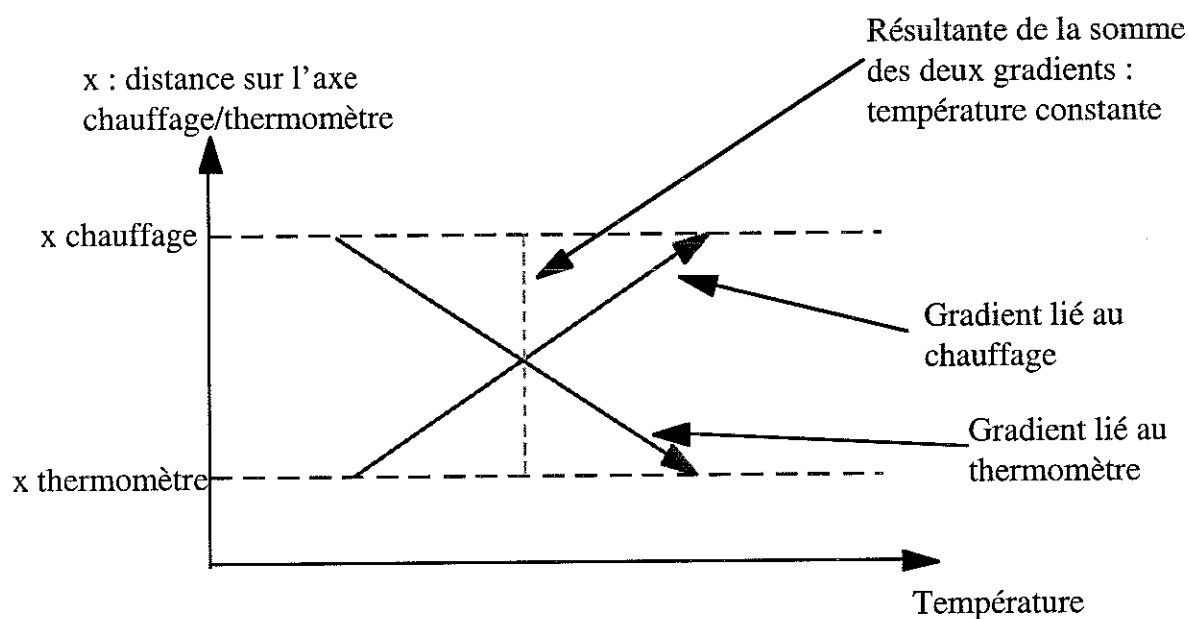


Figure II 4

Schéma théorique de la compensation du gradient de température et de l'effet de surchauffe : la puissance par unité de surface, dissipée par les deux résistances en regard, est la même. Il n'y a pas de gradient de température dans le liquide, et la température donnée par le thermomètre est bien celle de l'échantillon.

⁽¹⁾ : Pour calculer la valeur du courant de compensation, nous raisonnons en puissance par unité de surface puisque le chauffage et le thermomètre n'ont pas la même surface. De l'égalité de ces deux puissances par unité de surface, nous déduisons la valeur du courant qui doit alimenter le thermomètre.

Nous allons maintenant démontrer les deux conjectures que nous avons énoncées page 52 et page 75.

Dans le cas où tout autre bruit pouvant parasiter une mesure est rendu inférieur au bruit Johnson du thermomètre (communément appelé bruit blanc du thermomètre), ce qui est en général difficile à réaliser, nous pouvons démontrer que :

a) Premièrement, à puissance dissipée fixée dans les éléments résistifs, la résolution de la mesure de la capacité calorifique d'un échantillon par la méthode alternative, ne dépend que de la sensibilité thermique du thermomètre.

b) Deuxièmement, pour une surchauffe ΔT fixée du thermomètre, ou dans le cas où cette surchauffe est annulée, la résolution dépend de la racine carrée de la surface d'échange entre le thermomètre et l'échantillon.

a) En prenant pour simplifier une bande passante de 1 Hz, le bruit blanc est :

$$B = \sqrt{4kRT}$$

Le signal mesuré par la détection synchrone est :

$$\delta V_{ac} = I_{\theta} \frac{\partial R}{\partial T} \delta T_{ac}$$

où I_{θ} est le courant qui alimente le thermomètre, $\frac{\partial R}{\partial T}$ est la pente du thermomètre et δT_{ac} est la demi-amplitude de l'oscillation de température.

Si $P_{\theta} = RI_{\theta}^2$ est la puissance dissipée par le thermomètre alors :

$$\delta V_{ac} = \sqrt{\frac{P_{\theta}}{R}} \frac{\partial R}{\partial T} \delta T_{ac}$$

Or par définition $\frac{\partial R}{\partial T} = \alpha R$ et on a $\delta T_{ac} = \frac{P_0}{\omega C}$.

Donc la résolution de la mesure, qui est aussi définie par le rapport signal sur bruit, est :

$$\frac{\text{Signal}}{\text{Bruit}} = \frac{\delta V_{ac}}{\text{Bruit}} = \frac{\sqrt{P_\theta} \alpha \frac{P_0}{\omega C}}{\sqrt{4kT}}$$

A température fixée, si la fréquence d'oscillation et la puissance fournie par le chauffage et le thermomètre sont constantes, alors la résolution de la mesure de la capacité calorifique ne dépend que de α (sensibilité thermique du thermomètre).

b) Si le système n'est pas thermiquement symétrique, alors comme on l'a vu précédemment, $P_\theta = hS\Delta T_{Surch}$, donc :

$$\frac{\text{Signal}}{\text{Bruit}} = \frac{\sqrt{hS\Delta T_{Surch}} \alpha P_0}{\omega C \sqrt{4kT}}$$

Pour un échauffement constant du thermomètre, la résolution de la mesure est proportionnelle à la racine carrée de la surface d'échange entre le liquide et le thermomètre.

Dans le cas où la surchauffe est annulée, c'est-à-dire en alimentant le thermomètre avec un courant qui obéit à l'équation suivante :

$$I_\theta = \sqrt{\frac{P_0 S}{R}}$$

(Cette valeur vient de la comparaison des puissances par unité de surface et donc de l'égalité

$$\frac{P_\theta}{S} = \frac{RI_\theta^2}{S} = \frac{P_0}{1}).$$

alors :

$$\boxed{\frac{Signal}{Bruit} = \frac{\sqrt{S} \alpha P_0^{\frac{3}{2}}}{\omega C \sqrt{4kT}}}$$

La conclusion est la même que précédemment.

II.3 Instrumentation

II.3.1 Introduction

Nous avons obtenu une résolution, sur la mesure de la capacité calorifique d'échantillons liquides, de 1000 à 10000 fois supérieure à celles proposées par tous les microcalorimètres existant actuellement dans le commerce. Ce point est largement discuté dans le paragraphe II.4, intitulé *Le bruit*. Cependant, pour obtenir une pareille résolution, nous avons dû utiliser des appareils électroniques très performants et souvent non commercialisés, et l'expérience du service électronique du laboratoire, résultant de nombreuses années de travail sur les mesures de bas niveau, nous a été d'une utilité déterminante. Dans ce paragraphe, nous allons décrire le montage de la chaîne électronique qui établit le lien entre la cellule et les éléments de mesure, et l'enregistrement informatisé de la courbe $C(T)$. Nous détaillerons l'utilité de chaque appareil, son rôle comme maillon de la chaîne de mesure, ses performances et ses faiblesses. Ce paragraphe est intimement lié au paragraphe intitulé *Le Bruit* et nous nous y référerons à chaque fois que cela sera nécessaire.

II.3.2 L'électronique

Le synoptique du montage de la chaîne électronique est représenté sur la Figure II 5. Toute la suite du paragraphe se réfère à ce schéma.

a) Régulation de la source froide

L'élément à effet Peltier est alimenté par un courant qui peut varier grâce à un système de régulation PID. Le capteur de température est une thermistance positionnée sur la partie froide de l'élément à effet Peltier. Le bloc de régulation est commercialisé par AMS ELECTRONIC (ref : Wavelength Electronics, Temperature Controller, 5,0 A- 40 W, Model LFI-3551). La puissance maximale de l'élément à effet Peltier est de 5,5 W. La température de la source froide peut être choisie entre la température ambiante et -60°C . Elle est régulée à mieux que 5°C près.

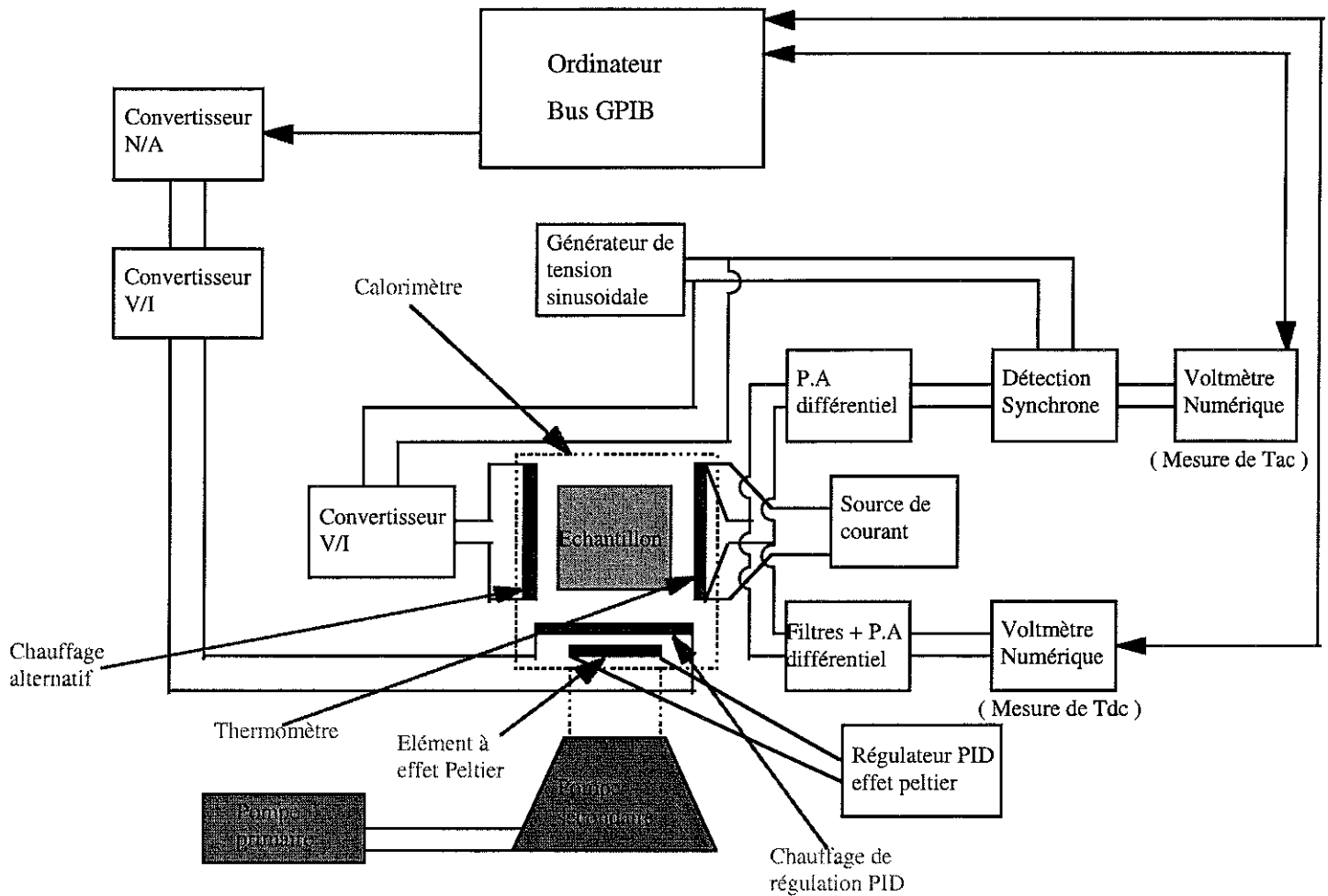


Figure II 5

Synoptique du montage de la chaîne électronique.

b) Chauffage continu

Le chauffage continu fait varier la température de référence de la cellule, c'est-à-dire la température moyenne des deux pièces de cuivre, et donc de l'échantillon. C'est lui qui génère la rampe de température au cours d'une mesure. Il est positionné sur l'étrier qui maintient le contact thermique entre les deux demi-cellules. Il peut aussi réguler la température de la cellule autour d'une température de consigne. La valeur de la résistance de chauffage est environ 50Ω . Donnons un exemple du fonctionnement de la boucle de régulation ou de génération des rampes : lorsque l'ordinateur reçoit une nouvelle consigne de température, il envoie un signal numérique qui est converti en tension analogique par un convertisseur N/A fabriqué au laboratoire. Cette tension est ensuite convertie en courant par un convertisseur tension/courant

fabriqué au laboratoire. Ce courant alimente la résistance de chauffage qui fournit alors la puissance nécessaire pour atteindre la température de consigne.

i) Convertisseur N/A

Ce convertisseur code les informations numériques délivrées par l'ordinateur sur 16 bits à une fréquence de 50 Hz. Sa stabilité est de $20 \text{ ppm}(\text{°C})^{-1}$. Nous avons réglé le maximum de tension admise par la source (par rapport à la résistance de chauffage) sur le maximum de bits du convertisseur. Cela permet d'avoir le maximum de résolution sur la température puisque cette résolution dépend, entre autres, de la résolution sur le courant de chauffe ($2 \frac{\Delta I}{I} = \frac{\Delta T}{T}$).

ii) Convertisseur tension/courant

Cette source peut fournir jusqu'à 3 A sous 33 V. La résistance du chauffage est de 50Ω . A sa compliance, la source débite donc 660 mA, soit une puissance d'environ 20 W. Cette puissance est largement suffisante pour amener la cellule à une température supérieure à 100 °C , même si la valeur de la résistance n'est pas parfaitement adaptée à la source. Il faut en outre maîtriser la puissance dissipée dans la cellule pour ne pas faire "décrocher" l'élément à effet Peltier. Par exemple, pour une puissance de 2 W envoyée dans la cellule et donc reçue par cet élément, la température de la source froide ne peut descendre en dessous de -40 °C , et la température de la cellule atteint une valeur déterminée par la conductance thermique entre la cellule et la source froide (actuellement la fuite thermique qui relie l'ensemble "cellule/étrier" à la source froide, a une conductance thermique d'environ 20 mW.K^{-1}). Pour une puissance thermique de 2 W dissipée par le chauffage continu, la température maximale atteinte est de $-40 + \frac{2}{0,02} = 60 \text{ °C}$. Il s'ensuit que pour une puissance frigorifique de l'élément à effet Peltier donnée, il faut trouver un compromis entre la puissance fournie par le chauffage et la liaison thermique cellule/source froide, afin de déterminer la plage de températures à parcourir pour un échantillon donné.

c) Chauffage alternatif

i) Générateur de tension sinusoïdale

◇ Performances

Nous utilisons l'oscillateur interne d'une détection synchrone commercialisée par EGG (modèle 7220 DSP lock-in amplifier). A ce jour, c'est le générateur de tension sinusoïdale le plus stable existant sur le marché, possédant le niveau de bruit le plus bas (voir le paragraphe intitulé *Le bruit*). Sa stabilité en température est de $50 \text{ ppm}(\text{°C})^{-1}$. Malgré tout, il est encore le maillon le plus faible de la chaîne de mesure. C'est pourquoi prochainement il sera remplacé par un convertisseur N/A générant une tension sinusoïdale de haute résolution et de grande stabilité (voir le paragraphe II.3.4 intitulé *Conclusion et simplification de l'électronique*).

◇ Fonction

Ce générateur alimente un convertisseur tension/courant qui fixe le courant alternatif alimentant le chauffage. Par ailleurs, il fixe la fréquence de référence de la détection synchrone qui mesure l'oscillation de la température. Le courant alternatif du chauffage et le signal de référence de la détection synchrone sont ainsi synchronisés.

ii) Convertisseur tension/courant

Cette source de courant alternatif fabriquée au laboratoire ne génère pas plus de bruit que le générateur de tension (voir le paragraphe intitulé *Le bruit*). Sa compliance est de 15 V. Elle peut fournir un courant alternatif de valeur efficace 10 mA, 7 mA, 5 mA, ou 3 mA, ce qui assure un grand choix pour les puissances thermiques oscillantes dissipées dans l'échantillon, et donc pour les amplitudes d'oscillations de la température de ce même échantillon. Dans le chapitre précédent nous avons vu que la valeur de la résistance électrique du chauffage était proche de 1 k Ω . En utilisant les différentes valeurs de courant dont nous venons de parler, la compliance de la source n'est pas atteinte.

d) Thermomètre

Au cours des différents essais, nous avons décidé d'utiliser la même résistance thermométrique pour mesurer et l'oscillation de température (capacité calorifique) et la température moyenne de l'échantillon. La température moyenne mesurée est aussi utilisée comme variable dans la boucle de régulation PID associée au chauffage continu, qui maintient la température à une valeur fixée ou génère des rampes à des vitesses bien déterminées.

i) Source de courant continu

Le niveau de bruit et la stabilité de cette source sont discutés dans le paragraphe intitulé *Le Bruit*. Elle est fabriquée au service électronique du laboratoire. En changeant la valeur de la résistance dans le montage, nous pouvons obtenir diverses valeurs de courant continu, la compliance de la source étant de 10V. Ainsi la puissance dissipée par le thermomètre est adaptable à celle dissipée par le chauffage alternatif, pour annuler le gradient de température dans l'échantillon.

ii) Température continue

◇ Filtre + Préamplificateur continu

La tension mesurée aux bornes du thermomètre est filtrée de manière à couper la fréquence d'oscillation de la résistance thermométrique et ne laisser passer que la composante continue. Cette tension entre ensuite dans un préamplificateur différentiel suiveur de gain 1 qui l'isole totalement du signal d'entrée (il mesure la différence de chaque tension aux bornes de la résistance thermométrique par rapport à la masse). Le filtre et le préamplificateur sont intégrés dans un boîtier isolé : l'ensemble a été fabriqué au service électronique du laboratoire.

◇ Voltmètre numérique

Pour numériser cette tension nous utilisons un voltmètre numérique commercialisé par Prema (6048 Integrating Digital Multimeter) dont les performances sont discutées dans le paragraphe intitulé *Le Bruit*. La valeur de cette tension, dont on déduit la température, est lue par l'ordinateur qui la met en mémoire ou l'utilise pour réguler cette même température en l'incluant dans la boucle de régulation du chauffage continu.

iii) Température alternative

◊ Préamplificateur alternatif

La tension aux bornes du thermomètre entre dans un préamplificateur différentiel qui sélectionne la composante alternative et l'amplifie. Le gain est réglable. Ce préamplificateur atteint un niveau de bruit (pour les fréquences auxquelles nous travaillons) bien inférieur à celui des préamplificateurs que l'on trouve dans le commerce (voir le paragraphe intitulé *Le bruit*).

◊ Détection synchrone

La détection synchrone mesure la valeur de la tension alternative en sortie de préamplificateur (dans notre cas elle mesure la valeur efficace de la tension alternative car notre signal est sinusoïdal). C'est donc elle qui réalise la mesure de la capacité calorifique de l'échantillon. Puisque la mesure est thermique, elle détecte le signal dont la fréquence est le double de la fréquence de la sinusoïde de référence, elle-même synchronisée avec le signal délivré par le générateur de tension sinusoïdale. Cette détection synchrone analogique est commercialisée par NF Electronic Instrument (modèle 5610B). Avec le générateur de tension sinusoïdale EGG, elle forme le meilleur couple de détection que nous connaissons au niveau du bruit et de la stabilité. Prochainement sera proposé un autre mode de mesure, qui s'affranchit de l'utilisation d'une détection synchrone, pour la mesure de la capacité calorifique d'un échantillon par la méthode des oscillations de la température.

◊ Voltmètre numérique

La tension continue en sortie de la détection synchrone, qui représente donc la capacité calorifique de l'échantillon, est numérisée par un voltmètre commercialisé par Schlumberger (Si7063 System Multimeter) puis enregistrée dans l'ordinateur.

II.3.3 Informatique et logiciels

L'ordinateur (Power Macintosh 7600) gère entièrement la mesure de la capacité calorifique en fonction de la température, via le bus GPIB. Il suffit de rentrer avant chaque expérience les paramètres choisis, comme par exemple la vitesse de la rampe en température, le temps de moyennage pour chaque point de mesure, le temps d'intégration des voltmètres

numériques. Les programmes de gestion de la mesure sont écrits avec le logiciel Labview commercialisé par National Instrument. Le logiciel qui gère les rampes ou la régulation de température est intégré dans Labview. Les fichiers de mesures sont enregistrés puis traités avec le logiciel Kaleidagraph.

II.3.4 Conclusion et simplification de l'électronique

La résolution que nous obtenons avec la chaîne de mesure n'est pas la résolution théorique maximale qui devrait être atteinte lorsque l'on utilise le principe de mesure de la capacité calorifique d'un échantillon par la méthode alternative. En d'autres termes, nous ne sommes pas limités actuellement par le bruit blanc de la résistance thermométrique, mais par certains maillons faibles de la chaîne de mesure. De plus, les fréquences thermiques auxquelles nous travaillons (entre 1 Hz et 10 Hz environ) ne sont pas adaptées à l'utilisation d'une détection synchrone analogique. Enfin, l'utilisation de deux détections synchrones (une pour générer l'oscillation et l'autre pour la mesurer) est coûteuse. Pour ces raisons, nous envisageons de :

◇ Remplacer le générateur de tension sinusoïdale par un convertisseur N/A de meilleures stabilité et résolution. L'ordinateur générera, par le biais de Labview, des sinusoïdes adaptées au niveau de performance que nous désirons, et le convertisseur se chargera de créer le signal analogique correspondant. Le couple ordinateur/convertisseur sera idéal pour générer des tensions aux fréquences auxquelles nous travaillons.

◇ Remplacer la détection synchrone de mesure par un convertisseur A/N de hautes résolution et stabilité, puis effectuer un traitement du signal approprié sur le signal numérisé ne laissant ressortir en final que l'amplitude de l'oscillation de température de l'échantillon. Le traitement du signal pourra s'effectuer à des fréquences basses de l'ordre de l'Hertz, sans problème majeur puisque le signal sera numérisé. Cette étape est l'objet d'un stage de diplôme d'ingénieur [4], avec la collaboration d'un laboratoire de traitement du signal de Grenoble [5]. Les premiers résultats obtenus sont très encourageants.

Dans le prochain paragraphe, nous allons détailler le fonctionnement de notre électronique de mesure, en insistant sur les performances au niveau du bruit et sur la stabilité en température de chaque appareil, car ces deux paramètres déterminent en grande partie la résolution de notre calorimètre.

II.4 Le Bruit

II.4.1 Introduction

Rappelons que le but de ce travail de recherche est de mesurer les variations de la capacité calorifique d'un échantillon en fonction de la température, en décelant des effets thermiques traduisant des phénomènes physiques fins au sein de l'échantillon, du type mouvements moléculaires dans un liquide organique, ruptures ou formations de liaisons hydrogène dans une structure biologique en faible concentration dans un solvant, etc ... Insistons sur le fait que notre objectif n'est ni de mesurer avec une grande précision la valeur absolue de la capacité calorifique de l'échantillon, ni d'avoir une reproductibilité élevée de cette mesure en valeur absolue lors de chaque expérience, puisqu'il est impossible de contrôler avec exactitude le volume de liquide emprisonné dans la cellule de mesure (en effet l'épaisseur du joint qui détermine ce volume dépend de la force exercée pour fermer la cellule). Nous constatons cependant, lorsque la cellule est remplie, d'une part une bonne reproductibilité en valeur absolue de la capacité calorifique sur plusieurs mesures successives du même échantillon (si aucun effet thermique irréversible ne s'est produit), et d'autre part une résolution élevée (communément appelée à tort sensibilité). En effet, actuellement notre calorimètre permet de détecter des variations de capacité calorifique d'un échantillon égales à quelques parties par million de sa valeur absolue ($\frac{\Delta C}{C} \approx \pm 2 \cdot 10^{-6}$). Ce résultat est dû d'une part au principe de la méthode de mesure utilisée, puisqu'elle se déroule dans un régime thermique permettant le moyennage du signal dans le temps et donc l'élimination des erreurs aléatoires (voir le chapitre I), et d'autre part à la qualité de la chaîne électronique de mesure : des précautions sévères ont été prises dans le choix des appareillages et dans le montage de la chaîne de mesure, dans le but d'éliminer les bruits parasites et les maillons faibles.

Dans ce paragraphe nous énumérerons les différents types de parasites susceptibles de perturber la mesure, puis nous décrirons chaque appareil utilisé et discuterons de ses performances.

II.4.2 Les différents types de bruits parasites

a) Le bruit d'origine mécanique

Les vibrations mécaniques sont souvent à l'origine de bruit dans une chaîne de mesure. Elles peuvent provoquer des effets thermiques parasites au niveau de l'échantillon par la création de vibrations, sources de dissipation thermique dans l'échantillon. Elles peuvent aussi faire

relaxer certains composants des appareils électroniques ou induire par effet microphonique des courants parasites dans les câbles de mesure. Il faut donc, pour s'affranchir de ce type de bruit, isoler mécaniquement la chaîne de mesure des vibrations extérieures. Fréquemment, lors d'expériences de mesure de capacité calorifique, en particulier celles qui se font à basse température, le calorimètre est fixé sur une table de béton montée sur amortisseurs [6]. Cette façon d'isoler mécaniquement les montages sensibles pourrait être appliquée à notre chaîne de mesure, mais en pratique aucun effet indésirable dû aux vibrations mécaniques n'a été observé au cours des différentes expériences et mesures.

b) Les bruits d'origine électrique et magnétique

Un circuit fermé parcouru par un courant offre une surface qui est traversée par des champs magnétiques variables provenant de l'extérieur, comme par exemple le champ magnétique rayonnant dans toute la pièce, généré par l'arc électrique qui se produit lors de l'ouverture de l'interrupteur d'un fer à souder sous tension. Il en résulte, d'après la loi de Lenz, une tension contre-électromotrice induite, de courte durée, qui s'ajoute ou se retranche à la tension mesurée. Pour s'en affranchir, il est impératif de torsader les fils de mesure de la tension dans le circuit de façon à :

◇ Réduire la surface de la boucle de courant.

◇ Alternner successivement les surfaces "positives" et "négatives" de façon à moyenner et donc annuler la force électromotrice parasite le long de la boucle.

Par ailleurs, la chaîne de mesure est constamment immergée dans des rayonnements électromagnétiques de différentes provenances et fréquences. En France, l'espace est pollué par des champs électriques et magnétiques de fréquence 50 Hz, la plupart des appareils fonctionnant sous une tension alternative à cette fréquence. Pour s'affranchir de ce problème, il est nécessaire de blinder les fils de mesure. Les champs magnétiques hautes fréquences sont alors facilement éliminés car l'épaisseur de peau est beaucoup plus petite que l'épaisseur du blindage. Ce blindage élimine aussi les champs électriques basses fréquences mais il est traversé par les champs magnétiques basses fréquences. Pour atténuer la perturbation induite il faut utiliser des liaisons coaxiales ou des paires torsadées.

Nous avons donc, dans le cadre de notre expérience, utilisé des câbles spéciaux torsadés deux à deux et blindés. Ces câbles relient les amenées de courant des résistances lithographiées de la cellule jusqu'aux prises BNC situées sur les bords du calorimètre. Ces prises BNC traversent le calorimètre de façon étanche puisque l'intérieur du calorimètre est sous vide secondaire. L'intérieur du calorimètre est blindé par une paroi de laiton qui sert de cage de

Faraday. Toutes ces précautions ayant été prises, nous avons dû intervenir sur la plupart des appareillages électroniques, comme par exemple la détection synchrone (NF Electronic Instrument) pour y installer des filtres de type RC. En effet, la plupart des appareils captent des fréquences radio par les câbles d'alimentation du secteur. Nous avons dû installer des filtres électromagnétiques dans l'appareillage de climatisation de la pièce dont l'arrêt du moteur perturbait la mesure à l'entrée des voltmètres numériques. Toute la chaîne de mesure a été par ailleurs totalement isolée du secteur par un onduleur qui annule les fluctuations de la tension du secteur (Ref : MGE, Pulsar EX15, 15 V-A, 1300 W).

Enfin, au cours du montage de la chaîne électronique de mesure, nous avons dû choisir très soigneusement les emplacements des masses des différents appareils et capteurs. En effet, si une boucle du circuit de mesure a deux masses référencées en deux points différents, il en résulte une nouvelle boucle, dite boucle de masse, qui peut capter des parasites comme nous l'avons expliqué précédemment (Figure II 6). Ce problème est loin d'être simple à résoudre et le plus souvent seuls des essais successifs dans des configurations différentes permettent d'éliminer ces boucles de masse, même si les règles de base ont été respectées. Nous avons donc choisi comme unique référence de masse celle du calorimètre et branché à celle-ci tous les appareils de la chaîne de mesure. Certains appareils ont même été débranchés de la masse du secteur... Enfin, chaque résistance de mesure, chauffage ou thermomètre, est référencée directement à la masse du calorimètre au niveau des prises BNC.

Nous avons maintenant la certitude que notre dispositif de mesure de la capacité calorifique des liquides est convenablement isolé électriquement des parasites extérieurs dans son ensemble.

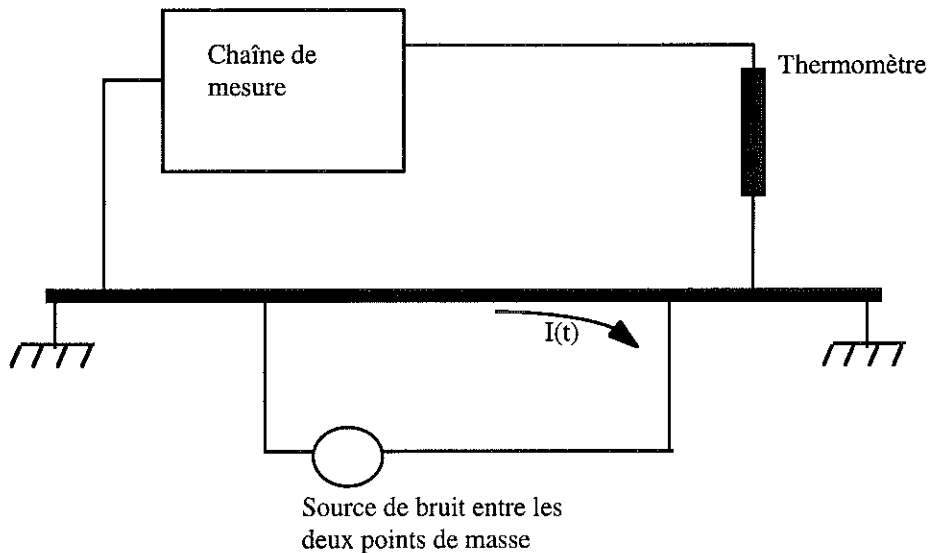


Figure II 6

Exemple de boucle de masse : sur ce schéma, la chaîne de mesure reçoit le signal par rapport à un point de masse éloigné du reste de l'expérience. Elle enregistre à la fois le signal et un voltage parasite dû à une source de bruit, qui engendre un courant au travers de la résistance finie de la masse entre le thermomètre et la chaîne de mesure. Dans ce schéma le thermomètre et le reste de l'expérience sont à des potentiels différents.

c) Le bruit d'origine capacitive

Dans notre configuration de mesure, le thermomètre et le chauffage sont couplés thermiquement via l'échantillon, mais sont isolés électriquement l'un de l'autre par une fine couche de polymère. Cependant, puisque le chauffage est alimenté par un courant alternatif, les deux résistances métalliques se comportent comme les armatures d'un condensateur. Le thermomètre étant référencé à la masse est traversé par un courant parasite. Cet effet est renforcé par la petite distance qui sépare les deux résistances ($50 \mu m$). Cet effet capacitif parasite a été constaté lors des premières mesures par la remontée du plateau adiabatique pour les fréquences élevées (voir le paragraphe II.5.4, *Plateau adiabatique*). Nous l'avons mis en évidence par des expériences simples que nous allons brièvement présenter :

◇ Etudions à basse fréquence la variation du signal mesuré en fonction du courant de chauffage I_{ac} :

Fréquence thermique = 4,1 Hz, Tableau de mesures :

$I_{ac} \text{ (mA)}$	10	7	5	3
$I_{ac}^2 \text{ (mA}^2\text{)}$	100	49	25	9
$\partial V_{ac} \text{ (}\mu\text{V)}$	193,78	94,9	48,66	17,74

∂V_{ac} diminue proportionnellement à I_{ac}^2 . Ce résultat est logique, puisque le signal est proportionnel à la puissance thermique fournie par le chauffage ($R_{ch} I_{ac}^2$).

◇ Etudions maintenant à haute fréquence la variation du signal mesuré en fonction du courant de chauffage I_{ac} :

Fréquence thermique = 88,1 Hz, Tableau de mesures :

$I_{ac} \text{ (mA)}$	10	7	5
$\partial V_{ac} \text{ (}\mu\text{V)}$	22,83	16	11,31

∂V_{ac} diminue proportionnellement à I_{ac} . Cet effet ne peut s'expliquer que par un terme parasite électrique.

Nous avons donc mesuré cette tension parasite et nous avons donné alors un ordre de grandeur de la capacité électrique sous-jacente :

◇ Estimation du courant parasite lié à l'effet capacitif traversant le thermomètre

Si le thermomètre n'est pas alimenté en courant, et que l'on mesure une tension détectée à la fréquence d'oscillation du courant de chauffage (moitié de la fréquence thermique = 2 Hz) c'est qu'un courant parasite traverse le thermomètre. La valeur de la tension mesurée est de $41 \mu\text{V}$: la résistance du thermomètre étant de $2 \text{ k}\Omega$ environ, le courant qui traverse le thermomètre est donc d'environ 20 nA.

◇ Calcul de la capacité électrique due à la tension au niveau du chauffage

Dans notre expérience, la résistance de chauffage a une valeur de 720Ω . Elle est alimentée par un courant alternatif de 10 mA et est donc équivalente à une source de tension d'environ $\frac{7,2}{2} = 3,6 \text{ V}$. Avec un courant de 20 nA , la capacité électrique parasite est donc :

$$C = \frac{I}{V_F \omega} \approx 440 \text{ pF}$$

◇ Estimation de la capacité due aux matériaux isolants intercalés entre les deux résistances

Entre les deux armatures se trouve placé l'échantillon, de l'eau déionisée en l'occurrence, dont la constante diélectrique relative est 80. Cet échantillon est isolé des résistances par un film de polymère (PPQ). La constante diélectrique relative du PPQ est 2,7. L'épaisseur d'eau et de $50 \mu\text{m}$, et sur chaque résistance l'isolant a une épaisseur d'environ $2 \mu\text{m}$. La surface de chaque résistance métallique est de 1 cm^2 . Calculons la capacité électrique de cet ensemble :

$$C_{PPQ} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{l} \approx 597 \text{ pF} \text{ et } C_{H_2O} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{l} \approx 1414 \text{ pF}$$

$$\text{Donc } \frac{1}{C_{total}} = \frac{1}{C_{PPQ}} + \frac{1}{C_{H_2O}} \text{ et } C_{total} \approx 420 \text{ pF}$$

Nous retrouvons donc bien l'ordre de grandeur de la capacité électrique parasite calculée à partir du courant parasite mesuré dans le thermomètre.

Nous avons dû intervenir sur la cellule à deux niveaux pour nous affranchir de ce problème :

1^{er} niveau

La capacité électrique d'un condensateur à armatures parallèles étant directement proportionnelle à la surface en regard des deux armatures, nous avons réduit la surface du thermomètre. Cela nous a aussi permis de nous affranchir des effets de bords, comme nous l'avons déjà vu dans le premier chapitre. La capacité électrique a donc été réduite dans le rapport

des surfaces : en utilisant un thermomètre de diamètre 7 mm au lieu de 11,28 mm, nous avons réduit l'effet d'un rapport $\left(\frac{11,28}{7}\right)^2 \approx 2,5$.

2nd niveau

Pour annuler totalement cet effet capacitif nous avons blindé le thermomètre. En introduisant, entre les deux éléments résistifs en regard, une couche métallique reliée à la masse (plan de masse), nous avons supprimé les courants capacitifs qui parasitaient notre capteur de température. En effet, lors d'une mesure, la couche d'or en contact avec le liquide et qui sert de couche de protection (voir paragraphe I.3.7) est mise à la masse du côté du chauffage, et le courant parasite dans le thermomètre disparaît totalement.

d) Le bruit d'origine thermique

Lors de mesures calorimétriques ou thermiques, toute variation de température de la pièce dans laquelle s'effectue l'expérience peut induire une variation de la tension de mesure que l'on peut imputer à tort à la capacité calorifique de l'échantillon. Ces effets de la température sur la mesure sont souvent négligés, car ils sont très difficiles à mettre en évidence parce que ce sont des phénomènes lents. En effet, en raison de la grande inertie thermique de la pièce, les variations de température sont lentes : on parle de dérives thermiques. Ces dérives thermiques sont, au même titre que le bruit, un facteur qui limite la résolution du système de mesure, et les moyennages classiques du signal, qui se font sur des temps trop courts, deviennent inefficaces.

Nous présentons maintenant deux types d'effets parasites induits par les dérives de température du volume contenant l'expérience, et donnons les solutions envisagées pour nous en affranchir.

i) Effets thermoélectriques (voir annexe 7)

Si l'on considère une chaîne de conducteurs A-B-A, une force électromotrice prend naissance dès que les jonctions sont placées à des températures différentes. Ce phénomène apparaît dans notre expérience, aux différentes soudures des amenées de courant et des câbles utilisés. Cette tension parasite qui s'ajoute ou se retranche à la tension de mesure varie avec les dérives de température du milieu ambiant. Elle peut facilement atteindre des valeurs de l'ordre de la centaine de microvolts si les températures des soudures diffèrent de quelques degrés. Il est

connu que les câbles de type BNC sont sensibles à cet effet. Cet effet est imperceptible pour les mesures de tensions alternatives, puisque la tension thermoélectrique s'ajoute et se retranche constamment. Par contre, il peut devenir gênant lors de la mesure de la température moyenne de l'échantillon.

Dans le montage de notre expérience nous avons rendu cet effet négligeable en agissant à trois niveaux :

◊ Tous les câbles de mesure de tension continue dans le montage sont en cuivre. Ils sont ininterrompus depuis les contacts sur la cellule jusqu'au voltmètre numérique mesurant la tension. L'élaboration de passages étanches au niveau de l'enceinte du calorimètre, bien que délicate, est alors nécessaire et permet d'éliminer les câbles de type BNC.

◊ Lorsqu'il est nécessaire que certains fils soient interrompus, alors les raccords sont réalisés par soudures sur de petites pièces de cuivre isolées électriquement mais non thermiquement ("thermal clad" voir Figure II 7). Elles sont considérées comme homogènes en température. Au niveau des contacts sur la cellule, la température est suffisamment homogène pour que les forces thermoélectriques soient négligeables. Lorsque ces modifications ont été réalisées, nous avons constaté que les valeurs des tensions mesurées au voltmètre, lorsque la résistance n'est pas alimentée en courant ("zéro" du voltmètre), avaient atteint des valeurs proches de la dizaine de microvolts (alors que précédemment il s'agissait de centaines de microvolts).

◊ Enfin, nous avons régulé la température du milieu ambiant et des appareils d'électronique. Ce point est discuté dans le paragraphe suivant.

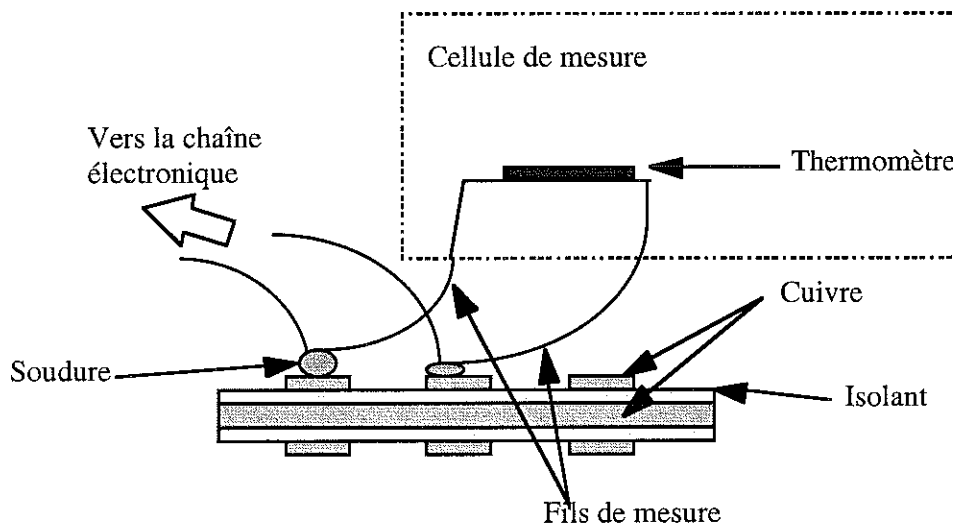


Figure II 7

Schéma de fonctionnement d'un "thermal clad". Les deux soudures sont à la même température et aucune tension thermoélectrique n'apparaît aux bornes du thermomètre.

Note : l'épaisseur de l'isolant, de quelques μm , est en réalité beaucoup plus petite qu'elle n'est représentée sur ce schéma.

ii) Dérive en température

Tout appareillage électronique est constitué de composants qui ne sont pas insensibles aux variations de température de l'environnement. Une résistance métallique, par exemple, possède son propre coefficient de température lié à la variation de sa résistivité électrique avec la température. Si celui-ci peut être rendu très faible, la résistance peut subir des contraintes mécaniques liées à la variation de température (dilatation thermique) dont l'effet devient alors prépondérant. Pour chaque appareil, la sensibilité aux variations de température est définie par un coefficient appelé stabilité (dont l'unité est souvent le $\text{ppm}(\text{°C})^{-1}$, eg. $10^{-6}(\text{°C})^{-1}$) donné dans les spécifications de l'appareil. On différencie la stabilité en température et la stabilité dans le temps, c'est-à-dire toute variation des composants de l'appareil qui n'est pas due à la température. La stabilité des appareils que nous utilisons est discutée dans le paragraphe intitulé *Mesure de bruit*. Pour nous affranchir de ces dérives, nous avons procédé en deux temps :

◊ Dans un premier temps, nous avons régulé la température de la pièce dans laquelle se trouve toute la chaîne de mesure, à l'aide d'un appareillage de climatisation associé à un chauffage auto-régulant. La température de la pièce se trouvait ainsi stabilisée à 500 m°C près. Cette valeur était encore trop élevée, puisque lorsque la température était maintenue constante au niveau de l'échantillon, grâce au PID numérique de Labview, nous obtenions des variations régulières du signal mesuré de l'ordre de quelques 10 ppm dont la valeur était malheureusement supérieure au bruit de la chaîne de mesure.

◊ Dans un deuxième temps, nous avons thermalisé les appareillages électroniques susceptibles d'avoir un coefficient de température trop élevé, en les emprisonnant dans une enceinte d'environ 1 m³, régulée en température. L'enceinte est aujourd'hui isolée du milieu ambiant et un bain régulateur à circulation d'eau avec un échangeur approprié maintient sa température constante. Le bain régulateur, commercialisé par Julabo (Ref : MW12), a une capacité de 12 litres et les variations de température au niveau du bain sont inférieures à 10 m°C. En tenant compte de la mauvaise adiabaticité de l'enceinte, la température intérieure est finalement régulée à mieux que 50 m°C près. Nous constatons que nous avons néanmoins, dans cette enceinte, atténué d'un facteur dix les variations de température de la pièce.

En résumé :

- a) Le dispositif de mesure de capacité calorifique des liquides est maintenant isolé des parasites électriques et magnétiques.
- b) Les effets thermoélectriques et les dérives de température ont été réduits de manière à être considérés comme négligeables.
- c) Les variations de la tension de mesure dues aux dérives de température sont aujourd'hui d'amplitude inférieure au bruit de la chaîne de mesure.

En conclusion, le bruit de l'ensemble de la chaîne de mesure est si faible qu'il permet d'atteindre une très grande résolution sur la mesure de capacité calorifique, et nous pouvons actuellement détecter des variations de capacité calorifique de l'ordre de quelques parties par million de la capacité calorifique absolue de l'échantillon.

II.4.3 La mesure du bruit

Note préliminaire :

Toutes les mesures de bruit de ce paragraphe sont données en Volt. Pour chaque mesure, la constante de temps utilisée par la détection synchrone était de 3 s. La pente du filtre utilisée était $\frac{1}{\sqrt{8\tau}}$. Il faut donc, pour que les valeurs de bruit soient indépendantes de la bande de fréquence utilisée, multiplier la valeur du bruit crête-à-crête donnée dans les graphes par $\sqrt{24}$, cette valeur étant ensuite à divisée par 5 pour avoir la valeur efficace. En d'autres termes, toutes les valeurs de bruit données dans ce paragraphe peuvent être aussi exprimées en $V(Hz)^{\frac{1}{2}}$.

Si nous nous reportons au synoptique de la chaîne électronique (voir Figure II 5, page 84), deux sous-ensembles apparaissent clairement : l'un concerne la résistance chauffante et l'autre la résistance thermométrique. Comme nous allons le voir, les contributions au bruit de ces deux sous-ensembles peuvent être dissociées en partie. Nous essaierons pour chacun d'eux, de séparer les contributions au bruit des différents maillons les constituant.

a) Contribution au bruit de chacun des constituants de la chaîne de mesure du thermomètre

La chaîne de mesure du thermomètre est schématisée sur la Figure II 8 et nous allons décrire la contribution au bruit de chaque maillon de cette chaîne.

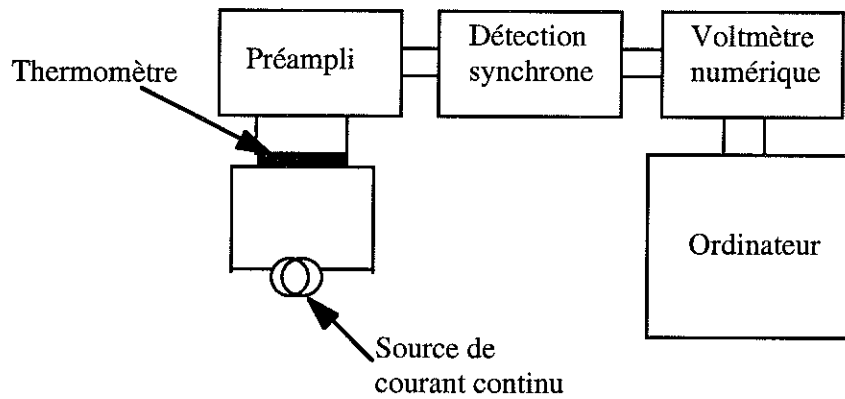


Figure II 8

Schéma représentant la chaîne de mesure du thermomètre.

i) Préamplificateur différentiel

La densité spectrale de bruit de tension du préamplificateur (du signal oscillant) est montrée sur l'enregistrement de la Figure II 9. A la fréquence à laquelle nous travaillons le plus souvent ($F_{\text{ther}} = 3 \text{ Hz}$), le bruit du préamplificateur est inférieur à $1 \text{ nV}(\text{Hz})^{-\frac{1}{2}}$ (les préamplificateurs que l'on trouve dans le commerce ont un niveau de bruit beaucoup plus marqué pour les basses fréquences). Ce bruit est inférieur au bruit blanc théorique de notre résistance thermométrique, donné par la formule à température ambiante : $B = 0,13 \cdot \sqrt{R}$ (en $\text{nV}(\text{Hz})^{-\frac{1}{2}}$).

En effet pour une résistance de platine de $1 \text{ k}\Omega$: $B \approx 4 \text{ nV}(\text{Hz})^{-\frac{1}{2}}$.

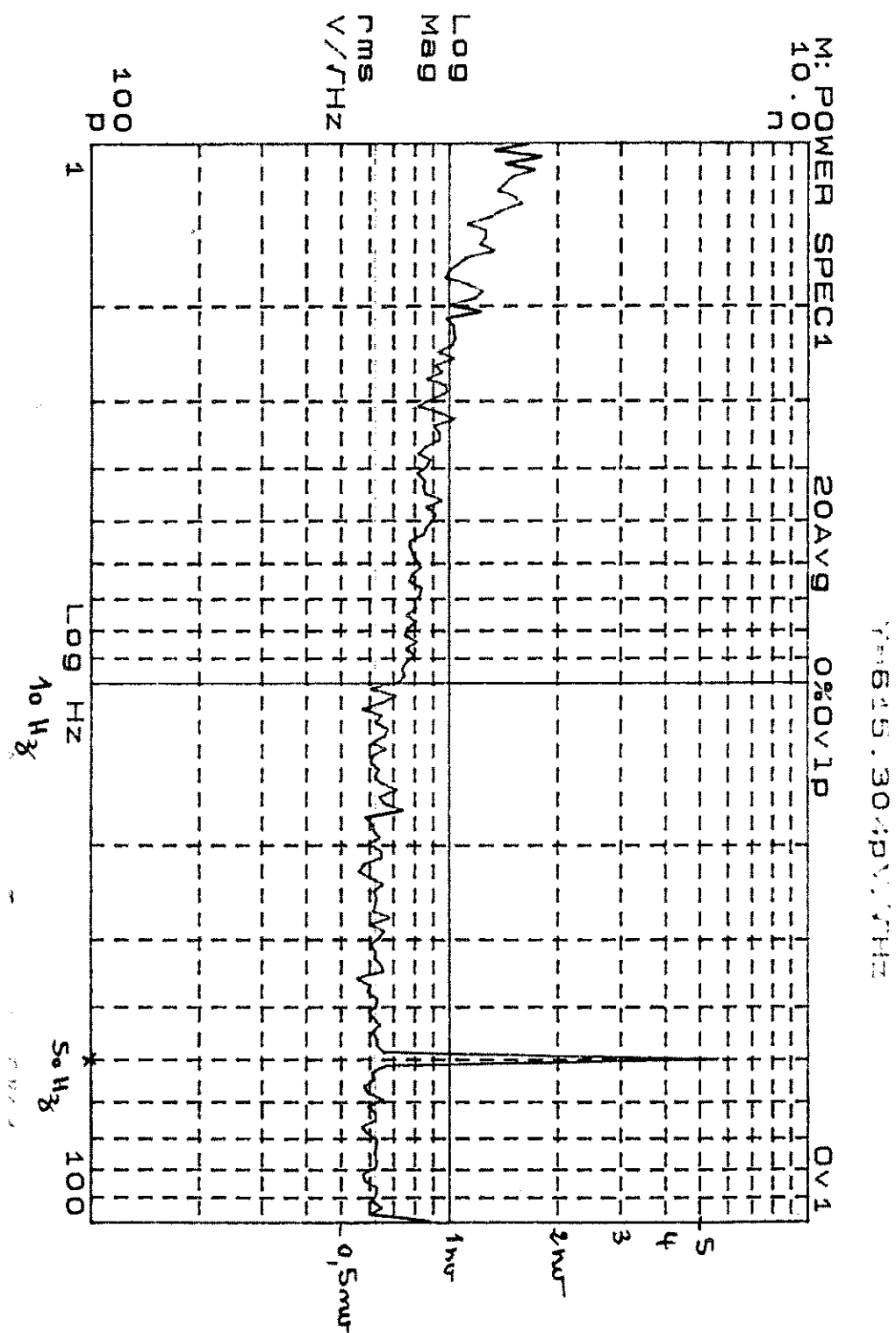


Figure II 9

Densité spectrale de bruit de tension (gain 10^4) du préamplificateur qui amplifie la composante alternative de la tension aux bornes du thermomètre.

ii) Détection synchrone

La détection synchrone peut être un facteur limitant, surtout pour des mesures à des fréquences aussi basses que 3 Hz. L'appareillage de détection synchrone analogique que nous utilisons est le plus performant sur le marché en termes de bruit et de stabilité en température. Sa stabilité en température est d'environ $10 \text{ ppm}(\text{°C})^{-1}$, ce qui est environ dix fois plus stable que les autres détections synchrones que nous avons testées.

◇ Détection synchrone court-circuitée à l'entrée

Dans le cas où l'entrée de la détection synchrone est court-circuitée (résistance d'entrée nulle), nous mesurons le bruit, couramment appelé signal de zéro de la détection synchrone, de la tension des amplificateurs d'entrée ⁽²⁾ (voir Figure II 10).

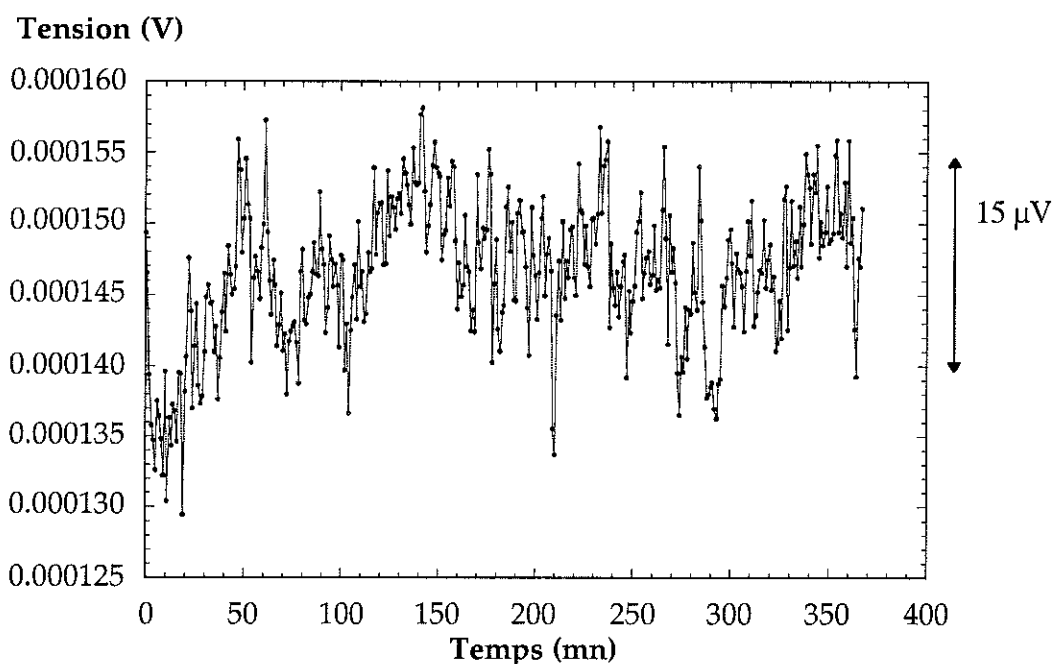


Figure II 10

Tension en fonction du temps mesurée au travers de la chaîne de mesure du thermomètre lorsque la détection synchrone est court-circuitée à l'entrée.

⁽²⁾ : Dans le cas d'une mesure réelle (résistance à l'entrée non nulle) vient se superposer à ce bruit de tension, le bruit de courant des amplificateurs d'entrée et une dérive en température liée au gain et à l'offset des amplificateurs.

Le signal donné par la détection synchrone a été enregistré pendant 6 heures à l'aide d'un voltmètre numérique Keithley 2002, de grande stabilité et dont la résolution est de 1 million de points. La détection synchrone était dans le même mode de fonctionnement que lorsqu'elle mesure la capacité calorifique d'un échantillon (pas de filtre, même constante de temps, même fréquence de détection, etc...). Sur cet enregistrement, le bruit pic-à-pic est d'environ 15 μV . Si l'on compare ce bruit à un signal d'environ 10 V, la variation relative du signal lié au "zéro de la détection synchrone" est de :

$$\frac{\Delta V}{V} \approx 1,5 \cdot 10^{-6}$$

◇ Détection synchrone en mesure

Quand la détection synchrone effectue la mesure d'un signal alternatif, il est en principe impossible de séparer la contribution au bruit du système de détection synchrone et du générateur du signal alternatif.

iii) Voltmètre numérique

Le voltmètre numérique que nous utilisons pour numériser le signal (Schlumberger Si7063) est de très bonne qualité et n'introduit pas de bruit supplémentaire. Nous avons mesuré avec ce voltmètre la tension délivrée par un standard de tension commercialisé par AOIP Mesures (ref : calibrateur SN 8300), dont le bruit est en principe inférieur à celui du voltmètre. L'enregistrement est donné sur la Figure II 11.

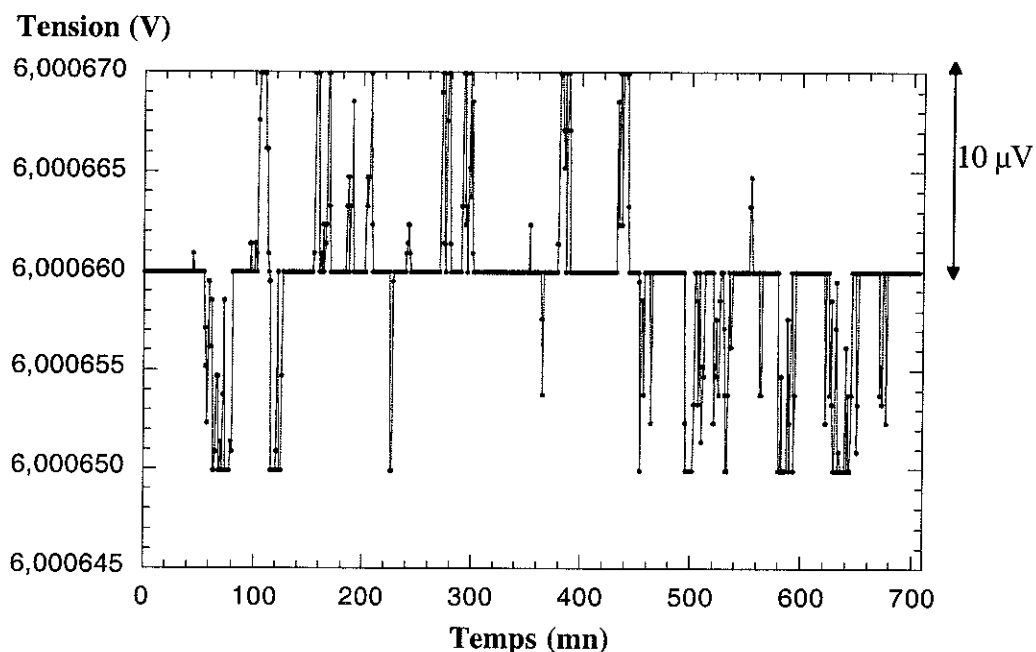


Figure II 11

Tension de 6 volts fournie par un standard, mesurée en fonction du temps avec le voltmètre numérique.

Une tension de 6 V fournie par la référence de tension a été mesurée par le voltmètre et enregistrée pendant un douzaine d'heures. Chaque point d'enregistrement a été moyenné sur une minute. Le dernier chiffre significatif donné par le voltmètre oscille. Ce chiffre correspond de manière significative au dernier bit de résolution du voltmètre. On pourrait croire que le fait de moyennner sur une minute permettrait de réduire cet effet, mais il ne faut pas oublier que si la variation du signal mesuré est due à une dérive de température, la moyenne effectuée pendant un temps trop court devient inefficace. D'après la courbe, le bruit pic-à-pic par rapport à la tension mesurée est :

$$\frac{\Delta V}{V} \approx \pm 1,7 \cdot 10^{-6}$$

Il faut remarquer que le voltmètre numérique n'est pas thermalisé lors de cet enregistrement. Dans les spécifications du constructeur, la stabilité en température est définie comme suit : $\pm (0,0004 \% \text{ lecture} + 0,5 \text{ unité})/^{\circ}\text{C}$.

Le signal lu est de 6 V et le voltmètre a une résolution de 100 000 points, donc la variation du signal induit par la température est de : $\pm(4.10^{-6} \times 6 + 0,5.10^{-5})V(^{\circ}C)^{-1} \approx \pm 30\mu V(^{\circ}C)^{-1}$

La variation de température dans la pièce est de l'ordre de 0,5 °C, par conséquent le signal varie d'environ $\pm 15\mu V$. Si l'on compare cette valeur à la valeur absolue du signal, la variation relative du signal induit par la température est : $\frac{\Delta V}{V} \approx \pm 2,5.10^{-6}$. Nous retrouvons l'ordre de grandeur de la variation relative du signal mesuré. Il suffit que les variations de température de la pièce aient été légèrement inférieures à 0,5 °C pour retrouver exactement la variation du dernier chiffre du voltmètre.

iv) Source de courant continu

Nous avons fait débiter la source de courant continu dans une résistance étalon de 3 k Ω dont la stabilité en température est d'environ 1 ppm($^{\circ}C$)⁻¹. Le courant débité était de 3 mA. La tension aux bornes de cette résistance a ensuite été mesurée par le voltmètre numérique (voir Figure II 12). L'expérience a été thermalisée dans l'enceinte prévue à cet effet.

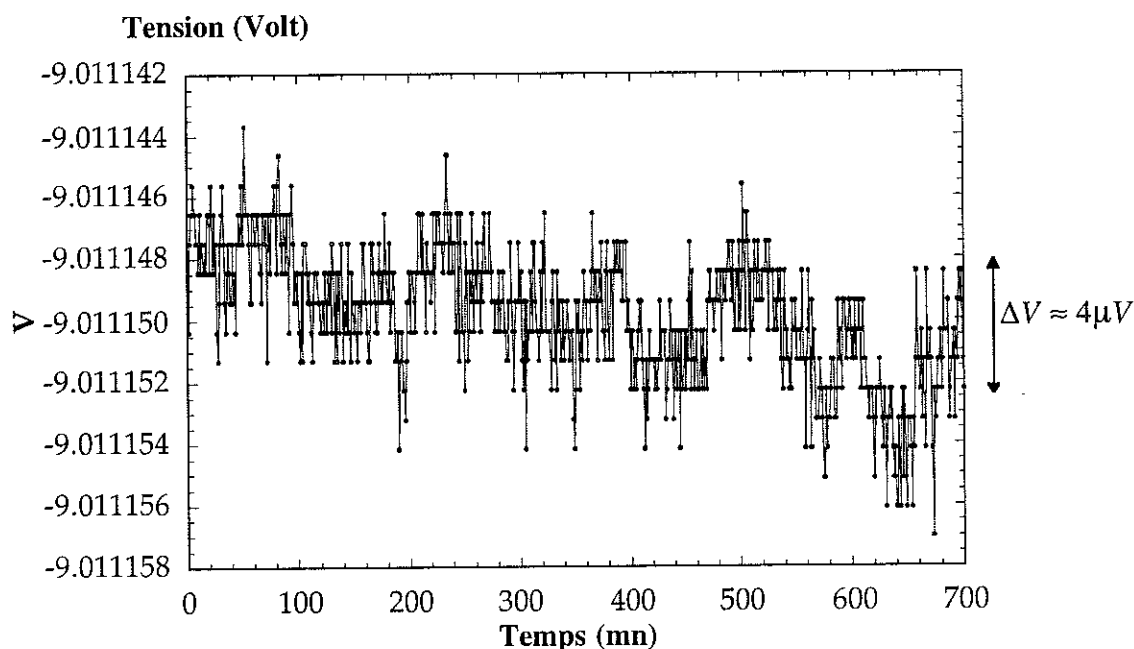


Figure II 12

Tension aux bornes d'une résistance étalon alimentée par la source de courant continu, mesurée en fonction du temps par le voltmètre numérique.

La tension aux bornes de la résistance étalon a été enregistrée pendant 12 heures environ et chaque point a été moyenné pendant une minute pour se ramener aux conditions de la mesure. Le bruit dû à la source est de 5 μV environ. En se ramenant à la valeur de la tension mesurée aux bornes de la résistance, on a :

$$\frac{\Delta V}{V} \approx 5,5 \cdot 10^{-7}$$

La dérive du signal, due à la dérive en température de la source, n'est que légèrement supérieure, de l'ordre de 10^{-6} en variation relative du signal.

v) Séparation de la contribution de la source

Comme nous venons de le voir, la source de courant qui alimente le thermomètre n'introduit pas de bruit supplémentaire dans la chaîne de mesure. Cependant une expérience simple permet de confirmer ce résultat :

◊ Dans un premier temps nous reprenons la chaîne de mesure du thermomètre (voir Figure II 8) dans laquelle le thermomètre n'est pas alimenté par la source de courant et nous enregistrons le signal à ses bornes. Nous enregistrons ce que nous appelons communément le "zéro du thermomètre". Cette fois-ci vient s'ajouter au bruit de zéro de la détection synchrone le bruit de la résistance thermométrique. Si cette résistance est de bonne qualité, sa contribution au bruit est son bruit blanc (en général inférieur au bruit de la détection synchrone). Le résultat de cette expérience est présenté sur la Figure II 13 ⁽³⁾.

⁽³⁾ : Le signal n'est pas centré à l'origine à cause d'un léger offset dû à la détection synchrone.

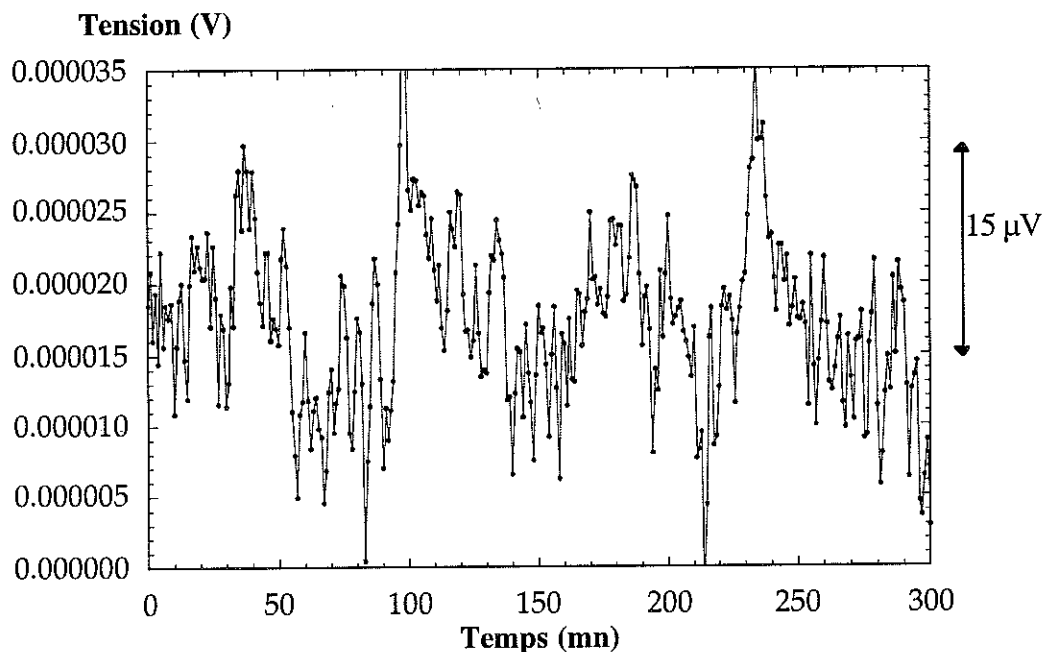


Figure II 13

Tension aux bornes de la résistance thermométrique non alimentée en courant, mesurée en fonction du temps au travers de la chaîne de mesure du thermomètre.

Le signal a été enregistré pendant 5 heures. On retrouve l'ordre de grandeur du bruit pic-à-pic de 15 μV de la détection synchrone court-circuitée à l'entrée. La résistance thermométrique est donc source d'un bruit négligeable.

◇ Dans un deuxième temps nous alimentons le thermomètre par la source de courant. Le signal de "zéro du thermomètre" est toujours enregistré au travers de la chaîne qui mesure, dans les conditions habituelles, l'oscillation de température à 3 Hz (voir Figure II 14).

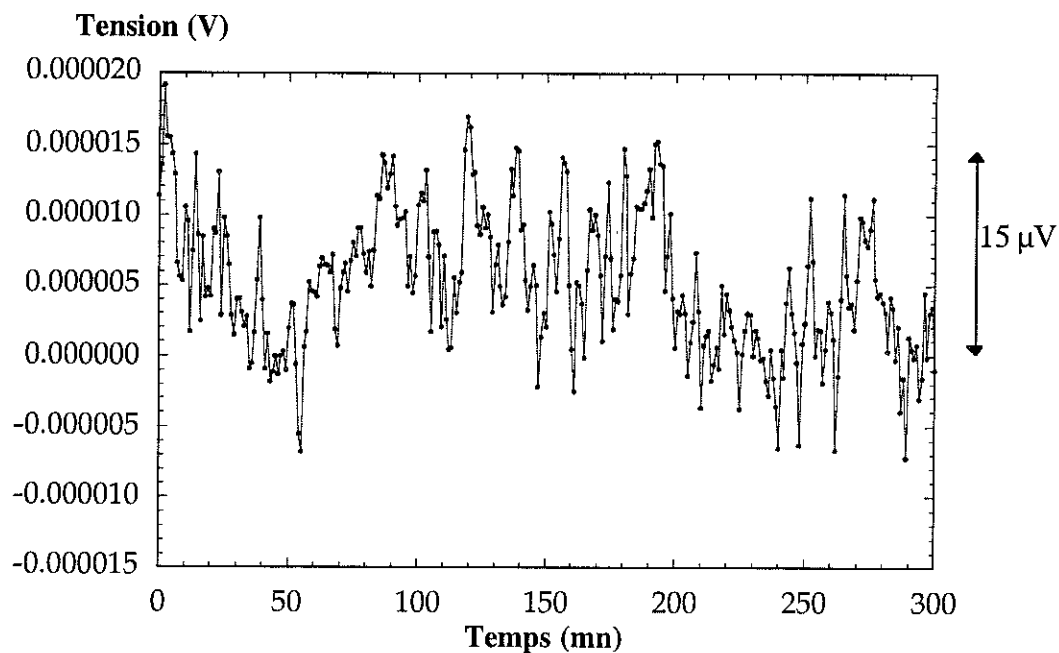


Figure II 14

Tension aux bornes de la résistance thermométrique alimentée par la source de courant, mesurée en fonction du temps au travers de la chaîne de mesure du thermomètre.

On retrouve l'ordre de grandeur du bruit pic-à-pic des Figure II 10 et Figure II 13. La source de courant n'est donc pas une source de bruit supplémentaire. Si tel avait été le cas, nous l'aurions mis en évidence dans cette dernière expérience et la contribution au bruit de la source de courant aurait pu ainsi être séparée des autres contributions de la chaîne de mesure du thermomètre.

b) Chaîne de mesure du chauffage

La chaîne de mesure du chauffage est schématisée sur la Figure II 15.

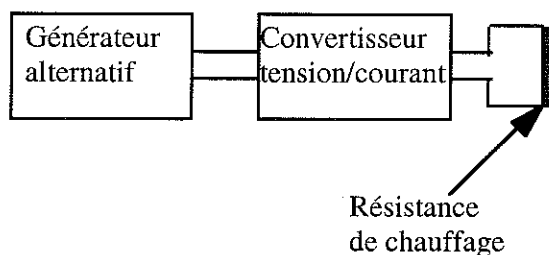


Figure II 15

Schéma de la chaîne de mesure du chauffage.

Il est important de remarquer qu'il faut pouvoir mesurer la tension alternative fournie par le générateur afin de mesurer la contribution au bruit de la chaîne de mesure du chauffage : cette mesure s'effectue avec la détection synchrone ce qui signifie qu'il est impossible, par mesure directe, de séparer la contribution au bruit du générateur de tension alternative de celle due au système de détection du détecteur synchrone. Cependant, nous verrons plus loin qu'en effectuant la mesure de la capacité calorifique d'un échantillon, qui est une mesure thermique et donc une mesure indirecte (on ne mesure pas directement la tension sinusoïdale du générateur), il est possible de distinguer les contributions au bruit du générateur et du détecteur synchrone.

i) Générateur de tension sinusoïdale

Nous faisons débiter directement la tension alternative du générateur dans la chaîne de mesure normalement réservée au thermomètre (voir Figure II 16). Il est nécessaire de passer par un diviseur de tension pour fournir la valeur maximale du générateur (5 V) et avoir ainsi la résolution maximale. En effet la détection synchrone accepte une tension d'entrée de 1 V maximum. Le diviseur de tension est utilisé avec des résistances étalons qui n'introduisent pas de bruit supplémentaire. Le préamplificateur, qui n'est pas suspecté, est supprimé car les tensions mesurées sont assez élevées. La fréquence de la tension alternative est de 3 Hz. La tension continue en sortie de détection synchrone est amplifiée d'un facteur 10 par rapport à la tension d'entrée. L'expérience a été réalisée dans l'enceinte thermostatée. L'enregistrement de cette tension au cours du temps est donnée sur la Figure II 17.

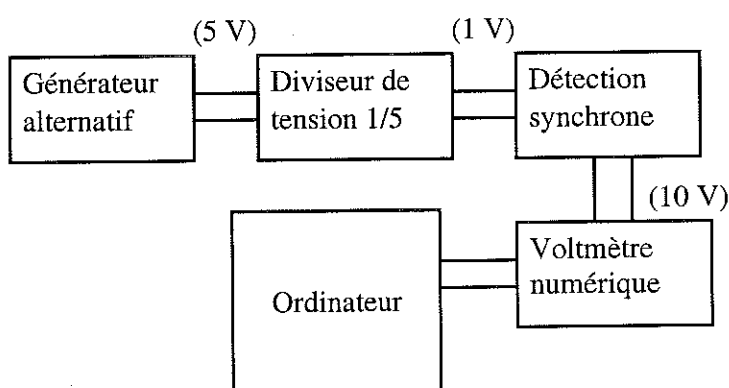


Figure II 16

Mesure de bruit du générateur de tension sinusoïdale.

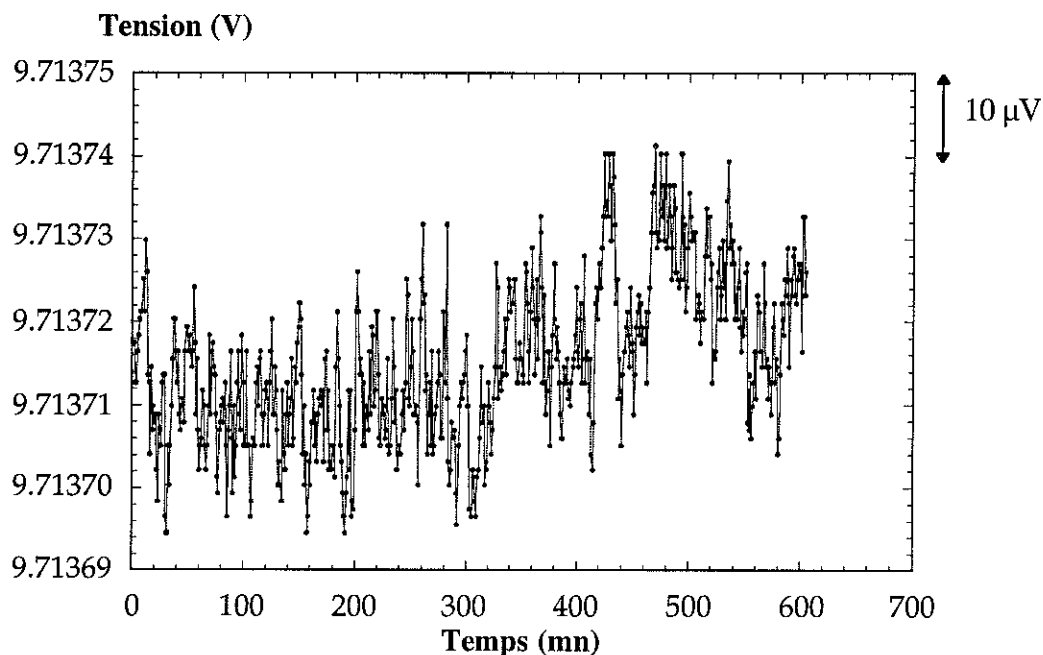


Figure II 17

Tension alternative du générateur, mesurée en fonction du temps par la détection synchrone.

Le signal a été enregistré pendant une dizaine d'heures. Chaque point a été moyenné pendant une minute. La variation relative du signal est :

$$\frac{\Delta V}{V} \approx 2.10^{-6}$$

La dérive en température produit une variation du signal légèrement plus élevée que le bruit pic-à-pic. Nous savons que la température dans l'enceinte thermalisée varie au maximum de 50 m°C. Les spécifications du générateur donnent une stabilité en température de 50 ppm(°C)⁻¹, ce qui correspond à une variation relative du signal de 2,5. 10⁻⁶ qui corrobore ainsi notre mesure.

ii) Convertisseur tension/courant

Nous testons maintenant le convertisseur tension/courant appelé aussi source de courant alternatif. Ce convertisseur est alimenté par le générateur de tension alternative et transforme cette

tension en courant alternatif pour alimenter la résistance de chauffage. La tension aux bornes de la résistance chauffante est mesurée par le module de détection synchrone qui en donne la valeur efficace (voir Figure II 18). L'expérience a été réalisée dans les conditions expérimentales habituelles et le comportement du signal en fonction du temps est fourni sur la Figure II 19.

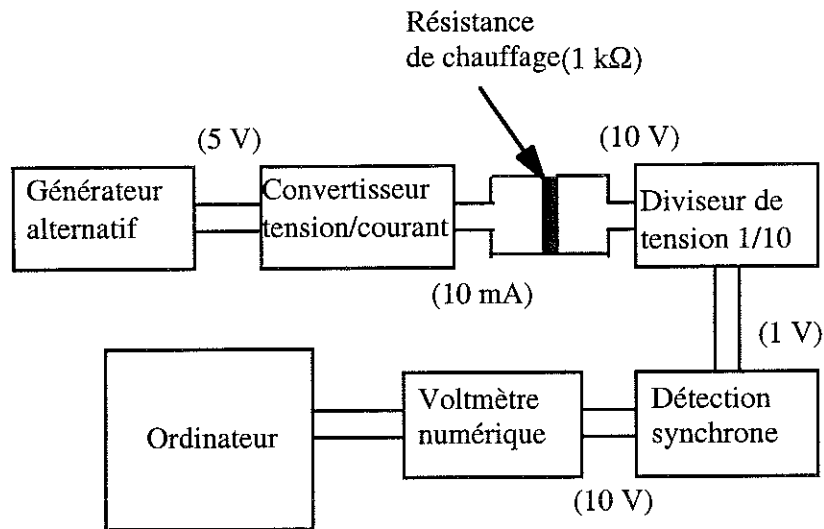


Figure II 18

Mesure de bruit du convertisseur tension/courant.

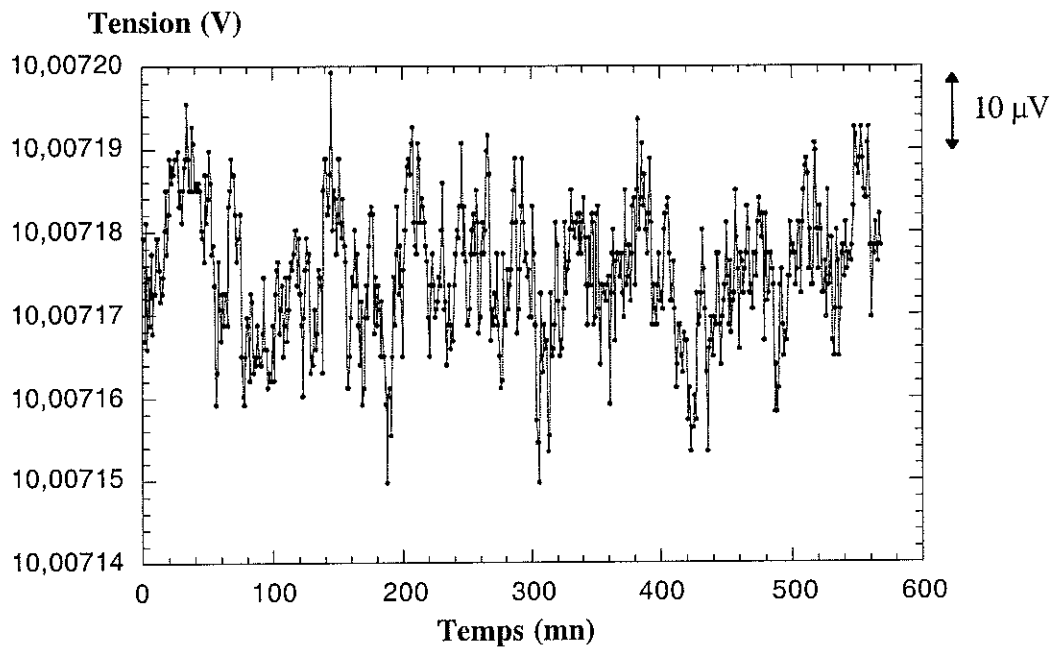


Figure II 19

Tension alternative aux bornes de la résistance chauffante alimentée par la source de courant alternatif, mesurée en fonction du temps par la détection synchrone.

Le signal à l'entrée de la détection synchrone est de 1 V car nous faisons débiter un courant de valeur efficace 10 mA dans la résistance de chauffage de valeur 1 $k\Omega$, cette tension étant ensuite divisée par 10 au travers d'un diviseur de tension approprié. La variation relative du signal au cours du temps (valeur pic-à-pic) est du même ordre de grandeur que celle de l'expérience précédente, c'est-à-dire de l'ordre de 2 ppm. Cette dernière expérience nous permet de tirer la conclusion suivante : ni le convertisseur tension/courant, ni la résistance de chauffage ne sont des sources de bruit supplémentaires.

c) Chaîne de mesure entière

Cette expérience n'est autre qu'une mesure de capacité calorifique à température constante d'un échantillon d'eau déionisée (comme le montre le schéma de la Figure II 5 page 84 du paragraphe *Instrumentation*). La source de courant alternatif alimente la résistance de chauffage. La température de l'échantillon oscille alors à une fréquence deux fois plus élevée que celle du courant, et cette oscillation provoque une oscillation de tension aux bornes du thermomètre. Le thermomètre est alimenté en courant continu et la tension alternative à ses bornes passe au travers de la chaîne de mesure du thermomètre. Le signal a été enregistré dans les mêmes conditions que précédemment à un détail près : la fréquence du générateur de tension sinusoïdale était de 1,5 Hz et la fréquence du système de détection du détecteur synchrone était de 3 Hz. Dans cette mesure de bruit, la température de l'échantillon doit être maintenue parfaitement constante, puisque le signal mesuré dépend directement de la température. L'enregistrement du signal en fonction du temps est donné sur la Figure II 20.

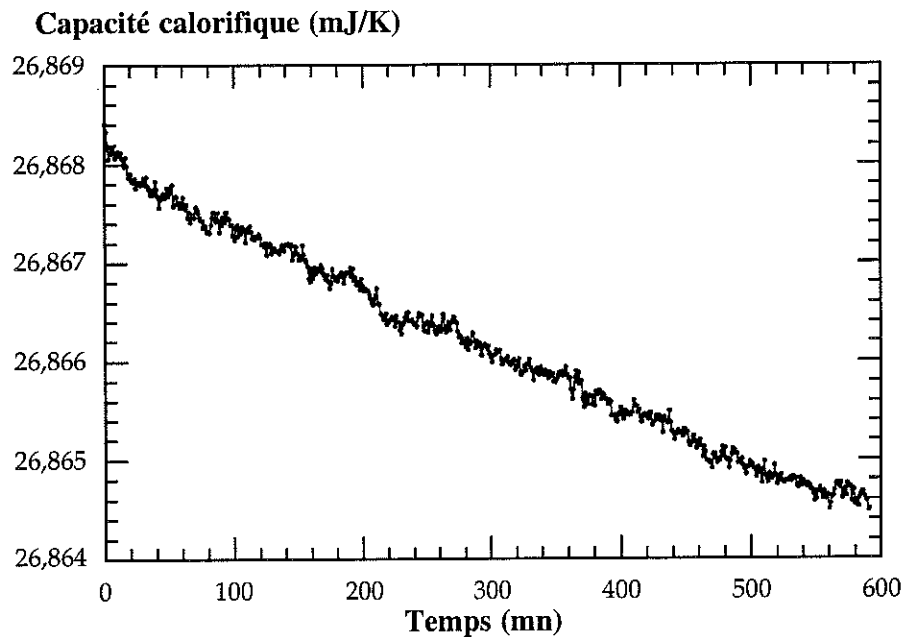


Figure II 20

Capacité calorifique d'un échantillon d'eau déionisée à température constante mesurée en fonction du temps (présence d'une légère fuite de liquide).

La capacité calorifique n'est pas tout à fait constante en raison d'une légère fuite de liquide au travers du joint en Teflon pour la cellule utilisée. La perte de liquide est de 0,03 % en 24 heures, ce qui est négligeable pendant le temps d'une mesure. Pour une mesure qui dure environ 3 heures, la perte de liquide est de environ 0,004 %, ce qui fait varier légèrement la pente de la courbe obtenue (de $4 \cdot 10^{-5}$), mais sans introduire de variation rapide et non linéaire dans la courbe de capacité calorifique. Un zoom de la courbe nous permet de mettre en évidence le bruit sur la mesure de la capacité calorifique (voir Figure II 21).

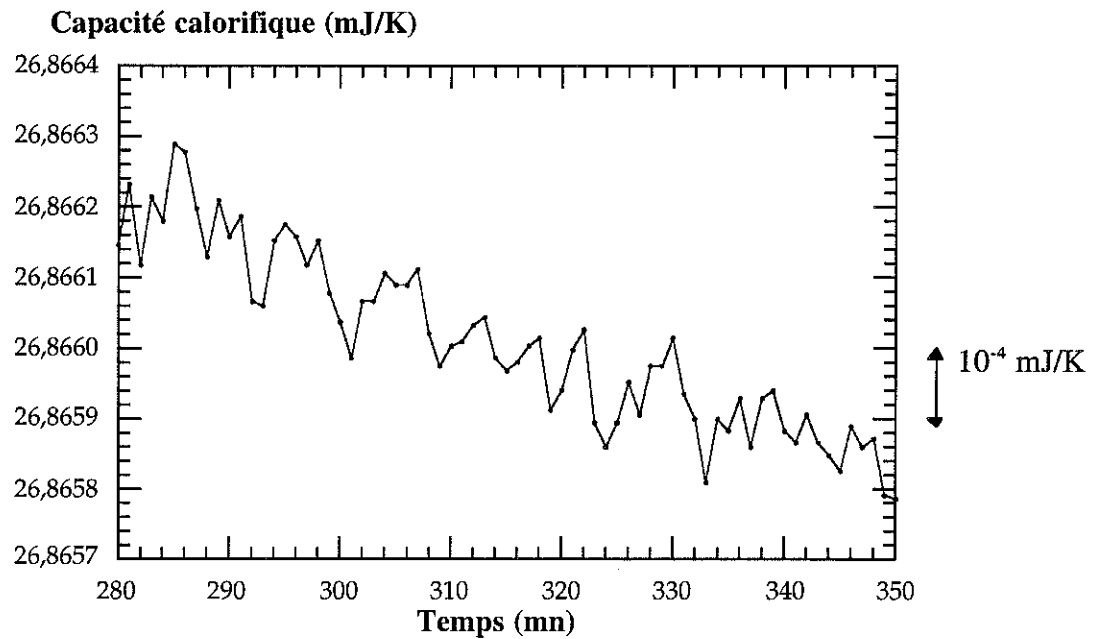


Figure II 21

Capacité calorifique d'un échantillon d'eau déionisée à température constante mesurée en fonction du temps (présence d'une légère fuite de liquide).

Le bruit pic-à-pic est environ $10^{-4} \text{ mJ.K}^{-1}$, la résolution est environ $\frac{1}{268660}$ soit $4 \cdot 10^{-6}$, c'est-à-dire $\pm 2 \cdot 10^{-6}$. A ce stade on remarque que le bruit sur la capacité calorifique est environ le double de celui de la chaîne de mesure du chauffage, ce qui tendrait à prouver que le bruit provient essentiellement du générateur de tension alternative, car comme la mesure est une mesure thermique ($C \propto I_{ac}^2$), on trouve : $\frac{\Delta C}{C} = 2 \frac{\Delta I}{I}$.

C'est une façon de séparer la contribution au bruit du générateur de tension sinusoïdale et du système de détection.

La température continue a été enregistrée en fonction du temps au cours de cette expérience (voir Figure II 22).

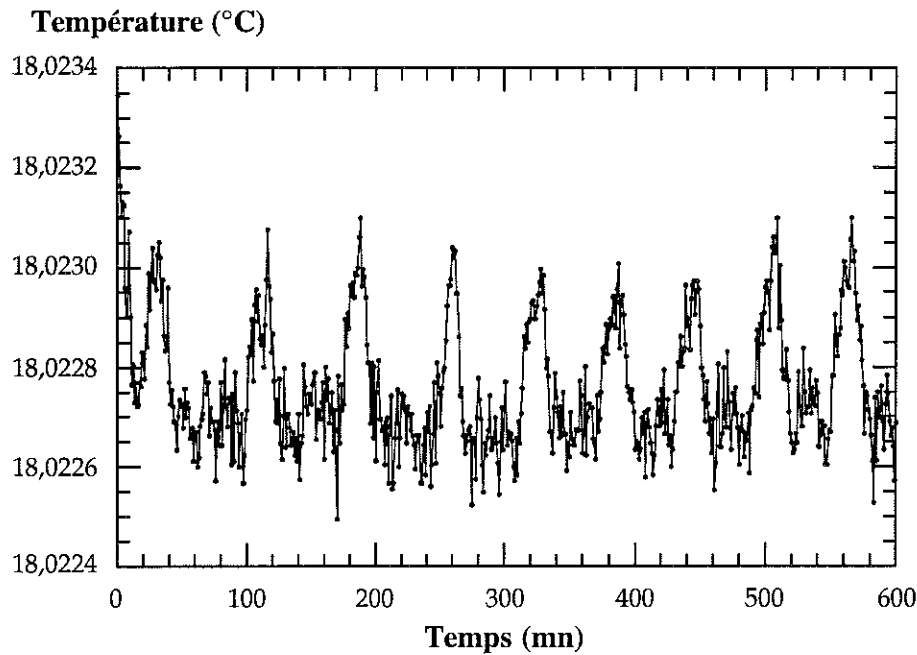


Figure II 22

Température de l'échantillon en fonction du temps régulée vers 18 °C.

La température est régulée à $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ °C près. On voit sur cette figure que la régulation pourrait être améliorée (suppression des oscillations visibles sur la figure) en calculant des coefficients mieux adaptés qui seraient introduits dans le programme de PID Labview, pour finalement arriver à réguler la température à $\pm 10^{-4}$ °C (à température ambiante).

Dans l'expérience que nous venons de décrire, la mesure de la température moyenne de l'échantillon évalue les performances de notre système de régulation PID. Ceci est l'objet du prochain paragraphe.

II.4.4 Le bruit en température

Pour un échantillon de liquide donné et ses addenda, la variation en fonction de la température de sa capacité calorifique relative s'exprime par $\frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial T}$. Dans les nombreux échantillons que nous avons mesurés, cette variation a une signification physique réelle. Nous en estimons l'ordre de grandeur en renormant la dérivée de la courbe obtenue par la valeur absolue de la capacité calorifique de l'échantillon. Cette valeur, que nous avons trouvée de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$ (°C)⁻¹ pour tous les échantillons testés, nous fixe le bruit maximum acceptable sur la

mesure de la température pour ne pas limiter la résolution. En effet, si on veut une résolution sur la mesure de la capacité calorifique égale à $\frac{\Delta C}{C} = \pm 2 \cdot 10^{-6}$ et si $\frac{1}{C} \frac{\Delta C}{\Delta T} \approx 5 \cdot 10^{-4} (\text{°C})^{-1}$, le bruit sur la mesure de la température moyenne de l'échantillon doit être plus petit que $8 \cdot 10^{-3} \text{°C}$.

Pour une mesure de capacité calorifique en statique (température constante), la température est maintenue constante par le système de régulation que nous avons déjà mentionné. La température est alors régulée à $0,4 \text{ m°C}$ près, ce qui ne limite pas la résolution de la mesure de la capacité calorifique. Insistons sur la performance du système de régulation puisqu'il permet une résolution en température, autour de la température ambiante, égale à environ $\frac{0,4 \cdot 10^{-3}}{300}$, c'est-à-dire de l'ordre de 10^{-6} .

Pour une mesure en dynamique (rampe de température), le même système de régulation nous définit des rampes de température à 5 m°C près, valeur qui est encore inférieure mais proche de la valeur limite.

II.4.5 Conclusion

Comme nous venons de le développer dans les paragraphes précédents, nous avons pris des précautions sévères dans le montage de la chaîne de mesure et utilisé des appareillages électroniques très performants. Les premières expériences montrent que nous obtenons une résolution supérieure de trois à quatre ordres de grandeur à celle des calorimètres commercialement disponibles que l'on rencontre dans les laboratoires de recherche. L'intérêt d'une résolution aussi élevée apparaîtra dans le dernier chapitre de ce mémoire, dans lequel nous présenterons un large éventail des performances de notre appareillage, et son aptitude à mettre en évidence des phénomènes nouveaux dans les échantillons étudiés, phénomènes souvent trop ténus pour être décelés par les méthodes calorimétriques classiques. Cependant, nous n'avons pas encore atteint la résolution maximale théorique donnée par la méthode calorimétrique utilisée, résolution qui pourrait être uniquement limitée par le bruit blanc du capteur thermique; la résolution actuellement obtenue par notre appareillage est encore limitée par certains maillons faibles de la chaîne de mesure comme le générateur de tension sinusoïdale et la détection synchrone. Nous pensons que l'utilisation de convertisseurs appropriés très performants nous permettra de gagner ultérieurement un ordre de grandeur supplémentaire dans la résolution des mesures de capacité calorifique, et que nous serons finalement limités uniquement par le bruit blanc de notre résistance thermométrique.

II.5 Déroulement d'une mesure

II.5.1 Introduction

Dans ce paragraphe nous décrivons les étapes essentielles du déroulement d'une mesure de capacité calorifique en fonction de la température pour un échantillon de liquide quelconque. Ce point nous semble important car la qualité des résultats obtenus en physique expérimentale et plus particulièrement dans le domaine des mesures thermiques, dépend souvent de la façon de réaliser la mesure. Au cours de ce paragraphe nous définirons la notion de plateau adiabatique dont nous avons beaucoup parlé dans le premier chapitre. En fin de paragraphe nous développerons les méthodes que nous avons utilisées pour traiter les données obtenues.

II.5.2 Remplissage de la cellule

Le joint de Teflon de 50 μm d'épaisseur est déposé sur une des demi-cellules. Il est ensuite parfaitement centré par rapport au thermomètre et au chauffage à l'aide d'une loupe binoculaire. Une goutte de liquide est déposée à l'intérieur du joint à l'aide d'une micro-seringue. Le volume de la goutte (10 μl à 20 μl) est supérieur au volume accepté lorsque la cellule est fermée (5 μl). Pendant la fermeture, l'excédent de liquide s'échappe hors du joint. Au cours de cette étape nous estimons que la quantité d'air emprisonné dans la cellule est négligeable. Le remplissage s'effectue en maintenant le vide du côté des plots pour offrir le plus grand volume possible au liquide.

II.5.3 Etalonnages

Afin de connaître la température moyenne de l'échantillon, nous devons étalonner notre résistance thermométrique (deuxième étalonnage) par rapport à une résistance de platine de type PT₁₀₀₀ (Heraeus). Cependant, pour connaître cette température avec la plus grande précision possible, chaque résistance PT₁₀₀₀ utilisée est préalablement étalonnée (premier étalonnage) par rapport à la résistance de platine étalon (MINCO) dont nous avons déjà parlé. Nous décrivons brièvement ci-dessous les deux procédures d'étalonnage.

a) Premier étalonnage

La résistance de platine de type PT_{1000} est maintenue avec un contact thermique suffisant sur la résistance étalon, de façon à éviter un éventuel effet de surchauffe et donc une erreur sur la température mesurée. Les tensions aux bornes des résistances sont mesurées avec des voltmètres numériques qui compensent automatiquement les effets thermoélectriques parasites dans le montage. Lorsque ce premier étalonnage est réalisé, la résistance PT_{1000} est collée sur la demi-cellule qui supporte le thermomètre où elle est maintenue avec un contact thermique parfait.

b) Deuxième étalonnage

Lorsque la cellule est remplie et fermée, nous l'introduisons dans le calorimètre, puis nous soudons tous les fils d'alimentation des éléments de mesure. Le groupe de pompage établit rapidement un vide secondaire dans l'enceinte du calorimètre, permettant la régulation en température de la cellule à l'aide de la résistance PT_{1000} . L'étalonnage du thermomètre, et éventuellement du chauffage, peut commencer : la température de la cellule évolue jusqu'à une température de consigne où elle est maintenue constante, avec la résolution que l'on connaît, par le système de régulation du chauffage continu et du PID Labview. Les valeurs des résistances des éléments de mesure sont enregistrées en fonction de la température donnée par la résistance PT_{1000} . Un exemple de courbe d'étalonnage de la résistance thermométrique est présenté sur la Figure II 23.

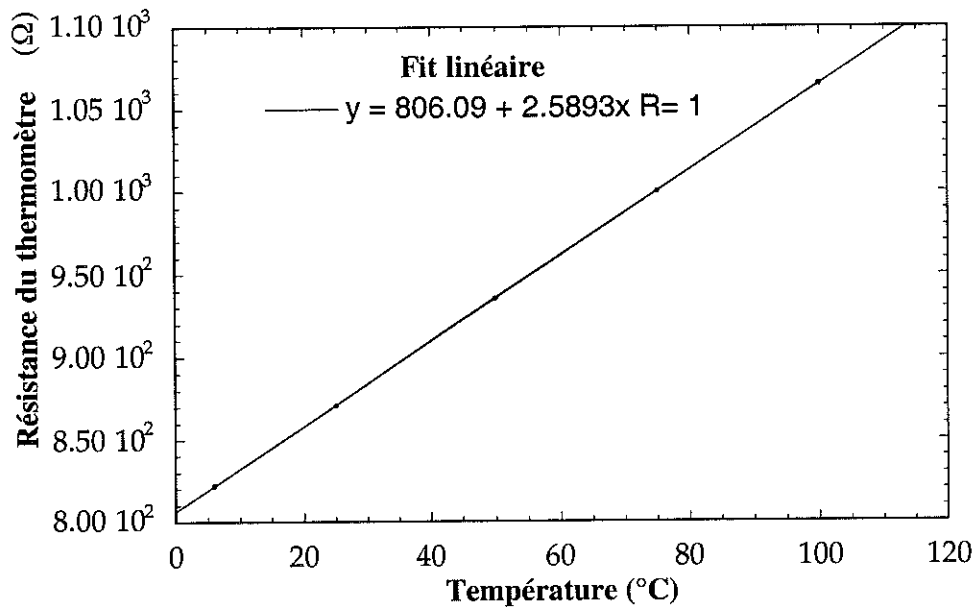


Figure II 23

Courbe d'étalonnage du thermomètre.

Les points expérimentaux obtenus lors de l'étalonnage passent par une droite car, comme nous l'avons déjà mentionné, nous ne tenons pas compte de la variation de la pente du thermomètre. L'équation de la droite obtenue donne la pente du thermomètre qui, dans ce cas, est environ $2,6 \text{ } \Omega(^{\circ}\text{C})^{-1}$. De cette droite nous pouvons, à titre indicatif, obtenir la valeur du coefficient de température de notre résistance thermométrique à 0°C :

$$\alpha(0) = \frac{1}{R(0)} \frac{\partial R}{\partial T} \approx 3,2 \cdot 10^{-3} (^{\circ}\text{C})^{-1}$$

Cette valeur, légèrement inférieure à la valeur de $3,9 \cdot 10^{-3} (^{\circ}\text{C})^{-1}$ du platine massif de grande pureté, nous donne une indication de la qualité des couches minces obtenues avec notre bâti de dépôt assisté par magnétron.

II.5.4 Plateau adiabatique

Dans le premier chapitre nous avons démontré que l'oscillation de température de l'échantillon a pour amplitude :

$$\delta T_{ac} = \frac{P_0}{\omega C} \left(1 + \frac{1}{(\omega \tau_1)^2} + (\omega \tau_2)^2 \right)^{-\frac{1}{2}}$$

Le terme indépendant de la fréquence, qui est très souvent négligeable, est volontairement oublié. Le terme entre parenthèses élevé à la puissance $-\frac{1}{2}$ est égal à 1 si les deux conditions imposées par la méthode de mesure sont respectées. Le respect de ces deux conditions dépend de la valeur de la fuite thermique réellement obtenue au travers des plots, ainsi que de la valeur de la diffusivité de l'échantillon et du temps de réponse des résistances de mesure. Ces deux conditions définissent la plage de fréquence de mesure possible. Pour déterminer la ou les fréquences de travail nous procédons donc comme suit : l'amplitude d'oscillation (δT_{ac}) de la température de l'échantillon est enregistrée, à température fixe, en fonction de la fréquence du courant alternatif. En pratique, nous traçons la courbe dont l'équation est représentée par l'égalité $\delta T_{ac} \cdot \omega = f(\omega)$. La plage de fréquence pour laquelle $f(\omega)$ est constante est la plage dans laquelle les deux conditions de la méthode alternative sont respectées, la valeur de la constante étant bien sûr $\frac{P_0}{C}$ pour ces fréquences particulières. Cette courbe est appelée courbe de plateau adiabatique. Elle détermine le comportement en fréquence de l'échantillon et de ses addenda, et par conséquent assure la validité de la mesure de la capacité calorifique. Cette expérience est à réaliser avant chaque mesure, pour chaque nouvel échantillon et chaque nouvelle cellule, car elle permet l'étalonnage de la cellule. Un exemple de plateau adiabatique est représenté sur la Figure II 24.

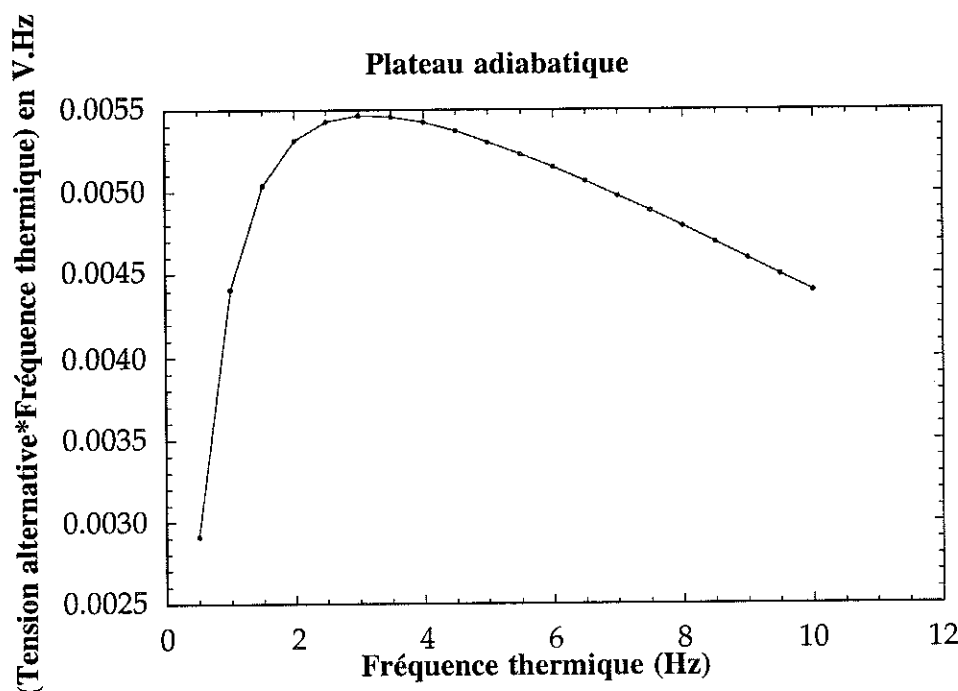


Figure II 24

Plateau adiabatique.

A basse fréquence une partie de la puissance oscillante s'échappe par la fuite thermique; le signal n'est pas mesuré dans des conditions adiabatiques. A haute fréquence, le signal s'affaiblit car la puissance oscillante a de plus en plus de mal à traverser le liquide. Pour cet exemple et dans le cas des liquides en général, la largeur du plateau est très faible car la fuite thermique est difficile à minimiser et la faible valeur de la diffusivité thermique de l'échantillon fixe la fréquence de coupure haute à quelques Hertz seulement. Dans le cas ci-dessus, la valeur de la fréquence thermique à laquelle nous effectuerons la mesure est de 3 Hz.

Lorsque l'on répète les expériences à différentes températures, les plateaux adiabatiques obtenus pour un échantillon donné ne changent pas de forme. En d'autres termes, la variation de la conductance thermique au travers des plots ainsi que la variation de la diffusivité thermique de l'échantillon en fonction de la température sont négligeables dans notre application. Par contre, l'amplitude des plateaux, qui est inversement proportionnelle à la capacité calorifique de l'échantillon, varie bien évidemment avec la température.

Dans la cellule de première génération, un élément de chauffage et un thermomètre étaient placés sur chaque face. Une expérience réalisée en prenant comme échantillon de l'eau déionisée, pour laquelle la puissance thermique est dissipée d'un côté et l'amplitude de

l'oscillation de température mesurée de l'autre, a montré que dans cette configuration le plateau adiabatique se situait autour de 26 Hz (voir Figure II 25 et Figure II 26).

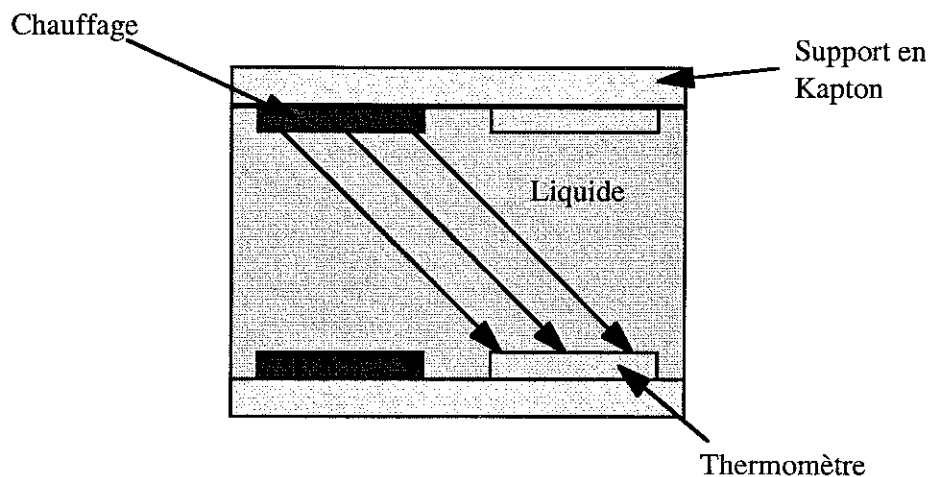


Figure II 25

Schéma de la cellule dans lequel le signal alternatif est mesuré en "configuration croisée". Les plots constitutifs de la fuite thermique ne sont pas représentés sur ce schéma.

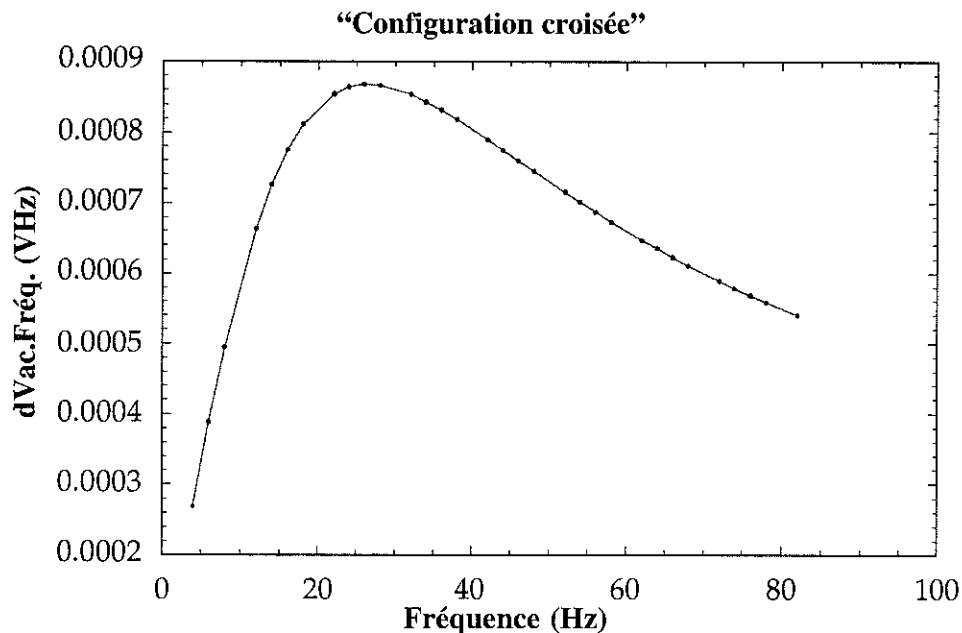


Figure II 26

Plateau adiabatique obtenu en "configuration croisée".

Cette fréquence est trop élevée car l'enregistrement de ce plateau a été effectué à l'air : la valeur de la conductance thermique de fuite devient trop grande en raison de la conduction de l'air entre les plots (voir paragraphe I.3.7, *Perte par conduction*). Cependant, même si la condition d'adiabaticité n'est pas complètement respectée, on peut aussi faire des mesures en "configuration même côté" lorsque le chauffage oscillant et le thermomètre sont situés sur la même demi-cellule (voir Figure II 27 et Figure II 28).

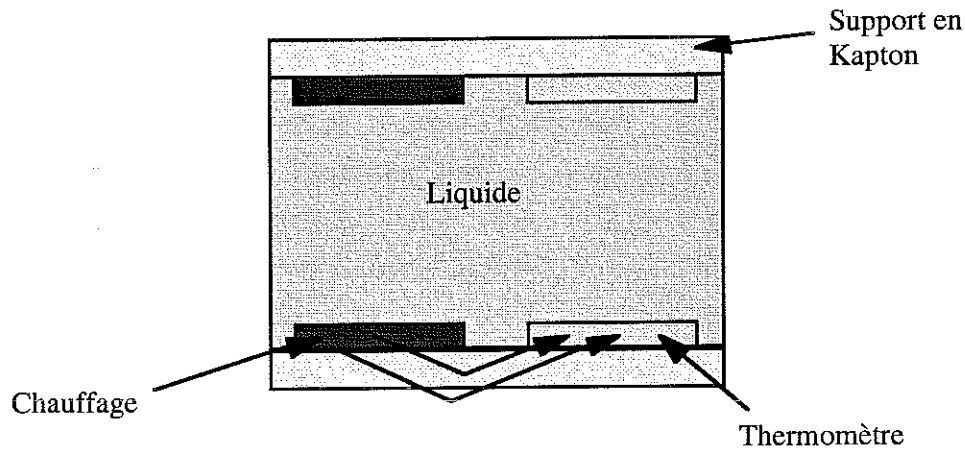


Figure II 27

Schéma de la cellule dans lequel le signal alternatif est mesuré en "configuration même côté".

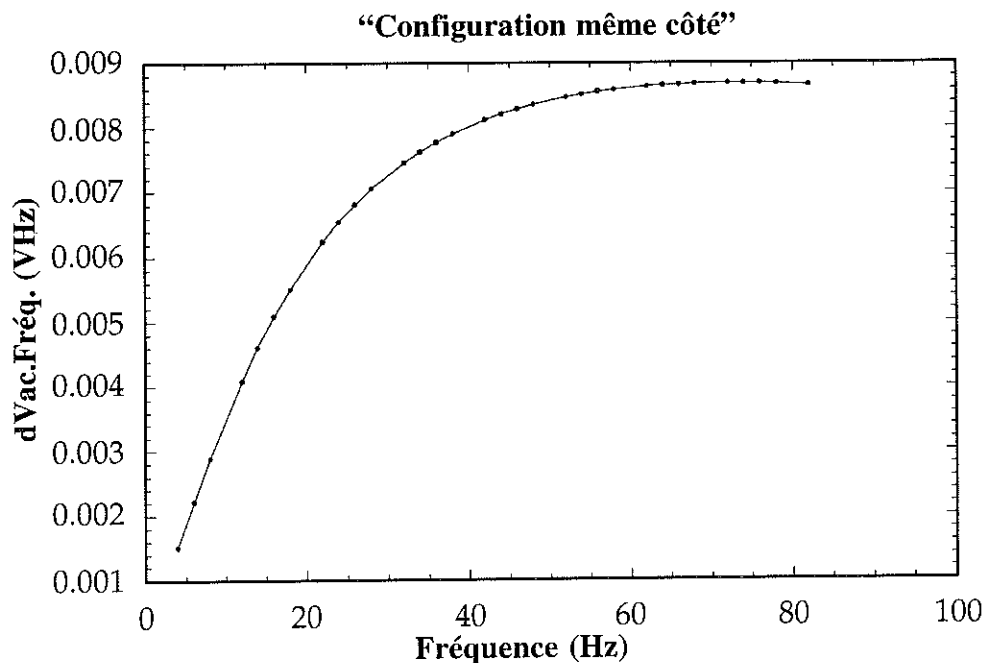


Figure II 28

Plateau adiabatique obtenu en "configuration même côté".

Le sommet du plateau se situe autour de 74 Hz et son amplitude est environ 10 fois plus grande que dans le cas précédent (capacité calorifique 10 fois plus faible) car le chauffage est, en raison de l'échange thermique, mieux couplé au support en Kapton qu'au liquide. En d'autres termes, dans cette configuration le chauffage et le thermomètre sont mieux couplés thermiquement lorsque la puissance thermique oscillante passe par le support plutôt que par le liquide. Dans cette configuration, à 74 Hz, la contribution du support en Kapton à la capacité calorifique mesurée est prépondérante.

En refaisant l'expérience, la puissance étant alors dissipée par l'intermédiaire des deux chauffages à la fois, nous nous apercevons que le plateau obtenu est la somme des deux plateaux précédents (voir Figure II 29). En résumé, on peut considérer que dans cette expérience le plateau adiabatique obtenu est dû à la somme des comportements fréquentiels d'un échantillon de liquide et de son porte-échantillon, pour deux configurations géométriques différentes du couple chauffage/thermomètre.

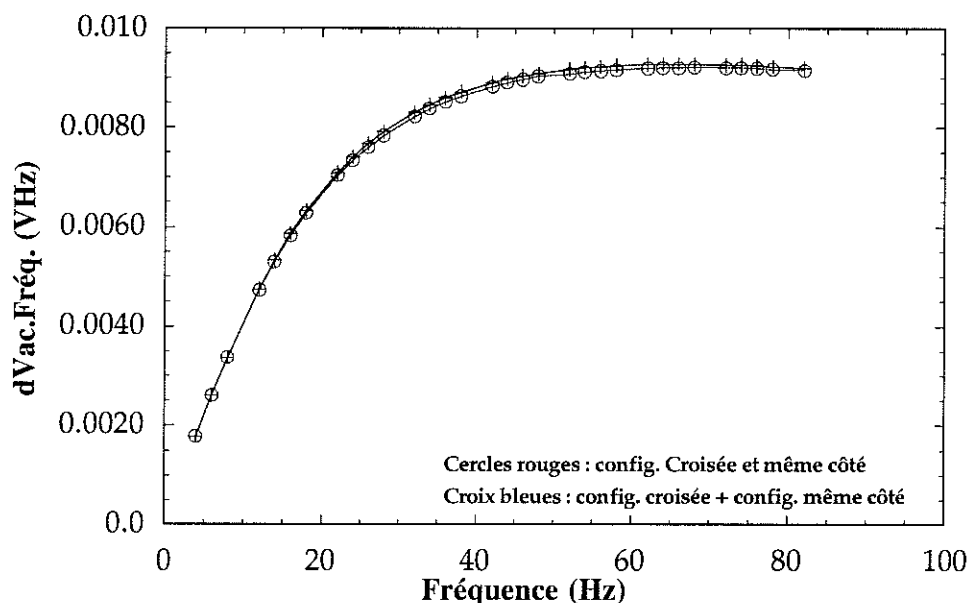


Figure II 29

Plateaux adiabatiques obtenus :

- 1) expérimentalement en chauffant avec les deux chauffages.
- 2) en sommant mathématiquement les plateaux obtenus dans la "configuration croisée" et la "configuration même côté".

En conclusion, même si au cours de ces différentes expériences les conditions thermiques, notamment l'adiabaticité, n'ont pas été tout à fait respectées, nous avons montré que le liquide oscille entièrement en température et participe donc à la capacité calorifique mesurée lorsque la fréquence de mesure est basse (de l'ordre de 3 Hz). Nous avons donc finalement opté pour une géométrie pour laquelle le liquide est situé entre les deux résistances de mesure (un thermomètre sur une demi-cellule et un chauffage sur l'autre), géométrie pour laquelle l'oscillation de température détectée par le thermomètre a forcément traversé le liquide et donc est bien représentative de sa capacité calorifique.

II.5.5 La mesure

Le plateau adiabatique détermine la fréquence permettant d'effectuer une mesure correcte. Cette fréquence est alors fixée une fois pour toutes par le générateur de tension sinusoïdale. La gamme de température à parcourir est en général choisie, pour chaque échantillon, avec une température de départ légèrement supérieure à celle du point de solidification, et une température finale légèrement inférieure à celle du point d'ébullition. Cette opération s'effectue en jouant sur la température de la source froide et sur la régulation PID. Il reste cependant à déterminer la vitesse de la rampe en température et la durée de la mesure, deux variables qui ne sont pas laissées entièrement au libre arbitre de l'expérimentateur.

a) Vitesse de la rampe de température

L'amplitude de l'oscillation de température de l'échantillon est non seulement déterminée par la capacité calorifique de l'échantillon, mais aussi par la valeur du courant du chauffage alternatif et donc de la puissance oscillante dissipée dans le liquide. Par exemple, si l'on diminue d'un facteur deux le courant du chauffage, l'amplitude de l'oscillation de température devient quatre fois plus faible. Nous pouvons donc, connaissant l'ordre de grandeur de la capacité calorifique de l'échantillon, contrôler la valeur de cette amplitude par l'intermédiaire du courant de chauffe. La valeur de cette amplitude détermine la résolution en température de la mesure. Elle détermine par conséquent la vitesse de la rampe en température. En effet, pour une température fixée de l'échantillon, sa capacité calorifique mesurée par la méthode alternative est une moyenne sur un intervalle de température centré sur la température de l'échantillon et d'amplitude égale à l'amplitude totale de l'oscillation de température (voir Figure II 30). La température de l'échantillon, référencée par la masse de cuivre de la cellule et maintenue constante par le système de régulation, est souvent appelée température continue de l'échantillon, par opposition à la composante oscillante. Nous choisissons donc une vitesse pour

la rampe de température telle qu'entre deux points d'enregistrement, la température continue ait varié d'une valeur égale à l'amplitude totale de l'oscillation de la température. Si la vitesse est plus élevée, la résolution en température est diminuée et si la vitesse est plus lente la courbe obtenue ne représente pas réellement la capacité calorifique de l'échantillon. Expérimentalement la procédure est la suivante : la température de départ étant réglée, nous mesurons la tension alternative et calculons l'ordre de grandeur de l'amplitude de l'oscillation de température, grâce à la formule :

$$\delta T_{ac} = 2 \frac{\delta V_{ac} \cdot \sqrt{2}}{I \frac{\partial R}{\partial T} G}$$

δV_{ac} est la tension mesurée par le voltmètre numérique en sortie de détection synchrone, qu'il faut multiplier par $\sqrt{2}$ car la détection synchrone donne la valeur RMS du signal sinusoïdal; I est le courant d'alimentation du thermomètre; $\frac{\partial R}{\partial T}$ est la pente du thermomètre; G est le gain de

la chaîne de détection. Le facteur 2 donne l'amplitude totale de l'oscillation de température.

Donnons un exemple : supposons que l'amplitude totale d'oscillation mesurée soit d'environ 100 m°C. Si le temps de moyennage de chaque point de mesure est par exemple de 1 mn, alors la vitesse de la rampe sera choisie de 100 m°C (mn)⁻¹.

Cette vitesse ainsi que la température finale sont des paramètres précisés au logiciel qui gère automatiquement la rampe et enregistre les données au cours de la mesure.

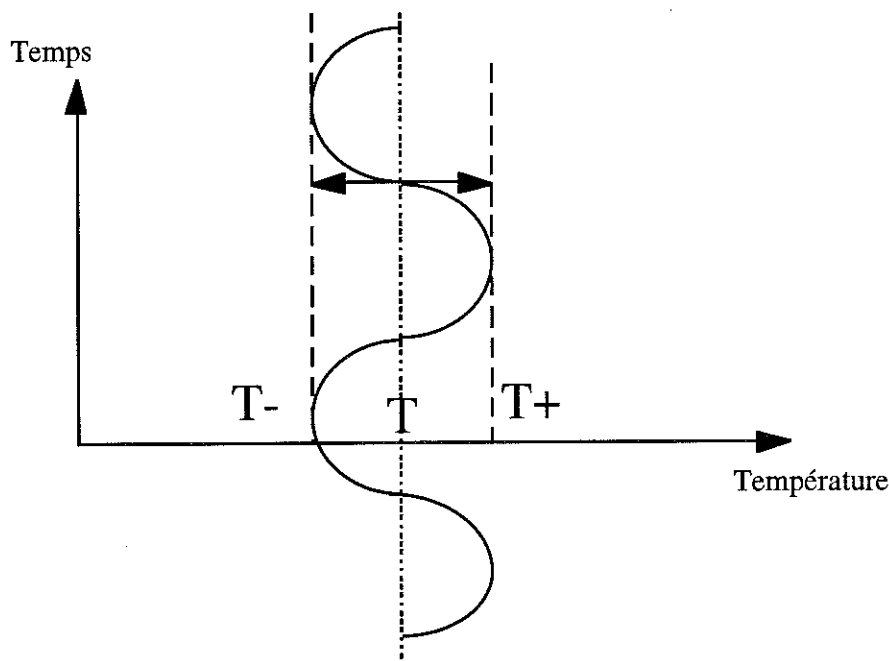


Figure II 30

La capacité calorifique de l'échantillon à la température T est une moyenne sur l'intervalle de température $\Delta T = T_+ - T_-$. La capacité calorifique est considérée comme linéaire sur cet intervalle.

b) Temps de moyennage

Le temps de moyennage de chaque point expérimental est déterminé par trois facteurs distincts mais interdépendants :

◊ La résolution que l'expérimentateur veut atteindre. Par exemple, en supposant que la chaîne de mesure fournisse une valeur de la capacité calorifique toutes les secondes, en moyennant sur une minute la résolution est multipliée par $\sqrt{60}$ [7].

◊ Le temps au bout duquel les dérives de température du milieu ambiant ne deviennent plus négligeables. Il faut que le temps de moyennage soit plus petit que ce temps caractéristique, sous peine de diminuer la résolution.

◊ Le temps nécessaire pour réaliser une expérience. Par exemple, supposons que nous voulions mesurer la capacité calorifique d'un échantillon entre 0 °C et 100 °C avec une vitesse de montée de 100 m°C (mn)⁻¹. En moyennant chaque point sur une minute, la mesure donne 1000 points et s'effectue en 1000 minutes, soit environ 17 heures : c'est un temps d'expérience encore raisonnable mais qui peut cependant dans certains cas devenir rédhibitoire (évolution de l'échantillon dans le temps, ...). Si nous admettons toujours que les dérives de température sont très bien maîtrisées, et si nous voulons recommencer une mesure avec dix fois plus de résolution, il faut moyennner chaque point sur 100 minutes, ce qui amène la durée de la mesure à 100 000 minutes, soit environ 2 mois et 10 jours, ce qui ne paraît pas envisageable. Supposons malgré

tout que l'on décide de faire la mesure pendant ce temps très long et que les dérives de température soient négligeables pendant cette période : les relaxations mécaniques des composants de la chaîne de mesure et des résistances de mesure deviendraient pénalisantes et ne permettraient pas d'atteindre une résolution de quelques ppm.

II.5.6 Dépouillement

Ce paragraphe anticipe sur le dernier chapitre de ce mémoire dans lequel nous présenterons des mesures de capacité calorifique obtenues sur différents échantillons dans les conditions expérimentales que nous venons de décrire. L'objet principal de ce paragraphe est d'exposer la manière de traiter les données brutes obtenues. En effet, lorsque la résolution du calorimètre permet de détecter des variations dans la courbe $C(T)$ de l'ordre de quelques ppm de la capacité calorifique totale, il devient impossible de visualiser ces variations à partir de la courbe brute. Dans ce paragraphe nous détaillerons le type de traitement mathématique que nous avons réalisé sur les courbes obtenues pour mettre en évidence des phénomènes thermiques trop fins pour être observés directement.

a) La dérivée

L'équation de la courbe de capacité calorifique d'un échantillon en fonction de la température peut s'écrire :

$$C = C_0 + f(T)$$

où C_0 est la partie indépendante de la température et $f(T)$ la partie variable avec la température. Sur de petits intervalles de température on peut toujours linéariser au premier ordre et écrire :

$$C = C_0(1 + \alpha\Delta T) = C_0 + \frac{\partial C}{\partial T}\Delta T$$

$\alpha = \frac{1}{C_0} \frac{\partial C}{\partial T}$ est le coefficient de température de la capacité calorifique au voisinage de la température pour laquelle $C = C_0$. Suivant la valeur de ce coefficient, qui est la grandeur

physique intéressante pour notre propos (c'est une variation relative), le terme indépendant de la température a plus ou moins d'importance. Comme nous le verrons dans le chapitre III, ce coefficient est de l'ordre de $10^{-3} (^{\circ}\text{C})^{-1}$ pour de multiples mesures effectuées. Par conséquent, le terme constant est environ 1000 fois plus grand que le terme variable et masque ce qui intéresse le plus l'expérimentateur : les variations pures de la capacité calorifique de l'échantillon. Si nous dérivons la courbe expérimentale obtenue au cours d'une mesure ce terme constant disparaît. Il ne reste que les variations de la capacité calorifique de notre échantillon, ce qui permet de déterminer précisément les plages de température pour lesquelles se déroulent des phénomènes thermiques fins. Il sera alors aisé, par intégration de la courbe brute sur ces plages de température, de remonter aux grandeurs thermodynamiques comme l'entropie ou l'enthalpie du phénomène thermique considéré. Cependant, de la même façon que la dérivée fait ressortir les variations de la capacité calorifique en fonction de la température, elle fait ressortir le bruit, et la résolution en est légèrement diminuée.

Nous envisageons dans de futures expériences de mesurer directement la dérivée de la capacité calorifique d'un échantillon de liquide par rapport à sa température, et cela avec une résolution supérieure à celle obtenue sur la courbe dérivée de la courbe brute.

A ce stade, précisons que les méthodes dites différentielles qui mesurent directement la différence de capacité calorifique entre un échantillon et une référence (opposition thermique) ne peuvent pas, comme on pourrait le penser, s'affranchir du terme constant lié au coefficient de température propre à l'échantillon. La seule méthode qui le permette est celle de la dérivée d'un échantillon unique. Rappelons enfin que les méthodes différentielles, comme c'est le cas des calorimètres différentiels à balayage, ne possèdent pas la résolution nécessaire à l'observation de ces effets thermiques fins.

b) La dérivée seconde

On peut améliorer encore l'interprétation des résultats, en calculant mathématiquement la dérivée seconde de la courbe brute. Cet algorithme de dépouillement nous permet de différencier avec encore plus de précision les phénomènes thermiques étudiés. Ce point sera traité et illustré avec un exemple concret dans le troisième chapitre.

II.6 Validité de la méthode alternative

II.6.1 Introduction

Dans ce paragraphe, nous analysons certains aspects particuliers propres à la méthode de mesure de capacité calorifique par oscillation de la température et leurs influences possibles sur le résultat de la mesure.

II.6.2 Réversibilité et irréversibilité

Depuis quelques années, suite à certaines modifications expérimentales [8, 9, 10, 11], les appareils classiques de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) peuvent être légèrement modifiés dans leur principe d'utilisation : une oscillation de température à une fréquence déterminée est superposée à la rampe linéaire de température. Le résultat de la mesure est ensuite déconvolué grâce à un algorithme approprié. Ainsi les parties réversibles et irréversibles en température des phénomènes physiques étudiés sont séparées. Cependant, les résultats obtenus sont à prendre avec quelques précautions [12], en particulier en raison du fait que la diffusivité thermique des échantillons n'est pas prise en compte.

Dans la méthode de mesure que nous utilisons, l'échantillon effectue, pendant une période d'oscillation, une montée en température suivie d'une redescente en température, la capacité calorifique de l'échantillon étant mesurée pendant cette période (le signal est ensuite, comme nous l'avons déjà vu, moyenné sur une période de temps plus longue). La mesure de la capacité calorifique a donc un sens physique clair si le phénomène thermique étudié est réversible en température à la fréquence d'étude. En fait, dans nos mesures, l'échantillon suit en plus de l'oscillation de température, une rampe de température linéaire. Une partie des phénomènes irréversibles qui peuvent se produire est par conséquent prise en compte. Par exemple, le calorimètre peut détecter des réactions chimiques induites par la température entre différents réactifs. Pour confirmer l'action de la rampe en température sur la détection possible de phénomènes irréversibles, il faudrait, dans les mêmes conditions, comparer deux expériences : l'une avec une rampe de température et l'autre avec une montée par paliers. Dans ce dernier cas, la montée se ferait par sauts de la température continue de l'échantillon et la mesure de la capacité calorifique se ferait une fois l'équilibre thermique atteint. Cette nouvelle expérience fera l'objet d'un futur travail hors du cadre de cette thèse.

II.6.3 Capacité calorifique et fréquence

En calorimétrie, l'adiabaticité parfaite n'existe pas. La mesure se déroule de façon adiabatique si sa durée est négligeable devant le temps de relaxation thermique de l'échantillon vers le milieu ambiant. En d'autres termes, pour respecter la condition d'adiabaticité, il faudrait qu'il n'y ait aucune perte de chaleur au cours de la mesure. Avec la méthode des oscillations de température, le temps caractéristique pendant lequel est réalisé la mesure de capacité calorifique est la période de l'oscillation. Ce temps est à comparer au temps de relaxation thermique de l'échantillon vers le bain thermique. La question est alors : que se passe-t-il lorsque les phénomènes thermiques étudiés, dont l'action immédiate se retranscrit par une variation de la capacité calorifique de l'échantillon, se réalisent sur des périodes de temps plus ou moins longues en comparaison de la période de l'oscillation de température?

◇ Si le temps caractéristique du phénomène physique étudié est beaucoup plus court que la période d'oscillation, alors la mesure est le résultat d'une moyenne pendant la période d'oscillation de la température : la capacité calorifique mesurée est alors une grandeur physique sensée.

◇ Si au contraire le temps caractéristique du phénomène physique étudié est beaucoup plus lent que la période d'oscillation, alors la mesure est le résultat d'un échantillonnage : il se peut alors que la mesure de la capacité calorifique ne fasse pas apparaître le phénomène thermique sous-jacent.

◇ Si le temps caractéristique de la mesure et le temps caractéristique du phénomène thermique étudié sont du même ordre de grandeur, alors l'état est intermédiaire entre celui des deux exemples précédents.

Dans les deux derniers cas, la capacité calorifique mesurée dépend de la fréquence de l'oscillation de température. Il est alors possible, en faisant varier la fréquence de remonter, par le biais de la mesure de la capacité calorifique, à la cinétique ou au temps caractéristique des phénomènes physiques sous-jacents. On parle de spectroscopie thermique [13, 14]. De notre côté, nous avons aussi pu observer ce phénomène dont nous parlerons au dernier chapitre de ce mémoire.

II.6.4 Variation de la phase

L'oscillation de température est déphasée par rapport à l'oscillation du courant qui alimente la résistance de chauffage. Quand les conditions d'adiabaticité et d'homogénéité de la température sont respectées, la valeur de ce déphasage est proche de 90° (voir annexe 1). Dans les conditions de validité de la méthode, la phase ϕ obéit à:

$$\phi = \arctg(\omega\tau) = \arctg(\omega \frac{C}{K})$$

Une variation de la capacité calorifique de l'échantillon avec la température entraîne donc une variation de la phase. Lorsque nous enregistrons une courbe, la phase est réglée à une valeur nulle sur la détection synchrone pour le premier point de mesure. Puis, si elle n'est pas remise à zéro pour chaque point de mesure, cette phase varie légèrement au cours de l'expérience. Cependant, les variations du signal en quadrature associées à cette variation de phase sont beaucoup plus importantes (d'une décade au moins) que celles qui sont théoriquement prévues. De plus, le comportement du signal en quadrature reproduit les variations de la dérivée de la capacité calorifique en fonction de la température. Certains auteurs, qui ont aussi observé cet effet, suggèrent ([12, 15]) qu'il s'agit d'un effet physique sous-jacent, ou que cette variation de phase apparaît quand les conditions de la méthode alternative ne sont pas parfaitement respectées. Quoiqu'il en soit, la variation de la phase peut être un outil intéressant pour indiquer avec une grande sensibilité, comme dans le cas de la dérivée, les plages de température dans lesquelles se produisent les phénomènes thermiques. Notons cependant que le signal en quadrature, qui reste négligeable par rapport au signal en phase, ne modifie pas, à la précision à laquelle nous travaillons, la courbe de la capacité calorifique en fonction de la température.

II.6.5 Oscillation de la résistante chauffante

Dans le paragraphe *Thermométrie* de ce chapitre, nous avons calculé l'erreur commise sur la mesure de la capacité calorifique lorsque la résistance du chauffage variait avec la rampe de température. Nous nous proposons maintenant de calculer l'influence de l'oscillation de cette même résistance :

La résistance de chauffage peut au premier ordre obéir à l'équation :

$$R = R_0(1 + \alpha dT) = R_0 + \frac{\partial R}{\partial T} dT$$

Si l'échantillon a une température continue maintenue constante, alors $dT = \delta T_{ac} \cos(\omega t - \phi)$ comme pour le thermomètre et $\delta T_{ac} = \frac{P_0}{\omega C}$ est représentatif de la capacité calorifique de l'échantillon. Par conséquent la puissance réelle dissipée dans l'échantillon est :

$$P = RI_0^2 \cos^2\left(\frac{\omega}{2}t\right) = \frac{RI_0^2}{2}(1 + \cos(\omega t)) = \left(R_0 + \frac{\partial R}{\partial T} \delta T_{ac} \cos(\omega t - \phi)\right) I_0^2 \frac{(1 + \cos(\omega t))}{2}$$

$$P = \frac{R_0 I_0^2}{2} + \frac{R_0 I_0^2}{2} \cos(\omega t) + \frac{\partial R}{\partial T} \frac{I_0^2}{2} \delta T_{ac} \cos(\omega t - \phi) + \frac{\partial R}{\partial T} \frac{I_0^2}{2} \delta T_{ac} \cos(\omega t - \phi) \cos(\omega t)$$

$$P = P_0 + P_0 \cos(\omega t) + \frac{\partial R}{\partial T} \frac{I_0^2}{2} \delta T_{ac} \cos(\omega t - \phi) + \frac{\partial R}{\partial T} \frac{I_0^2}{2} \delta T_{ac} \cos(\omega t - \phi) \cos(\omega t)$$

$$P = P_0 + P_0 \cos(\omega t) + \frac{\partial R}{\partial T} \frac{I_0^2}{2} \delta T_{ac} \cos(\omega t - \phi) + \frac{\partial R}{\partial T} \frac{I_0^2}{2} \delta T_{ac} \frac{\cos(2\omega t - \phi)}{2} + \frac{\partial R}{\partial T} \frac{I_0^2}{2} \delta T_{ac} \frac{\cos \phi}{2}$$

Dans cette équation nous retrouvons le terme continu (P_0) et le terme oscillant ($P_0 \cos(\omega t)$) à la fréquence thermique. En plus, trois termes supplémentaires apparaissent, liés à l'oscillation de la résistance chauffante :

◇ Un terme continu qui s'ajoute au terme continu P_0 : $\frac{\partial R}{\partial T} \frac{I_0^2}{2} \delta T_{ac} \frac{\cos \phi}{2}$.

◇ Un terme qui oscille au double de la fréquence thermique, déphasé d'environ 90° , et qui est éliminé par la détection synchrone : $\frac{\partial R}{\partial T} \frac{I_0^2}{2} \delta T_{ac} \frac{\cos(2\omega t - \phi)}{2}$.

◇ Un terme qui vient se rajouter à notre terme oscillant à la fréquence thermique ω , mais qui est déphasé d'environ 90° par rapport au terme que l'on mesure : $\frac{\partial R}{\partial T} \frac{I_0^2}{2} \delta T_{ac} \cos(\omega t - \phi)$.

Intéressons nous à ce dernier terme pour calculer son éventuel impact sur la validité des résultats :

$$P_2 = P_{02} \cos(\omega t - \phi) = \frac{\partial R}{\partial T} \frac{I_0^2}{2} \delta T_{ac} \cos(\omega t - \phi) = \frac{\partial R}{\partial T} \frac{I_0^2}{2} \frac{P_0}{\omega C} \cos(\omega t - \phi)$$

Ce terme de puissance parasite produit donc en quadrature du signal principal, un terme oscillant à la même fréquence que notre oscillation de température, dont l'amplitude est :

$$(\delta T_{ac})_2 = \frac{P_{02}}{\omega C} = \frac{\frac{\partial R}{\partial T} \frac{I_0^2}{2} \frac{P_0}{\omega C}}{\omega C} = \frac{\partial R}{\partial T} \frac{I_0^2}{2} \frac{P_0}{(\omega C)^2} = R_0 \frac{\partial R}{\partial T} \frac{I_0^4}{4} \frac{1}{(\omega C)^2}$$

Or $R_0 \frac{\partial R}{\partial T} = \alpha R_0^2$ (α étant la sensibilité thermique de la résistance de chauffage) :

Donc

$$\boxed{(\delta T_{ac})_2 = \alpha \frac{P_0^2}{(\omega C)^2} = \alpha \delta T_{ac}^2}$$

Si l'on fait le rapport de cette amplitude parasite par rapport à l'amplitude principale on obtient :

$$\frac{(\delta T_{ac})_2}{\delta T_{ac}} = \alpha \delta T_{ac}$$

La valeur de la sensibilité thermique de la résistance chauffante que nous avons mesurée par étalonnage étant de $300 \text{ ppm}(\text{°C})^{-1}$, alors pour une amplitude de l'oscillation de température de 100 m°C , le rapport $\frac{(\delta T_{ac})_2}{\delta T_{ac}}$ est égal à 3.10^{-5} : le signal parasite en quadrature est très faible par rapport au signal en phase.

En raison de ce terme, nous commettons donc une erreur sur la capacité calorifique qui est $\varepsilon = \delta T_{ac} - \sqrt{(\delta T_{ac})^2 + ((\delta T_{ac})_2)^2} \approx \delta T_{ac} (1 - \sqrt{1 + 10^{-9}})$, soit une erreur relative :

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\delta T_{ac}} \approx 5.10^{-8}$$

Ce terme parasite, dû à la variation de la résistance de chauffage par rapport à la température, n'a donc aucune influence sur les résultats.

Bibliographie

-
- [1] : Le vide (les couches minces, les couches dures) et La pratique du vide et des dépôts de couches minces, A. Richardt, A-M. Durand, Edition IN FINE, PARIS
- [2] : G. Asch et collaborateurs, Les capteurs en instrumentation industrielle, 5^e édition, Dunod PARIS 1998
- [3] : Eléments des échanges thermiques, L. Weil
- [4] : P. Blondeau, Acquisition et mesure avec le maximum de résolution de l'amplitude d'un signal sinusoïdal très basse fréquence, Rapport de stage de fin d'étude ENSIEG option productique
- [5] : J-L Lacoume, CEPHAG/LIS (ENSIEG)
- [6] : F. Fominaya, T. Fournier, P. Gandit and J. Chaussy, Rev.Sci.Instrum., Nov 1997
- [7] : E. Belorizky, W. Gorecki, Introduction à la Mécanique Statistique, Presses Universitaires de Grenoble, 1992
- [8] : P.S. Gill, S. R. Sauerbrunn and M. Reading, Journal of Thermal Analysis, Vol. 40, 1993, 931-939
- [9] : M. Reading, A. Luget and R. Wilson, Thermochemica Acta, 238, 1994, 295-307
- [10] : B. Wunderlich, Y. Jin and A. Boller, Thermochemica Acta, 238, 1994, 277-293
- [11] : A. Boller, Y. Jin and B. Wunderlich, Journal of Thermal Analysis, Vol. 42, 1994, 307-330
- [12] : E. Gmelin, Thermochemica Acta, 3281 (1997) 1-27 (article de synthèse avec de nombreuses références)
- [13] : N. O. Birge, Physical Review B, Vol. 34, n° 3, 1986
- [14] : N. O. Birge, Rev. Sci. Instrum., 58 (8), August 1987
- [15] : I. Hatta and Y. Shiroishi, Physical Review B, vol. 16, n° 3, 1 August 1977.

III. Résultats et potentialités du calorimètre

III.1 Introduction

Le dispositif mis au point dans cette thèse permet d'étudier une large gamme d'échantillons, tant liquides que solides. En effet, au cours des nombreux essais réalisés, nous avons pu utiliser notre calorimètre, initialement prévu pour l'étude des liquides, pour mesurer la capacité calorifique d'échantillons solides (polymères, matières plastiques, métaux). Nous avons découvert qu'il suffisait dans ce cas de remplacer le film de liquide par un film solide de même épaisseur, fortement serré dans la cellule. Qui plus est, ce mode de fonctionnement sur des échantillons solides a permis de contrôler de façon rigoureuse le comportement de notre cellule. Dans ce chapitre, nous donnons et commentons quelques résultats préliminaires. Nous précisons, pour chaque échantillon, les conditions expérimentales, puis nous avançons une première réflexion sur le comportement thermique de l'échantillon. Compte tenu de la résolution de notre appareillage, nous avons été confrontés à des résultats qui demanderont des analyses plus poussées. Cependant, au cours de ce travail nous nous sommes délibérément attachés à mettre en évidence, plus que des analyses pour chaque échantillon, les potentialités du calorimètre, sa faculté à déceler des effets thermiques fins, sa capacité à découvrir des phénomènes physiques nouveaux, et par conséquent son utilité dans des domaines aussi variés et pourtant interdépendants que sont la physique, la chimie et la biologie.

Ce chapitre comporte deux parties : l'une d'elle est consacrée aux résultats obtenus sur quelques échantillons solides; l'autre est consacrée aux résultats obtenus pour des échantillons liquides et des échantillons dilués dans un liquide.

III.2 Les solides

III.2.1 Introduction

Comme nous l'avons déjà dit précédemment, il est possible avec ce calorimètre de mesurer la capacité calorifique d'une fine rondelle de 50 μm d'épaisseur d'un échantillon solide. Il suffit pour cela de maintenir l'échantillon fortement serré entre les deux demi-cellules de façon à ce que le contact thermique entre la cellule et l'échantillon soit suffisant pour permettre le passage du front de chaleur oscillant sans qu'il y ait de déphasage. La capacité calorifique de matériaux tels que les matières plastiques ou les polymères peut être mesurée car la diffusivité thermique de ces matériaux est du même ordre de grandeur que celle des liquides. La capacité calorifique des solides dont la diffusivité thermique est plus élevée, tels que les métaux, est mesurable de la même manière. Dans ce paragraphe nous présentons une mesure de capacité calorifique d'un échantillon d'or, qui nous a servi à déterminer l'origine d'un effet thermique parasite dans la cellule, puis nous proposons une mesure de la capacité calorifique d'un échantillon de Teflon. Le comportement fréquentiel de la capacité calorifique du Teflon est envisagé.

III.2.2 Capacité calorifique de l'or

La mesure de la capacité calorifique d'un échantillon d'or, qui a été effectuée après toutes les mesures obtenues sur les liquides, a été réalisée dans un but bien précis. Elle nous a permis de conclure sur l'origine d'un événement thermique parasite que l'on retrouvera dans toutes les mesures de ce chapitre, effet parasite que nous pouvons maintenant attribuer avec certitude au joint en Teflon utilisé pour l'étanchéité. L'expérience, très simple, a consisté à mesurer la capacité calorifique de l'or avec joint puis sans joint, cette dernière mesure étant bien sûr impossible à réaliser pour des échantillons liquides.

Le plateau adiabatique obtenu pour un échantillon d'or à température ambiante est donné sur la Figure III 1.

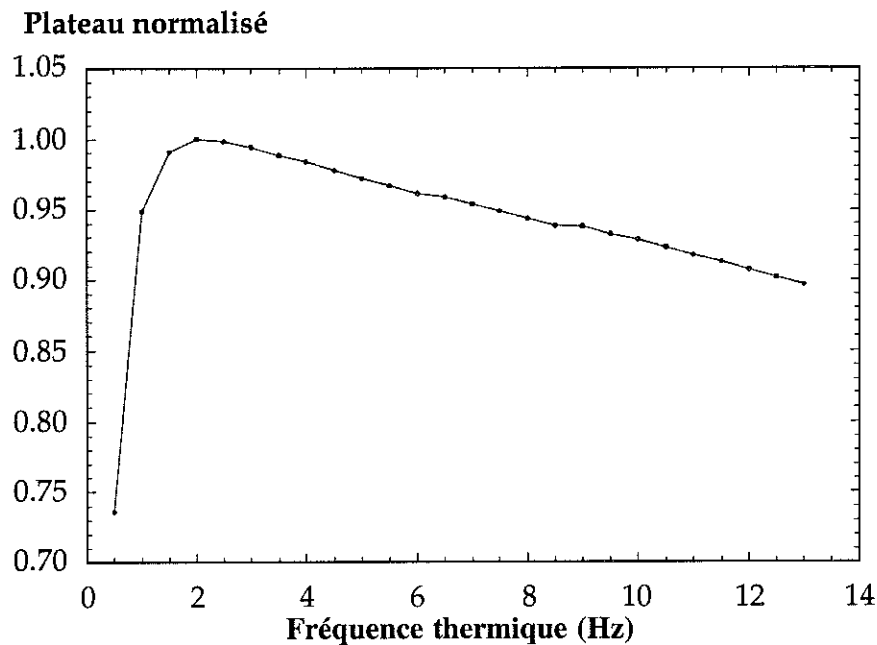


Figure III 1

Plateau adiabatique réalisé à température ambiante pour un échantillon d'or (joint présent).

La courbe de capacité calorifique en fonction de la température de l'échantillon d'or dans la cellule avec le joint de Teflon est donnée sur la Figure III 2.

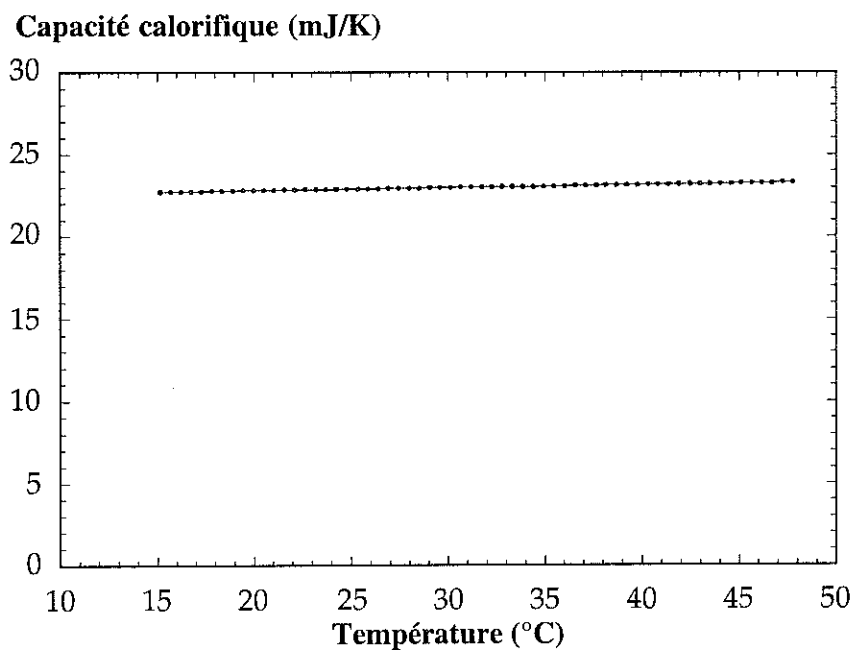


Figure III 2

Capacité calorifique en fonction de la température d'un échantillon d'or (joint présent).

Sur cette figure dont l'échelle est comprise entre 0 mJ.K^{-1} et 30 mJ.K^{-1} , la courbe apparaît comme une droite de pente légèrement positive. On focalise sur cette courbe entre 22,7 mJ.K^{-1} et 23,4 mJ.K^{-1} (voir Figure III 3).

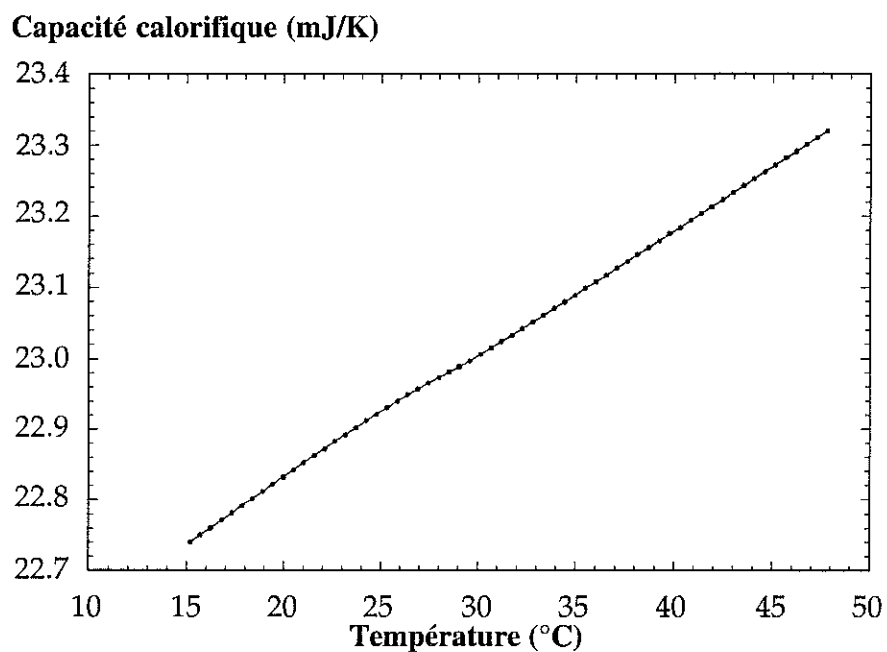
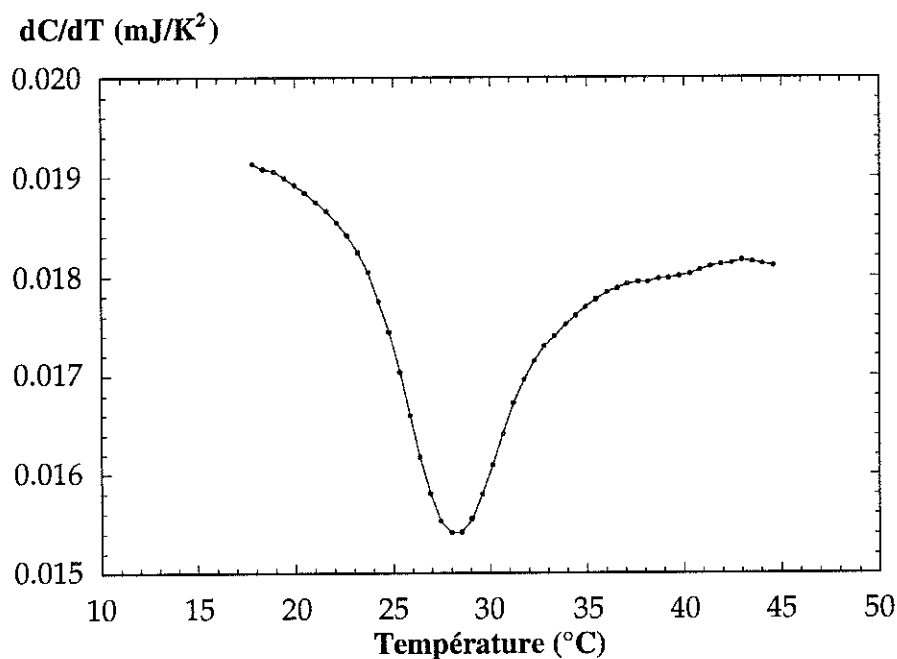


Figure III 3

Capacité calorifique en fonction de la température d'un échantillon d'or (joint présent).

La courbe présente un léger décrochement presque invisible sur cette figure. Pour observer plus finement cet effet, la dérivée de cette courbe est présentée sur la Figure III 4.

*Figure III 4*

Dérivée de la courbe de capacité calorifique en fonction de la température d'un échantillon d'or (joint présent).

La dérivée fait ressortir, comme nous l'avons expliqué au chapitre II, une variation de capacité calorifique en fonction de la température autour de 28 $^{\circ}\text{C}$ qui n'est pratiquement pas observable sur la courbe $C(T)$. Pour pouvoir effectuer une comparaison, la dérivée relative ⁽¹⁾ de la courbe $C(T)$ pour l'expérience avec la cellule sans le joint et la courbe précédente normalisée sont portées sur la même figure (voir Figure III 5).

⁽¹⁾ : La dérivée est normalisée en divisant par la valeur absolue de la capacité calorifique.

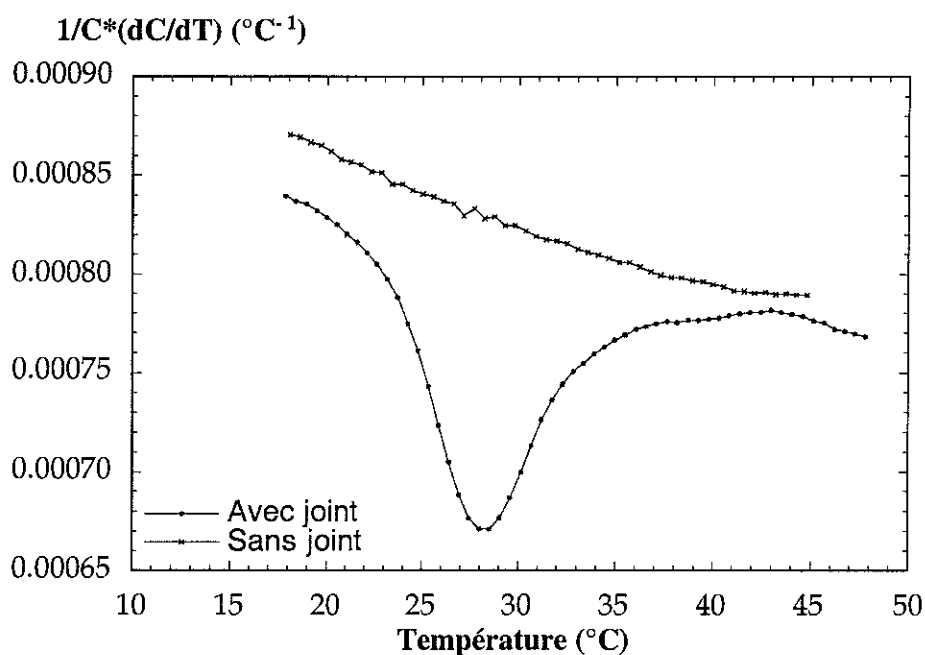


Figure III 5

Dérivées relatives des courbes de capacité calorifique en fonction de la température, pour le même échantillon d'or, dans les mêmes conditions expérimentales, avec la même cellule, avec et sans le joint de Teflon.

La conclusion est claire : le joint de Teflon produit un effet thermique parasite autour de 28 °C apparaissant sur les mesures que nous effectuons. Nous pensons néanmoins que cet effet n'est pas directement relié à la mesure de la capacité calorifique du joint, lequel est trop éloigné du thermomètre pour contribuer à la capacité calorifique mesurée. Nous pensons que des relaxations mécaniques (dilatation ou contraction) initiées par la température au voisinage de 28 °C sont à l'origine d'un léger changement du volume de l'échantillon dans le cas des liquides⁽²⁾ et dans le cas de l'or d'une influence sur l'échange thermique entre la cellule et l'échantillon. Quoiqu'il en soit, nous verrons dans la suite de ce chapitre que cet effet parasite n'a pas perturbé la plupart des études que nous avons réalisées. Il nous a par ailleurs permis de découvrir des effets intéressants sur le Teflon : en effet pour savoir si les relaxations mécaniques du joint étaient liées à des effets thermiques sur la chaleur spécifique du Teflon, nous avons été amenés à mesurer la capacité calorifique de ce matériau avec notre cellule de mesure.

⁽²⁾ : On se rappellera que l'épaisseur du joint détermine la hauteur de liquide dont on mesure la capacité calorifique.

III.2.3 Capacité calorifique du Teflon

L'échantillon de Teflon (Goodfellow, ref : PTFE film LS154274NL) est constitué d'une pastille de même diamètre que celui du thermomètre. Il a été découpé dans les mêmes plaques que celles qui nous ont servi à fabriquer les joints des cellules (50 μm d'épaisseur).

Le plateau adiabatique obtenu pour cet échantillon est représentée sur la Figure III 6.

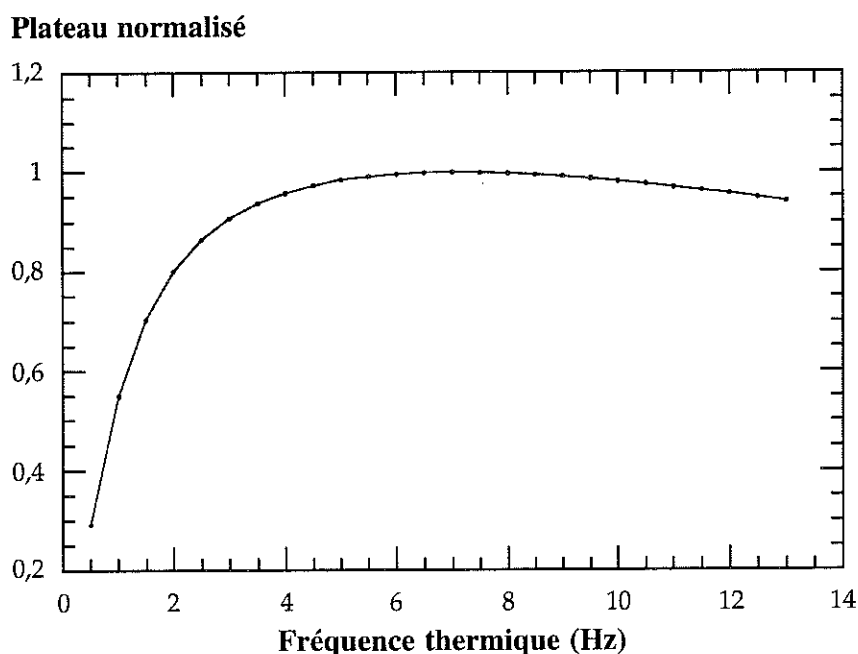


Figure III 6

Plateau adiabatique obtenu avec un échantillon de Teflon.

Le sommet du plateau se situe à une fréquence thermique de 7 Hz. La fréquence d'oscillation est donc fixée à cette valeur et la capacité calorifique de l'échantillon de Teflon est enregistrée en fonction de la température avec une rampe de vitesse 0,5 °C/mn, pour une gamme de température comprise entre 0 °C et 50 °C. Les courbes de montée et de redescente en température sont représentées sur la même figure (voir Figure III 7).

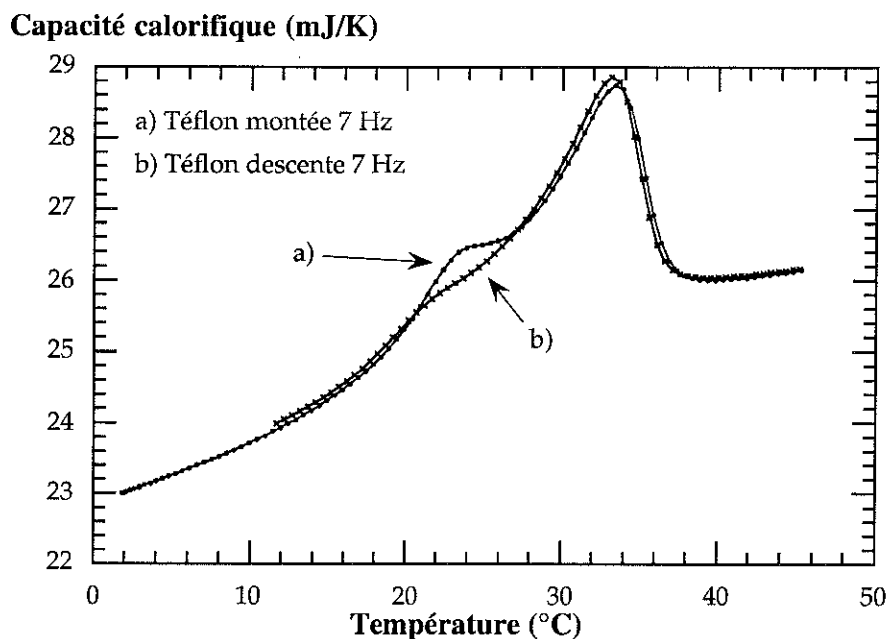


Figure III 7

Capacité calorifique d'un échantillon de Teflon au cours d'une montée en température (a) et d'une descente en température (b).

La capacité calorifique du Teflon a déjà été mesurée par calorimétrie alternative [1]. Les différentes transitions de phase dans le Teflon qui donnent des pics de capacité calorifique sont connues et l'effet d'hystérésis venant de la différence entre la montée et la descente en température a déjà été observé [1]. Dans leur article, Futatsugi et al. comparent des résultats différents obtenus sur le Teflon par la méthode alternative et par DSC et constatent des différences. Les dérivées des courbes précédentes mettent en évidence de manière plus apparente l'effet d'hystérésis déjà visible sur les courbes brutes (voir Figure III 8).

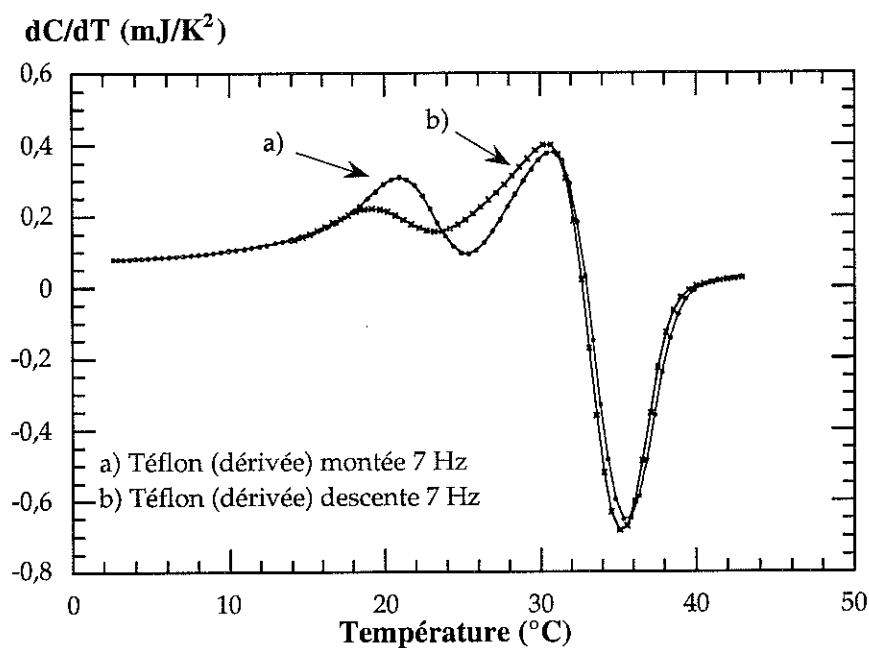


Figure III 8

Dérivée des courbes de capacité calorifique d'un échantillon de Teflon au cours d'une montée en température (a) suivie d'une descente en température (b).

De notre côté, nous avons effectué l'étude de la capacité calorifique du Teflon par la méthode alternative, en fonction de la fréquence d'oscillation de la température (voir Figure III 9). Il apparaît clairement sur les différentes courbes de la Figure III 9 que le comportement de la capacité calorifique en fonction de la température de l'échantillon de Teflon diffère suivant la fréquence d'étude.

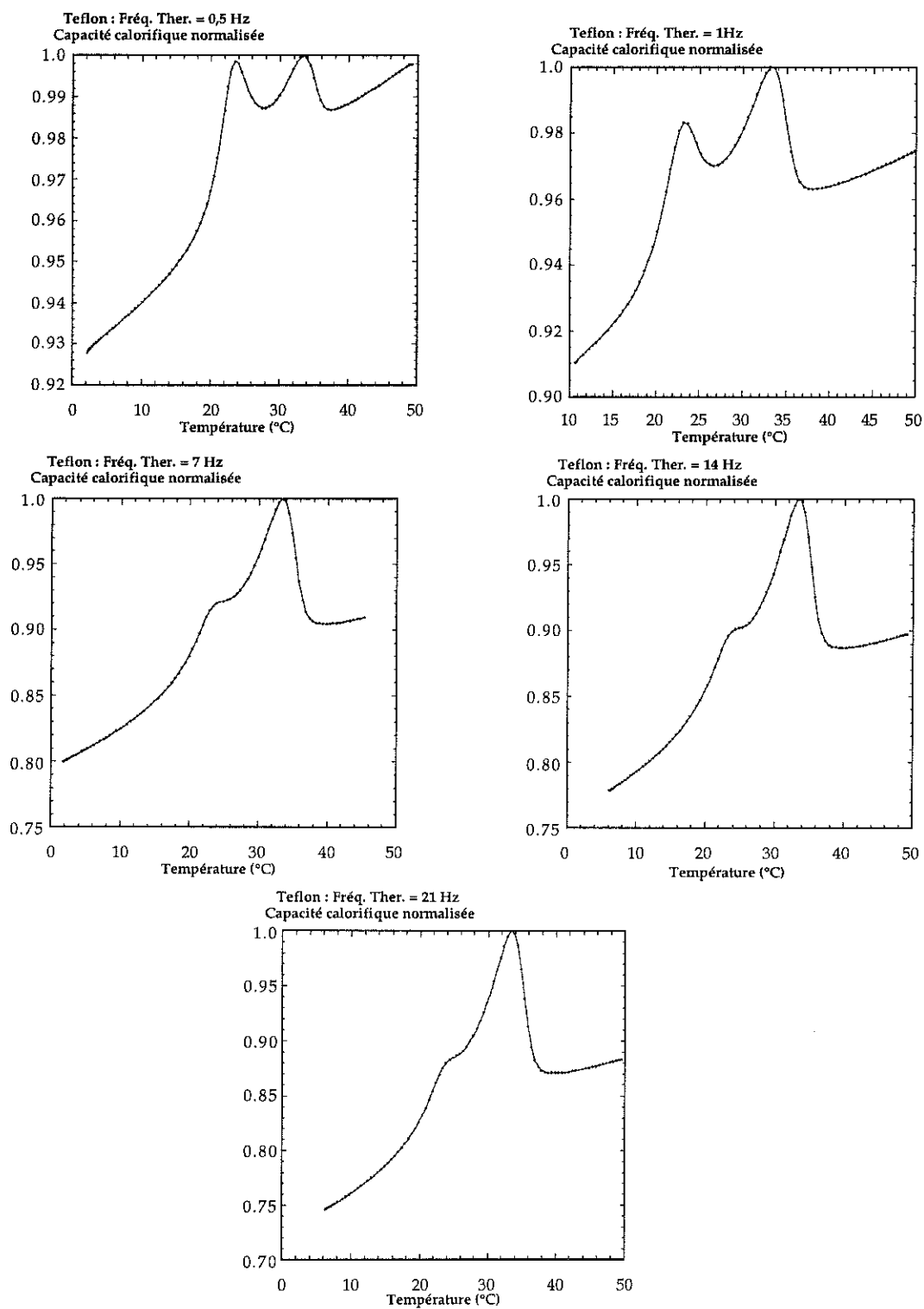


Figure III 9

Capacité calorifique d'un échantillon de Teflon au cours d'une montée en température à différentes fréquences d'oscillation.

Dans chaque diagramme les courbes sont normalisées, c'est-à-dire que la valeur des points expérimentaux obtenus est divisée, sans correction aucune, par le maximum de capacité calorifique, afin de pouvoir les comparer entre elles. En effet les mesures réalisées à des fréquences différentes de 7 Hz n'étant pas effectuées dans les conditions normales de mesure de la méthode alternative (fréquences trop basses ou trop hautes par rapport au sommet du plateau), les valeurs absolues de capacité calorifique mesurées sont alors très différentes pour chacune d'elles.

Les dérivées normalisées des cinq courbes précédentes sont toutes représentées sur la Figure III 10.

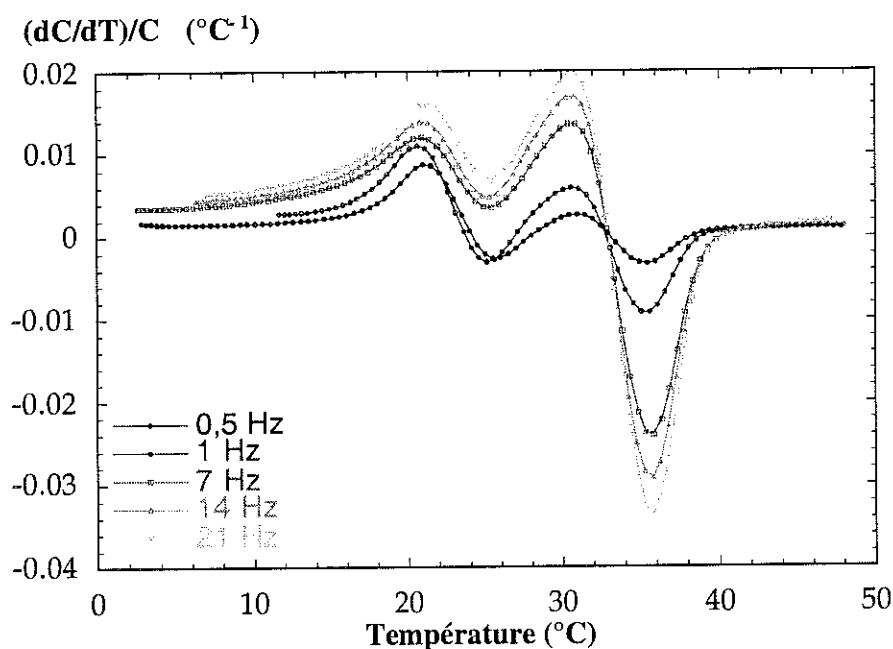


Figure III 10

Dérivées relatives des courbes de capacité calorifique d'un échantillon de Teflon au cours d'une montée en température à différentes fréquences d'oscillation.

Pour montrer la différence entre montée et descente, en plus de la différence liée à la fréquence, nous donnons sur la même figure les dérivées normalisées des courbes obtenues à la fréquence de 0,5 Hz et 7 Hz pour une montée et la redescente en température (voir Figure III 11).

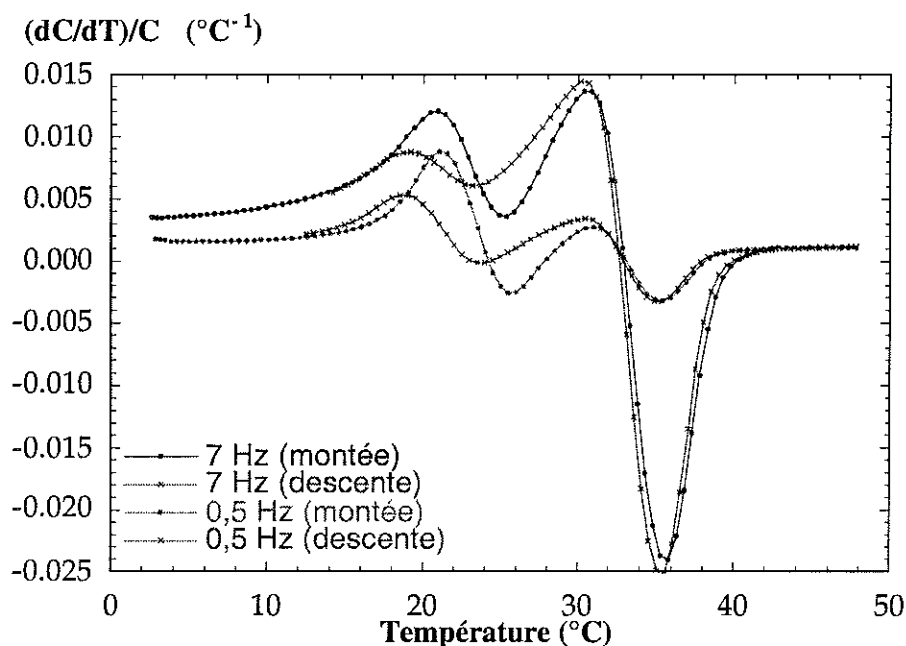


Figure III 11

Dérivées relatives des courbes de capacité calorifique d'un échantillon de Teflon au cours d'une montée et d'une descente en température aux fréquences de 0,5 Hz et 7 Hz.

L'objet de notre étude n'a pas été d'expliquer le comportement thermique des transitions de phases dans le Teflon mais simplement de montrer la qualité des informations qui peuvent être obtenues avec le calorimètre. Une recherche bibliographique plus poussée ainsi qu'une étude comparative avec d'autres techniques expérimentales comme la microscopie, la diffraction des rayons X, la diffusion de neutrons, la spectrométrie mécanique afin d'observer les relaxations mécaniques liées aux transitions de phase du Teflon, la spectroscopie d'absorption etc... restent à réaliser. Une collaboration avec des spécialistes de ce matériau est envisagée. Cependant, il est clair qu'à la vue des quelques courbes que nous venons de présenter et de l'analyse thermique proposée, il est possible, en faisant varier la fréquence de travail, de séparer les différents événements initiés par la température dans le Teflon. Il est possible, toujours en faisant varier la fréquence des oscillations de température, d'atteindre l'ordre de grandeur des cinétiques ou taux de transition entre les différentes phases du polymère. En effet, quand la période des oscillations de température est plus grande que le temps mis par le Teflon pour changer de phase, la transition correspondante est apparente (cela correspond dans notre expérience à une fréquence basse). Dans le cas où la fréquence de travail est plus grande que la fréquence de transition (période d'oscillation plus rapide que le temps mis par le Teflon pour transiter), la transition devient moins apparente sur la courbe de capacité calorifique enregistrée. En conclusion, il nous semble clair que l'analyse thermique fréquentielle par calorimétrie

alternative (spectroscopie thermique) est une méthode intéressante pour l'étude des transitions de phases (cinétique) dans des matériaux comme les matières plastiques ou les polymères et qu'il y a là tout un domaine d'étude à prospecter à l'aide de notre microcalorimètre.

III.3 Les liquides

III.3.1 Introduction

Alors qu'il existe une très abondante littérature sur l'étude des propriétés physiques des solides, les données sur l'état liquide sont beaucoup moins nombreuses. Il n'est pour s'en convaincre que de voir la documentation qu'apporte sur les solides chaque numéro de Phys. Rev. B (qui n'a pas d'équivalent pour les liquides sauf peut être actuellement Phys. Rev. E dont le champ d'investigation dépasse largement celui des liquides). On notera cependant que la richesse de la variété des composés moléculaires liquides offre un champ d'étude très intéressant. Les études sur les mélanges sont comparativement plus nombreuses que celles sur les liquides purs, ceci pour une meilleure compréhension des interactions entre liquides (rôle des solvants dans les réactions, modifications des propriétés physique des liquides, etc...) [2, 3, 4, 5]. Le petit nombre d'études sur les liquides provient sans doute d'une part de la difficulté de leur purification et du rôle des impuretés (e.g. la conductivité de l'eau pure) et d'autre part plus simplement de la séparation qui existe entre la communauté des chimistes et celle des physiciens. Cependant on doit noter ces dernières années un intérêt nouveau pour la physique de la matière molle qui, allant de pair avec l'apparition des simulations numériques et la progression de la rapidité des ordinateurs, devrait permettre des avancées dans la compréhension de l'état liquide.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons les courbes de la capacité calorifique en fonction de la température de certains liquides organiques purs, obtenues avec notre microcalorimètre. Dans la seconde partie nous proposons l'étude du comportement thermique de la capacité calorifique d'un échantillon biologique dilué dans une solution tampon composée majoritairement d'eau. Dans cette partie, le comportement de la capacité calorifique de l'eau est examiné.

III.3.2 Mesure de la capacité calorifique de liquides organiques (composés organiques purs)

a) Liquide de référence : le cyclohexane

i) Introduction

Nous étalonnons la cellule de mesure et vérifions le bon fonctionnement de la chaîne de mesure, en mesurant la capacité calorifique d'un liquide organique, le cyclohexane (C_6H_{12}) qui ne présente que peu d'interactions intermoléculaires et peut de ce fait servir de référence. La

chaleur spécifique du cyclohexane est actuellement connue pour être linéaire en fonction de la température, pour les résolutions des calorimètres utilisés [12]. Nous nous proposons donc, dans un premier temps, d'exposer les résultats obtenus sur ce liquide avec notre calorimètre.

ii) Mesure de la capacité calorifique du cyclohexane

Le plateau adiabatique obtenu avec le cyclohexane est donné sur la Figure III 12.

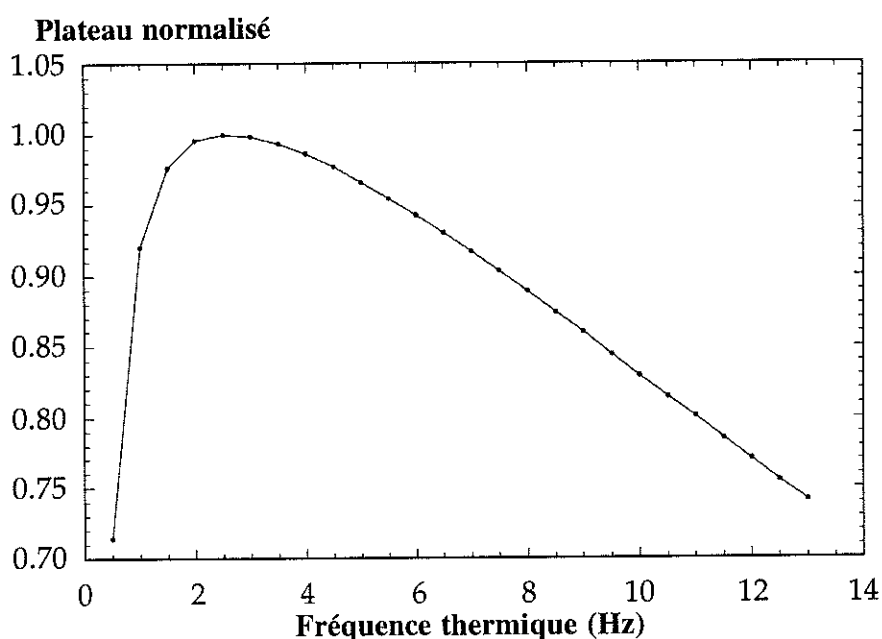


Figure III 12

Plateau adiabatique obtenu pour le cyclohexane. La fréquence de mesure choisie sera 3 Hz.

Si l'on compare ce plateau avec celui d'un échantillon d'eau déionisée obtenu avec la même cellule de mesure (voir Figure III 13), on voit que la courbe redescend plus rapidement vers les hautes fréquences car la diffusivité thermique du cyclohexane est légèrement inférieure à celle de l'eau.

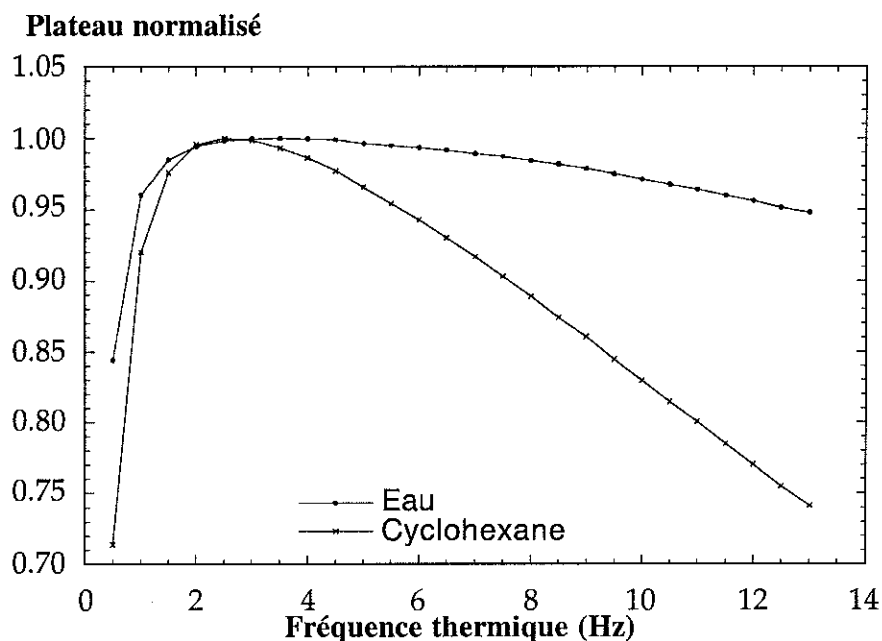


Figure III 13

Comparaison des plateaux adiabatiques obtenus avec la même cellule de mesure pour un échantillon d'eau déionisée et un échantillon de cyclohexane.

La courbe de capacité calorifique du cyclohexane en fonction de la température est donnée sur la Figure III 14. Les conditions expérimentales de mesure étaient les suivantes :

- ◇ Vitesse de la montée en température : $0,375\text{ }^{\circ}\text{C}(\text{mn})^{-1}$.
- ◇ Gamme de température : environ $[14\text{ }^{\circ}\text{C}; 62^{\circ}\text{C}]$.
- ◇ Courant alternatif : 7 mA.

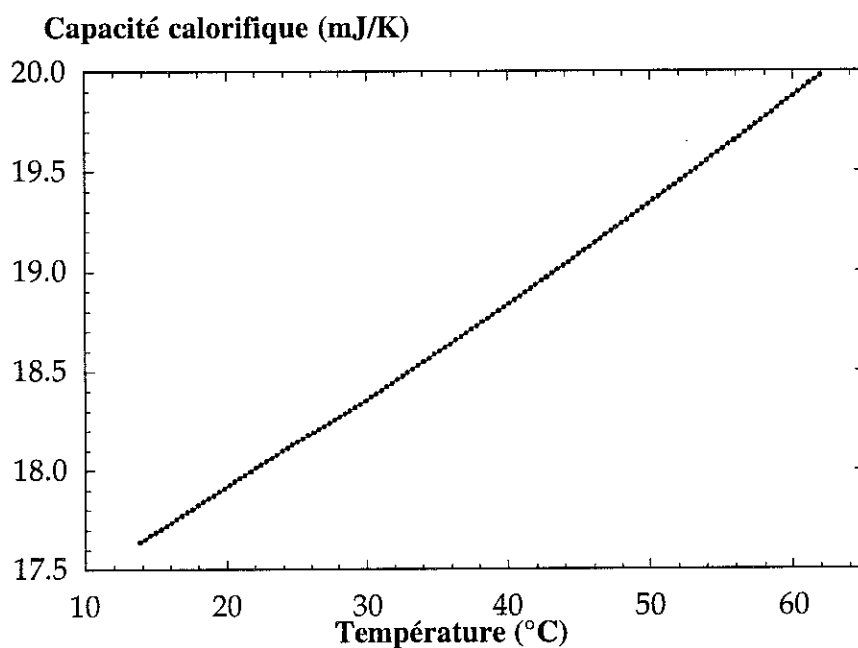


Figure III 14

Capacité calorifique du cyclohexane en fonction de la température.

La dérivée première de cette courbe ainsi que la dérivée seconde sont données sur la Figure III 15.

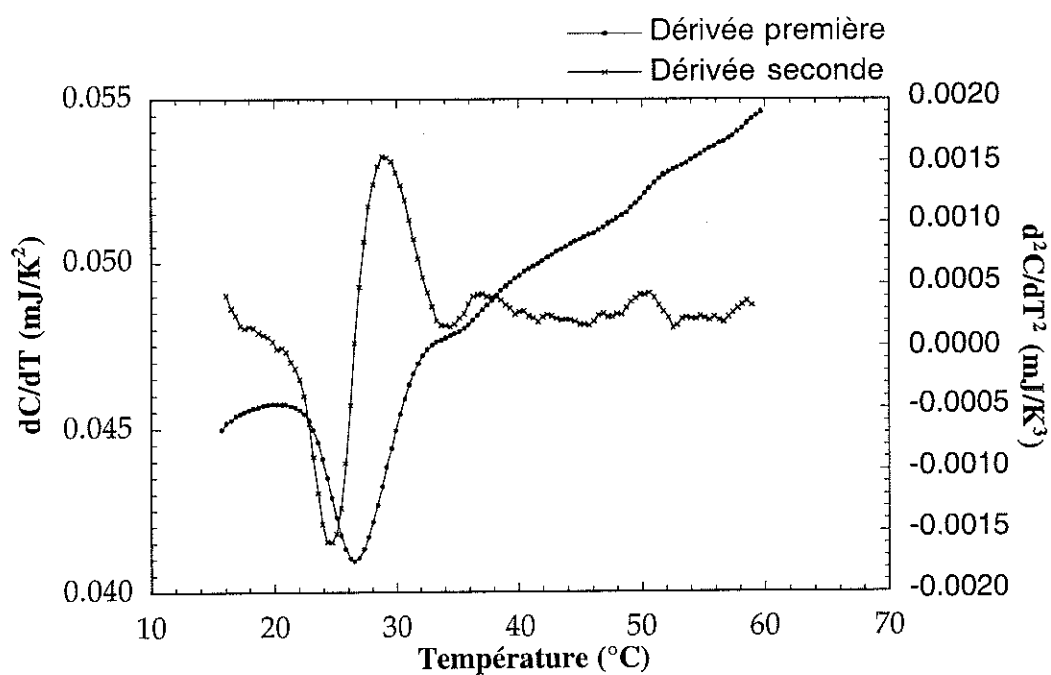


Figure III 15

Dérivée première et dérivée seconde de la courbe de la Figure III 14.

Nous retrouvons l'effet thermique parasite dû au joint autour de 28 °C. Mis à part cet effet (et éventuellement un léger effet à 50 °C visible sur la dérivée seconde), la dérivée a une pente positive, ce qui prouve que l'échantillon de cyclohexane (addenda compris) a une courbe de capacité calorifique en fonction de la température qui a une légère concavité.

En conclusion, nous pouvons dire que, mis à part la variation de capacité calorifique vers 28 °C due au joint, et éventuellement un effet très fin à 50 °C à confirmer, il n'y a pas d'événements marquants, ni de changements de pente importants dans la courbe obtenue.

b) La quinoline

i) Introduction

La quinoline est un liquide organique dont la molécule est un composé aromatique azoté. Sa formule est représentée sur la Figure III 16. Ce liquide peut s'obtenir par distillation des houilles et des pétroles, d'où l'intérêt de son étude pour l'industrie pétrolière [6,7]. Industriellement elle est aussi utilisée dans la fabrication des colorants. Enfin, nous ajoutons à titre anecdotique que des études récentes en entomologie ont montré que ce composé était naturellement synthétisé par certaines espèces d'insectes de la jungle amazonienne [8].

Les propriétés physiques de la quinoline dans son état liquide ont été abordées par plusieurs groupes avec différentes méthodes expérimentales : diffusion de la lumière, expériences de vitesse du son, RMN [9,10,11]. Il en est de même de sa viscosité, sa susceptibilité magnétique et sa chaleur spécifique [12]. Actuellement, d'autres mesures sont en cours : étude des temps de relaxation moléculaire de la quinoline liquide par RMN à différents champs magnétiques, étude de densité, étude par spectroscopie d'absorption optique, étude de la quinoline deutérée par diffusion de neutrons à l'ILL de Grenoble, simulations numériques sur la quinoline dans son état liquide. Ces dernières mesures et simulations font actuellement l'objet d'une thèse au CRTBT [13].

Toutes ces mesures tendent à montrer qu'il y aurait un changement d'ordre dans la quinoline, imputé à un mouvement moléculaire dans le liquide à une température proche de 17 °C pour la série de mesures déjà effectuée et proche de 7 °C pour les mesures actuellement en cours (12 °C pour la quinoline deutérée). Cependant, cet effet très fin est difficile à mettre en évidence, notamment par des mesures de chaleur spécifique pour lesquelles la limite de la résolution du calorimètre de type DSC est atteinte [12]. C'est pourquoi il nous a semblé approprié de mesurer

la capacité calorifique en fonction de la température de ce liquide organique avec le calorimètre que nous avons mis au point.

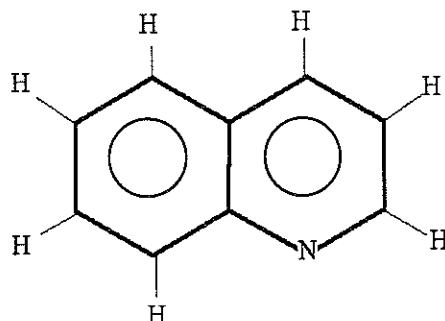
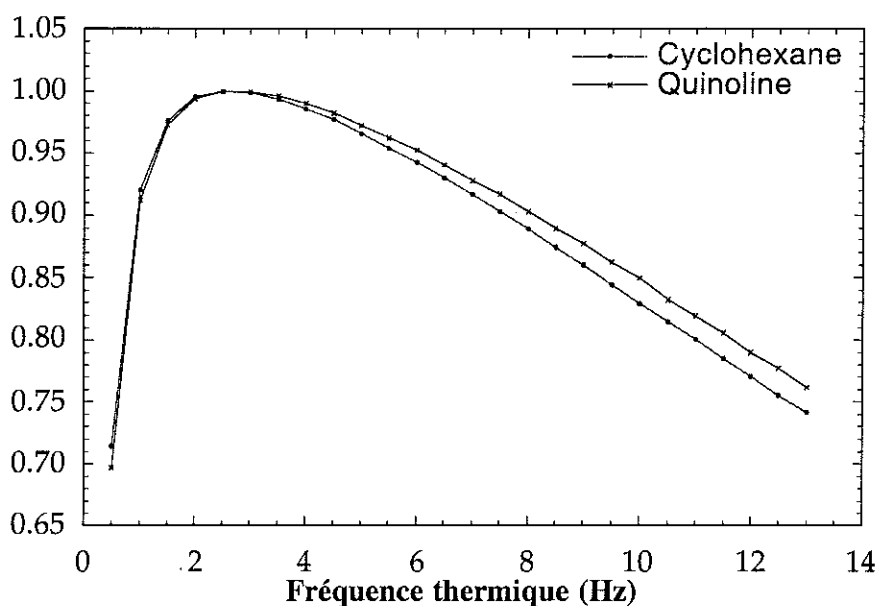


Figure III 16

Formule chimique de la quinoline.

ii) Mesure de la capacité calorifique de la quinoline

Dans ce paragraphe, nous exposons les résultats obtenus sur la quinoline. Tous les résultats sont présentés avec ceux obtenus pour le cyclohexane pour pouvoir les comparer entre eux. Le plateau adiabatique normalisé obtenu pour la quinoline est présenté avec celui du cyclohexane sur la Figure III 17.

Plateaux normalisés*Figure III 17*

Comparaison des plateaux adiabatiques obtenus avec la même cellule de mesure pour un échantillon de cyclohexane et un échantillon de quinoline.

On note une légère différence dans la décroissance des courbes mais la fréquence de mesure choisie restera égale à 3 Hz.

La courbe de capacité calorifique en fonction de la température de la quinoline est donnée sur le même diagramme que celle obtenue avec le cyclohexane (voir Figure III 18). Pour la quinoline, les conditions expérimentales de mesure étaient les suivantes :

- ◊ Vitesse de la montée en température : $0,375\text{ }^{\circ}\text{C}(\text{mn})^{-1}$.
- ◊ Gamme de température : environ $[2\text{ }^{\circ}\text{C}; 62\text{ }^{\circ}\text{C}]$.
- ◊ Courant alternatif : 7 mA.

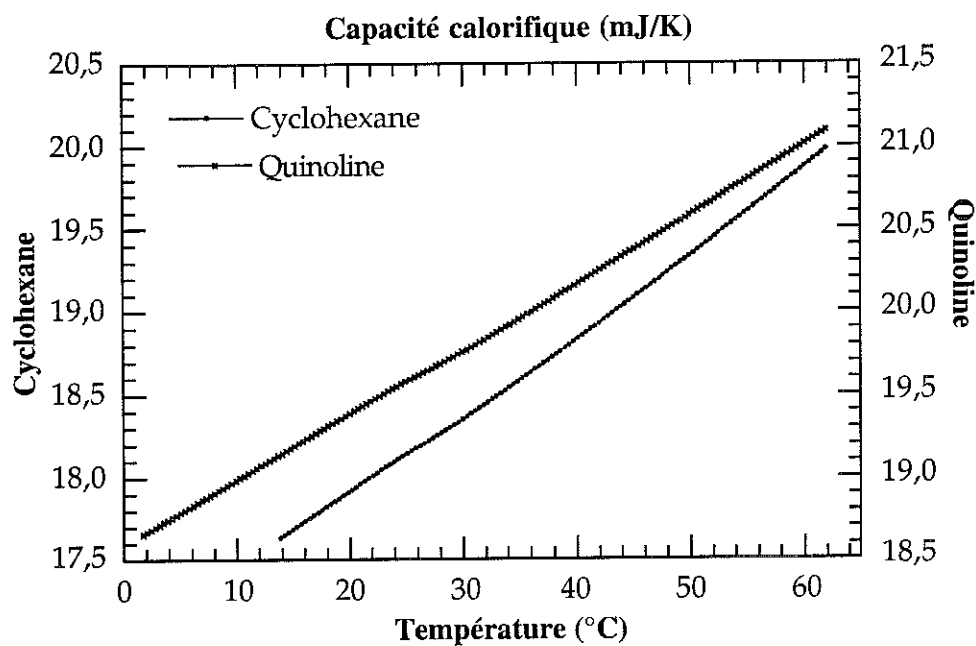


Figure III 18

Capacité calorifique en fonction de la température de la quinoline et du cyclohexane.

Les dérivées premières de ces courbes ainsi que les dérivées secondes sont données sur la Figure III 19 et sur la Figure III 20.

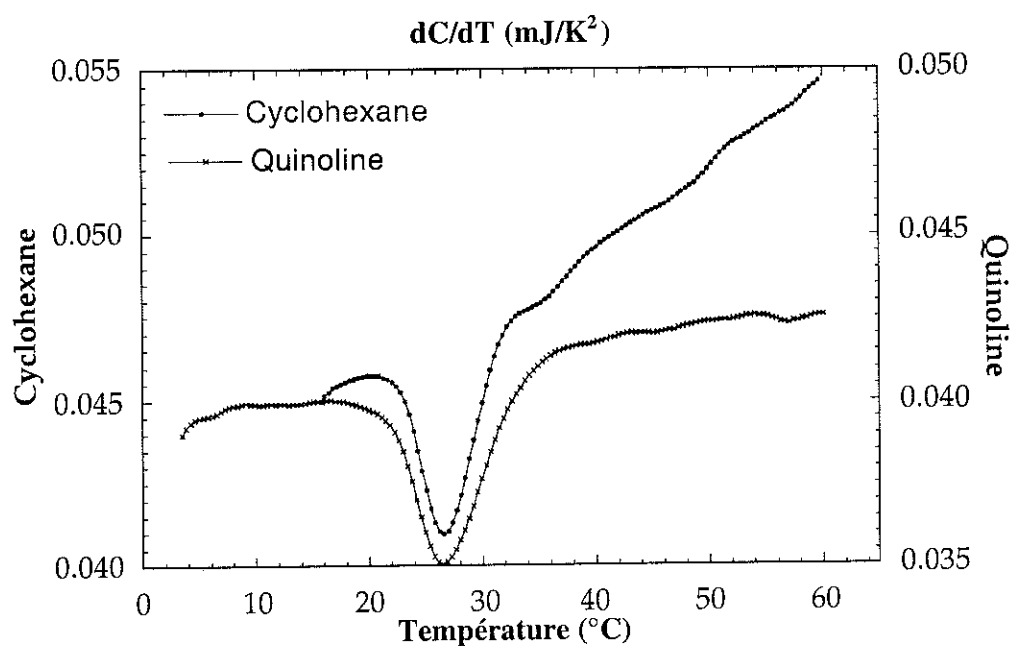


Figure III 19

Dérivées premières en fonction de la température des courbes de la Figure III 18.

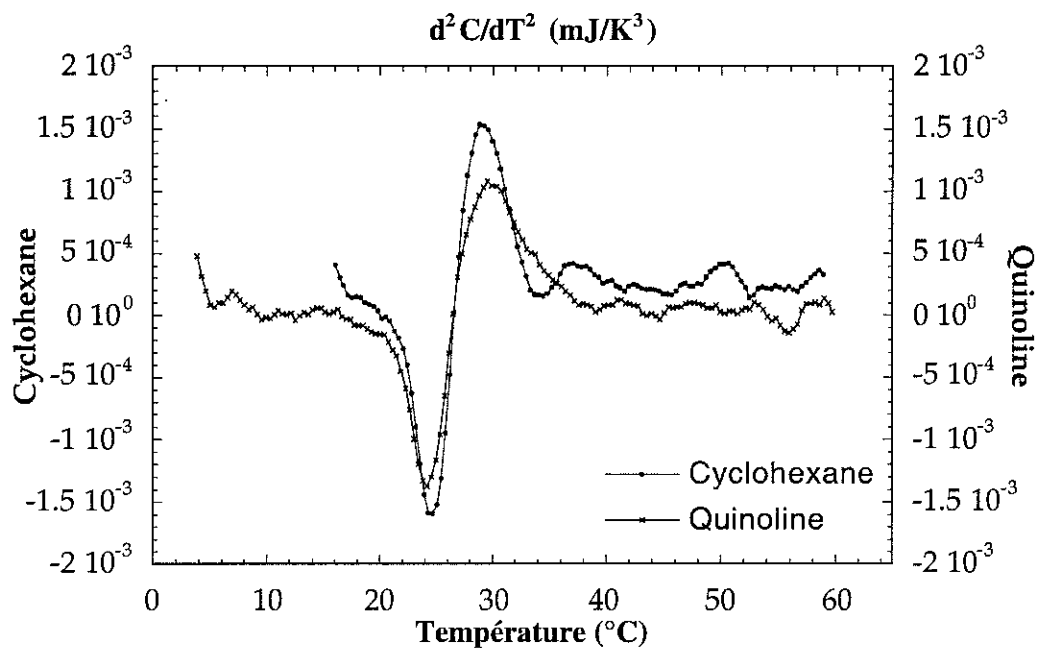


Figure III 20

Dérivées secondes en fonction de la température des courbes de la Figure III 18.

Les résultats des observations des courbes précédentes sont les suivants :

- ◊ Les courbes brutes $C(T)$ ne présentent pour les deux liquides, ni anomalie apparente (sauf vers 28 °C, température à laquelle le joint perturbe les mesures) ni rupture de pente remarquable.
- ◊ Les dérivées et donc les variations des capacités calorifiques en fonction de la température sont différentes pour les deux échantillons. La courbe liée à la quinoline a une pente qui varie beaucoup moins que celle du cyclohexane (concavité beaucoup moins accentuée) et l'accord avec une représentation linéaire est bien meilleur (pente presque constante). De plus, la dérivée semble présenter un saut pendant l'accident dû au joint : si l'on représente les parties de la courbe situées avant et après cet accident par des droites, on remarque sur la Figure III 21 que les pentes sont différentes (écart de 6,2 % environ).

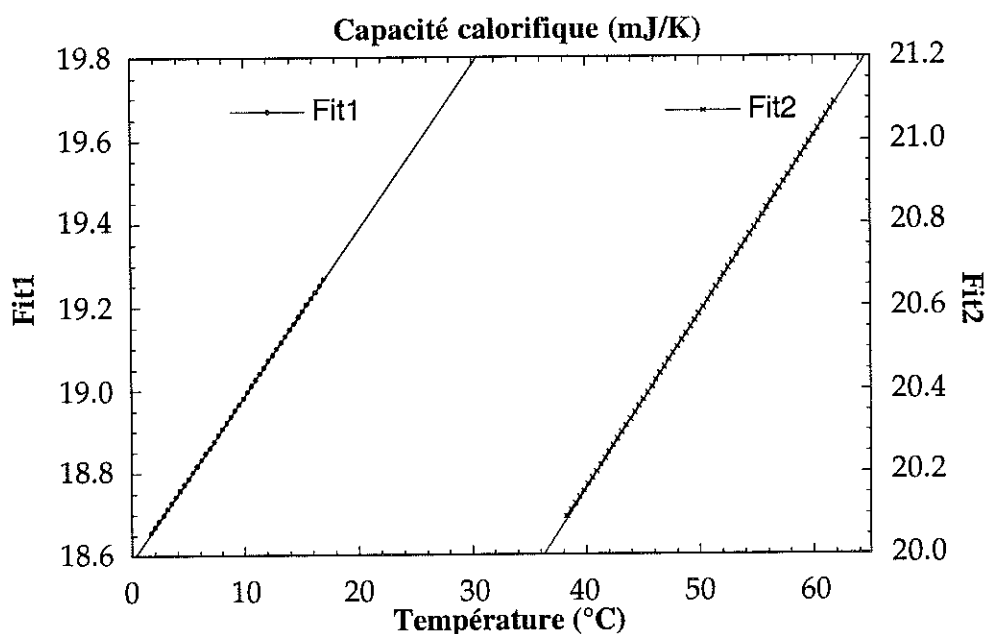


Figure III 21

“Fits” obtenus pour les parties de la courbes $C(T)$ de la quinoline avant (17 °C) et après (38 °C) la transition due à l’effet parasite.

Les équations des deux droites obtenues sont les suivantes :

$$\begin{cases} C_1 = 18,589 + 0,039752T \\ C_2 = 18,472 + 0,042278T \end{cases}$$

◊ La comparaison des dérivées secondes ne nous apporte pas de renseignements supplémentaires.

En conclusion, il semblerait qu’il y ait un changement décelable de pente dans la courbe de capacité calorifique en fonction de la température d’un échantillon de quinoline, changement qui pourrait concorder avec l’effet suggéré par des études de RMN mais qui s’effectuerait entre 17 °C et 38 °C, c’est-à-dire sur l’intervalle de température pour lequel l’effet parasite dû au joint de la cellule est présent. Ces premiers résultats sont encourageants certes, mais il est certain que de nouvelles mesures, avec une cellule ayant un autre type de joint, restent à réaliser pour confirmer ou infirmer ce résultat. Ces mesures seront faites ultérieurement hors du cadre de cette thèse.

III.3.3 Macromolécules biologiques en solution aqueuse

a) Introduction

Depuis quelques décennies, notamment grâce à la découverte du code génétique, de la structure de l'ADN et du fonctionnement d'une cellule vivante, la communauté scientifique peut considérer un angle d'attaque différent des maladies virales et héréditaires. Plus particulièrement depuis 1953 lorsque la structure de la molécule d'ADN, support de l'hérédité, a été découverte par F. H. C. Crick et J. D. Watson en partie grâce à une technique issue de la physique du solide (cristallographie, diffraction de rayons X) [14], les techniques physiques (ou technologies modernes) ont été constamment utilisées pour comprendre et contrôler les mécanismes du fonctionnement des macromolécules du vivant. Aujourd'hui, d'importants efforts sont consacrés à la découverte de nouvelles techniques adaptées soit à la compréhension des phénomènes biologiques soit à la maîtrise de ces mêmes phénomènes, et le nombre d'entreprises de biotechnologie s'accroît continuellement. Parmi les nombreuses retombées attendues de ces nouvelles technologies, apparaît l'espoir de pouvoir guérir les personnes atteintes du cancer ou de maladies génétiques et virales, espoir qui justifie amplement l'énergie dépensée par la communauté scientifique pour développer notre connaissance du monde du vivant.

Les techniques actuellement utilisées pour l'étude des molécules biologiques sont les suivantes [15] :

◇ Cristallographie :

Diffraction des rayons X

Diffusion de neutrons

Diffraction des électrons (microscopie électronique, cryomicroscopie électronique)

◇ Spectroscopie

RMN, RPE, RQN

Spectroscopie : absorption optique, fluorescence, dichroïsme circulaire

◇ Calorimétrie

Calorimétrie différentielle à balayage

Analyse thermique différentielle

Calorimétrie isotherme

Calorimétrie alternative

Ces différentes techniques de mesure, qui sont souvent complémentaires, aident à la détermination des structures biologiques (elles permettent par exemple de connaître la structure des protéines). Mais de ces différentes méthodes, seules la spectroscopie et la calorimétrie permettent d'effectuer des mesures sur des échantillons biologiques dilués dans un solvant ionique et donc dans des conditions proches de celles du monde vivant. De plus, la calorimétrie est la seule méthode qui permette de mesurer de manière directe les échanges d'énergie à l'intérieur de l'échantillon et d'accéder ainsi à des données thermodynamiques telles que l'enthalpie ou l'entropie de réaction lors d'un changement structural de l'échantillon lui-même ou au cours d'une réaction avec son environnement.

Au cours de ce paragraphe, nous allons redéfinir sommairement ce qu'est une protéine et quel est son rôle en biologie. Nous donnerons un ordre de grandeur des énergies mises en jeu au cours de la dénaturation par la chaleur des protéines. Nous présenterons alors les résultats obtenus sur l'eau et l'eau lourde que nous avons obtenus avec notre calorimètre, puis une étude plus détaillée d'une protéine commune, le lysozyme, en présence d'un solvant aqueux, est proposée.

b) Les macromolécules biologiques

L'information génétique d'un individu est contenue dans le noyau de chacune de ses cellules dans l'ADN ou acide désoxyribonucléique. La structure en double hélice de cette molécule a été proposée par Crick et Watson qui ont reçu le prix Nobel de physiologie et de médecine en 1962 pour cette découverte [14]. Ils ont réussi à expliquer, par la détermination de la structure de la molécule d'ADN, comment l'information génétique se propage lors de la fécondation et comment différentes parties de la molécule (appelées gènes) s'expriment sous forme visible chez un individu (par exemple la couleur des yeux, la taille d'un individu, etc...). Chaque brin de la molécule d'ADN comporte quatre types de bases azotées différentes (Adénine, Thymine, Guanine et Cytosine). Les bases d'un brin sont reliées entre elles par des ponts phosphodiesters. Les bases des deux brins sont complémentaires, c'est-à-dire qu'elles sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène suivant un ordre bien déterminé (adénine-thymine; cytosine-guanine).

L'ADN contient l'information, mais est relativement inerte chimiquement. Il doit être "traduit" en composants actifs qui exécuteront les tâches nécessaires au bon fonctionnement de la cellule. Ces composants sont majoritairement des protéines. Les protéines représentent à elles seules plus de la moitié du poids sec d'une cellule. Elles déterminent la structure et la forme des différentes cellules (cellules du foie, cellules du cerveau, etc...). Elles agissent à tous les niveaux

des réactions biochimiques d'un organisme vivant : ADN-polymérase qui catalyse la réplication de l'ADN, réactions enzymatiques, hémoglobine qui transporte l'oxygène etc... La protéine est une chaîne d'acides aminés (composés azotés) reliés entre eux par une liaison peptidique. On dénombre seulement 20 acides aminés différents impliqués dans les organismes vivants. Il existe donc une relation entre l'enchaînement des 4 types de bases sur l'ADN et celui des 20 sortes d'acides aminés sur les protéines. C'est le code génétique, qui fait correspondre un acide aminé à un triplet de bases azotées. Par exemple le triplet, ou codon GAT, code pour l'asparagine. Il y a 4^3 possibilités de former différents codons, pour seulement 20 acides aminés différents. En effet, parmi ces 64 possibilités, des codons différents codent le même acide aminé (par exemple l'asparagine est aussi codée par le triplet GAC).

La protéine ainsi produite est une chaîne constituée de 30 à 3000 acides aminés. Elle ne sera apte à remplir sa fonction dans la cellule que lorsqu'elle aura acquis une structure spatiale particulière. Cette conformation, dite native, est celle qui minimise l'énergie de la protéine. Il existe plusieurs niveaux d'organisation conformationnelle :

- ◇ Structure primaire constituée par la séquence d'acides aminés.
- ◇ Structure secondaire constituée par les hélices α et les feuillets β .
- ◇ Structure tertiaire constituée par l'arrangement des sous-structures précédentes, notamment en domaines protéiques.
- ◇ Structure quaternaire constituée par l'association de plusieurs sous-unités monomères en oligomères ou complexes protéiques.

Aujourd'hui, notamment grâce au développement de la génomique, des banques de données informatisées proposent des dizaines de milliers de structures primaires de protéines [15], mais on estime à quelques milliers seulement le nombre de structures complètement connues (il existe à peu près 70 000 protéines différentes dans le corps humain). Il reste donc un travail de recherche important pour déterminer la structure complète de toutes les protéines, puis pour comprendre le mécanisme sous-jacent qui maintient la protéine dans une conformation particulière, lui conférant ainsi une fonction précise associée. La conformation efficace, dite native, des protéines est celle qui génère l'activité biologique. Cette conformation correspond à la configuration stable de la protéine. En fournissant de la chaleur à une protéine, certaines liaisons sont brisées et la protéine se déplie : elle se dénature. Cette étape de dénaturation, qui consiste en particulier en la rupture de liaisons hydrogène, peut donc se mesurer par calorimétrie [16, 17, 18]. Cependant, les énergies mises en jeu au cours de ces événements thermiques sont faibles et masquées par l'effet de dilution dans le solvant. Il est par conséquent nécessaire d'avoir un appareillage de calorimétrie de très grande résolution pour étudier correctement les différentes étapes du dépliement et du repliement des protéines. C'est ce que nous allons examiner en rappelant tout d'abord les différentes interactions qui gouvernent la structure des protéines [15],

puis en calculant l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu lors de la dénaturation d'une protéine dans un solvant aqueux.

A l'échelle moléculaire, l'énergie de référence est kT : k étant la constante de Boltzmann ($k \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$) et T étant la température absolue en Kelvin. A la température ordinaire, pour une mole de molécules, cela représente une énergie d'environ $2,5 \text{ kJ}(\text{mol})^{-1}$. Cette valeur est la valeur de référence pour la détermination de la stabilité d'une liaison à température ambiante. La structure primaire d'une protéine est constituée d'une séquence d'acides aminés liés entre eux par des liaisons covalentes stables dont l'énergie est de l'ordre de $300 \text{ kJ}(\text{mol})^{-1}$. Le dépliement ou repliement d'une protéine provient de la disparition ou de l'apparition des structures secondaires, tertiaires et quaternaires. Dans ces structures on rencontre différents types d'interactions dont l'énergie est beaucoup plus faible que celle des liaisons covalentes :

◇ Liaison de van der Waals : $E \approx 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

◇ Liaison hydrogène : $E \approx 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

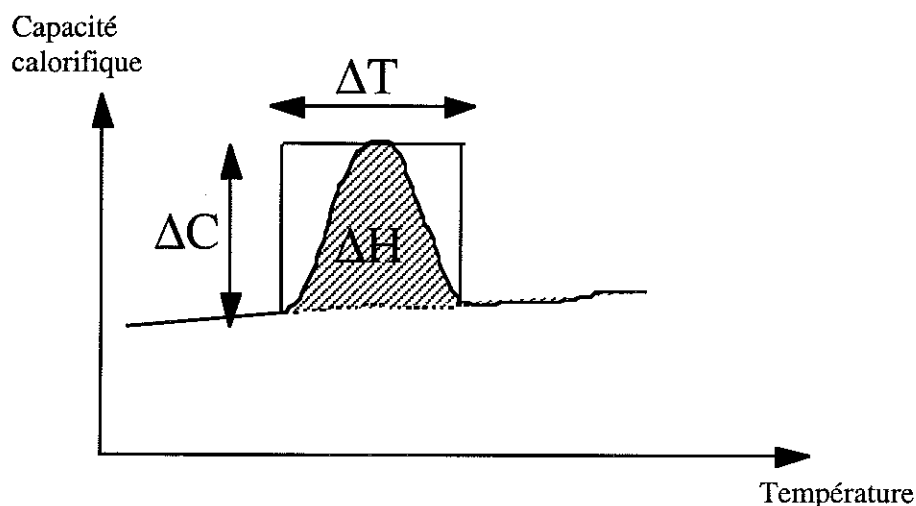
◇ Liaison électrostatique : $E \approx 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (dans l'eau en présence de sels ioniques).

◇ Liaison hydrophobe, due aux interactions avec l'eau et à la minimisation de l'énergie libre du système en interaction avec l'eau (deuxième loi de la thermodynamique) : $E \approx 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Cependant, il n'est pas possible de compter les différentes liaisons de la structure d'une protéine et d'additionner leurs différentes contributions pour obtenir l'énergie totale dégagée lors de la dénaturation de cette protéine par exemple. En effet, le rôle du solvant dans lequel se réalise la dénaturation est primordial. Certaines liaisons se brisent puis se recombinent instantanément avec les molécules du solvant (majoritairement l'eau), ce qui diminue considérablement l'énergie dégagée lors de cet événement. Il est communément admis que l'énergie dégagée lors de la dénaturation d'une protéine est comprise **entre 1 calorie et 10 calories par gramme de protéine** [19, 20]. Dans l'étude des protéines par absorption optique, les concentrations utilisées sont de l'ordre de $0,5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ à $5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$. Ces concentrations sont celles pour lesquelles les interactions entre les différentes molécules de protéines sont négligeables. En prenant comme hypothèse de travail, un volume de solution de 1 ml dont la concentration en protéine est de $1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ et une énergie dégagée lors de la dénaturation de **1 calorie par gramme de protéine**, alors l'enthalpie obtenue est de $0,001 \text{ cal}$: $\Delta H \approx 0,001 \text{ cal} \approx 0,0042 \text{ J}$. En considérant que la dénaturation se réalise sur une gamme de température d'environ **une dizaine de degrés**, la variation de capacité calorifique due à ce dégagement énergétique est :

$$\Delta C \approx 2 \frac{\Delta H}{\Delta T} \approx 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Cette formule vient du fait que le calcul de l'enthalpie de dénaturation revient à intégrer la courbe $C(T)$ sur la gamme de température dans laquelle se déroule la dénaturation (voir Figure III 22).



$$\Delta H = \int C dT \approx \frac{1}{2} \Delta C \cdot \Delta T$$

Figure III 22

L'aire sous le pic est supposée être approximativement la moitié de celle du rectangle de côtés ΔC et ΔT .

En se ramenant au volume de la solution, dont la capacité calorifique est majoritairement celle de l'eau ($C = mc \approx 4,2 J.K^{-1}$), la variation relative de capacité calorifique par rapport à la capacité calorifique totale est :

$$\boxed{\frac{\Delta C}{C} \approx 2.10^{-4}}$$

Il faut par conséquent une résolution supérieure à 2.10^{-4} pour pouvoir détecter la dénaturation. Si l'on désire par exemple observer la variation de capacité calorifique à 1 % près, il faut un appareillage ayant une résolution de 2.10^{-6} .

c) Mesure de la capacité calorifique de l'eau et de l'eau lourdei) Introduction

L'eau pure sous sa forme liquide ou solide (glace) est un composé au comportement particulier et complexe [21]. L'eau s'organise en une structure tétraédrique : chaque molécule d'eau peut être liée par des liaisons hydrogène à quatre autres molécules d'eau dont les atomes d'oxygène se disposent sur le sommet d'un tétraèdre (voir Figure III 23). A température ambiante, l'eau nous apparaît comme un liquide alors que thermodynamiquement on s'attendrait à ce qu'elle se comporte comme un solide (l'énergie d'une liaison hydrogène est équivalente à une température de 1500 K). C'est le caractère unique des liaisons hydrogène qui se forment et se brisent constamment entre les molécules d'eau avec un temps caractéristique de l'ordre de la picoseconde qui fait, qu'à notre échelle de temps, l'eau nous apparaît comme un liquide. Ce liquide reste cependant fortement organisé car à chaque instant, à la température de 27 °C (300 K), 60 % des liaisons hydrogène potentielles sont encore intactes (encore 30 % à 100 °C).

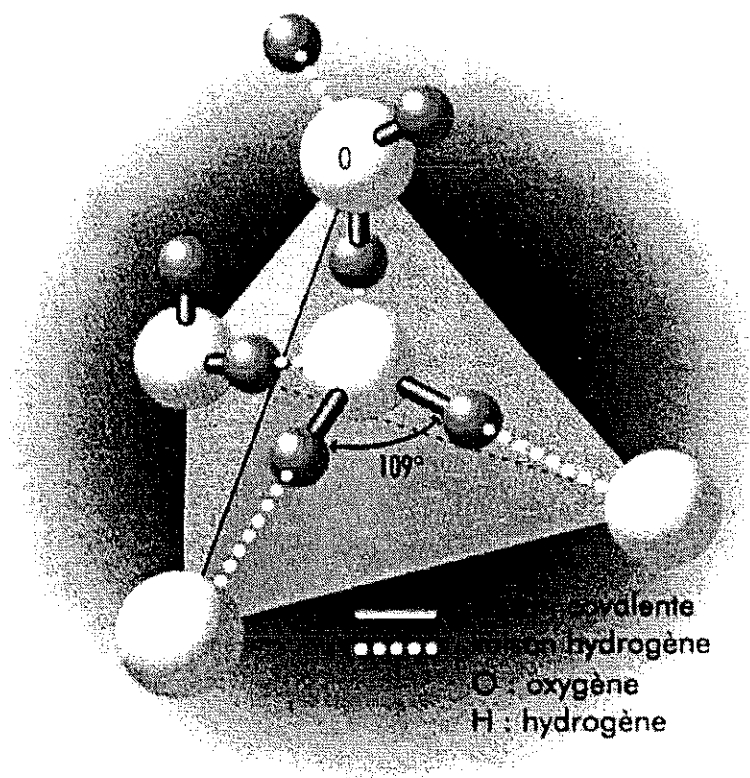


Figure III 23

Structure tétraédrique de l'eau [21].

En biologie, l'eau a un rôle primordial [22]. Elle constitue 70 % de la masse totale d'une cellule vivante. A l'échelle des macromolécules biologiques et plus particulièrement au niveau des protéines, l'eau a un rôle privilégié :

- ◊ Elle stabilise la structure tridimensionnelle de la protéine par la présence d'une ou plusieurs couches moléculaires hydratantes autour des résidus hydrophiles de la chaîne protéique. Pour 1 g de protéine, on estime à environ 0,5 g la masse d'eau ordonnée entourant la protéine.
- ◊ Elle entraîne la présence d'une force hydrophobe qui joue un rôle important lors du repliement ou lors de l'appariement des protéines.
- ◊ Elle est nécessaire à l'expression de la fonction de la protéine, permettant par exemple des échanges de protons utiles à l'activité enzymatique de certaines protéines.

A l'inverse, la présence de protéines perturbe le comportement physique de l'eau. En effet, la fine couche d'eau liée à la surface d'une protéine ressemble par sa dynamique moléculaire à une eau dont la température serait plus basse de 20 °C à 30 °C environ.

ii) Chaleur spécifique de l'eau

Le nombre élevé de liaisons hydrogène effectivement présentes dans l'eau à l'état liquide à température ambiante est responsable de la valeur élevée de sa chaleur spécifique. En effet, une molécule d'eau sous sa forme moléculaire possède 9 degrés de liberté (molécule triatomique) répartis comme suit :

- ◊ 3 degrés de liberté de translation, correspondant aux 3 coordonnées définissant la position du centre de gravité de la molécule.
- ◊ 3 degrés de liberté de rotation.
- ◊ 3 degrés de liberté de vibration.

A chaque degré de liberté de translation ou de rotation on associe une énergie moyenne de $\frac{kT}{2}$.

A chaque degré de liberté de vibration on devrait associer une énergie moyenne de kT . En réalité, à température ambiante, tous les degrés de liberté de vibration ne sont pas accessibles. En effet, les énergies de transition entre l'état fondamental et les 3 états excités de vibration sont respectivement égales à 1592 cm⁻¹, 3657 cm⁻¹ et 3756 cm⁻¹, ce qui correspond à des températures supérieures à 2000 K. Finalement, on trouve pour la molécule d'eau à température ambiante une énergie moyenne de 4,5 kT . On calcule donc une chaleur spécifique molaire à volume constant :

$$C_v = \frac{dU}{dT} = 4,5R \approx 37,4 J.mol^{-1}.K^{-1}$$

R étant la constante des gaz parfaits.

D'où avec $M_{H_2O} = 18g$:

$$C_v \approx 2,1 Jg^{-1}K^{-1}$$

C'est exactement la moitié de la valeur réelle de la chaleur spécifique de l'eau.

La moitié manquante vient de la présence des liaisons hydrogène. Parmi toutes les possibilités d'existence des liaisons hydrogène, la probabilité d'en créer une dépend de la température et s'écrit :

$$p = 1,8 - 0,004T$$

L'énergie moyenne d'une liaison hydrogène étant, à température ambiante, d'environ $E_H \approx 20kJ.mol^{-1}$, l'énergie moyenne des liaisons hydrogène dans l'eau est donc :

$$E_{tot} = pE_H$$

La chaleur spécifique à volume constant associée à ces liaisons hydrogène est alors :

$$C_{v,H} = \frac{dE_{tot}}{dT} = E_H \left| \frac{dp}{dT} \right| = 0,004E_H \approx 80 J.mol^{-1}.K^{-1}$$

En se ramenant par mole de molécule d'eau (une mole de liaison hydrogène pour deux moles de molécules d'eau) on trouve :

$$C_{v,H} \approx 40 J.mol^{-1}.K^{-1} \approx 2,2 J.g^{-1}.K^{-1}$$

En ajoutant cette valeur à celle calculée dans le cas où l'on considérerait les molécules d'eau comme étant libres de toute interaction, on retrouve la valeur réelle de la chaleur spécifique de l'eau.

Sur la Figure III 24 nous présentons trois courbes issues de la littérature représentant la chaleur spécifique de l'eau pure en fonction de la température.

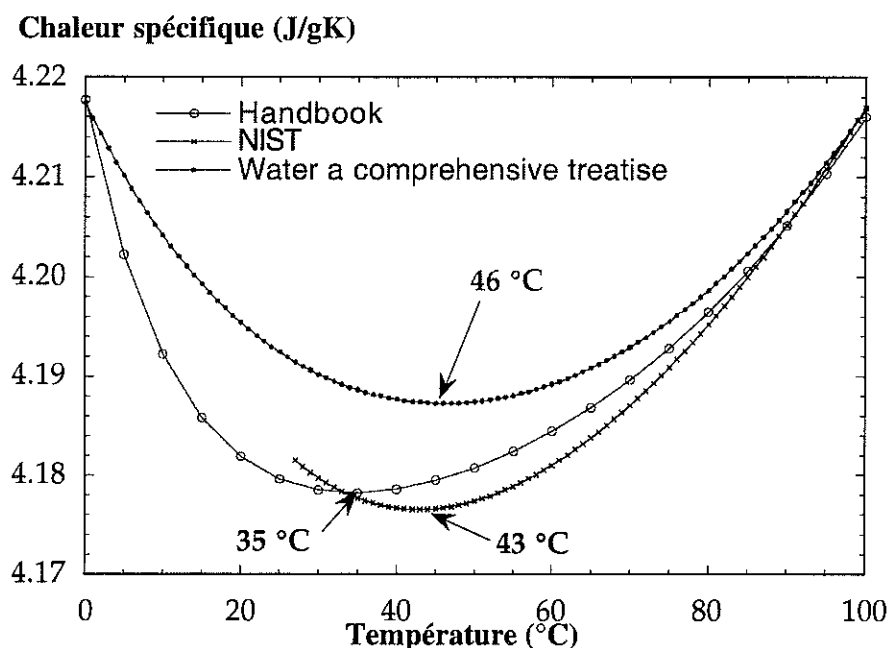


Figure III 24

Chaleur spécifique de l'eau en fonction de la température.

La courbe dont le minimum se situe vers 35 °C vient de données expérimentales trouvées dans un "Handbook" [23]; celle dont le minimum se situe vers 43 °C vient du NIST (National Institute of Standards and Technology); celle dont le minimum se situe vers 46 °C vient de données prises dans un ouvrage de références traitant de l'eau [24]. Le minimum de chaleur spécifique de l'eau provient de la compétition entre deux phénomènes antagonistes. Plus on se rapproche du point de solidification de l'eau, plus l'ordre dans ce liquide augmente du fait du nombre croissant des liaisons hydrogène. Un signe de ce comportement tout à fait anormal de l'eau est la présence d'un maximum de densité à 4 °C. Une autre conséquence de ce comportement anormal est l'accroissement de la chaleur spécifique de l'eau vers les basses températures lié à l'énergie de plus en plus grande emmagasinée dans les liaisons hydrogène. Inversement, plus on se rapproche du point d'ébullition, plus l'accroissement avec la température du peuplement des différents niveaux d'énergie associés aux différents degrés de liberté accessibles aux molécules d'eau permet de retrouver un comportement normal des liquides avec respectivement, une diminution de la densité et une augmentation de la chaleur spécifique. Il est important de noter que les trois minimums des courbes de chaleur spécifique de l'eau provenant d'ouvrages et d'institutions pourtant de réputations reconnues ne se situent pas à la même valeur de température.

Présentons maintenant les résultats que nous avons obtenus sur un échantillon d'eau pure (laboratoires Sigma-Aldrich, ref : Water, A.C.S Reagent, Lot 00436-059) en parallèle avec ceux obtenus sur un échantillon d'eau lourde (laboratoires Eurisotop, Deutrium Oxide, 99,97 % D) à partir d'expériences effectuées dans des conditions expérimentales identiques et avec la même cellule de mesure. Les caractéristiques physiques de l'eau lourde sont différentes de celle de l'eau pure, avec par exemple un point de fusion à 4 °C, un maximum de densité à 11 °C (supérieur de 7 °C à celui de l'eau pure) et un minimum de chaleur spécifique supérieur d'environ 10 °C à celui de l'eau [24].

Les plateaux adiabatiques obtenus pour les deux échantillons sont présentés sur la Figure III 25.

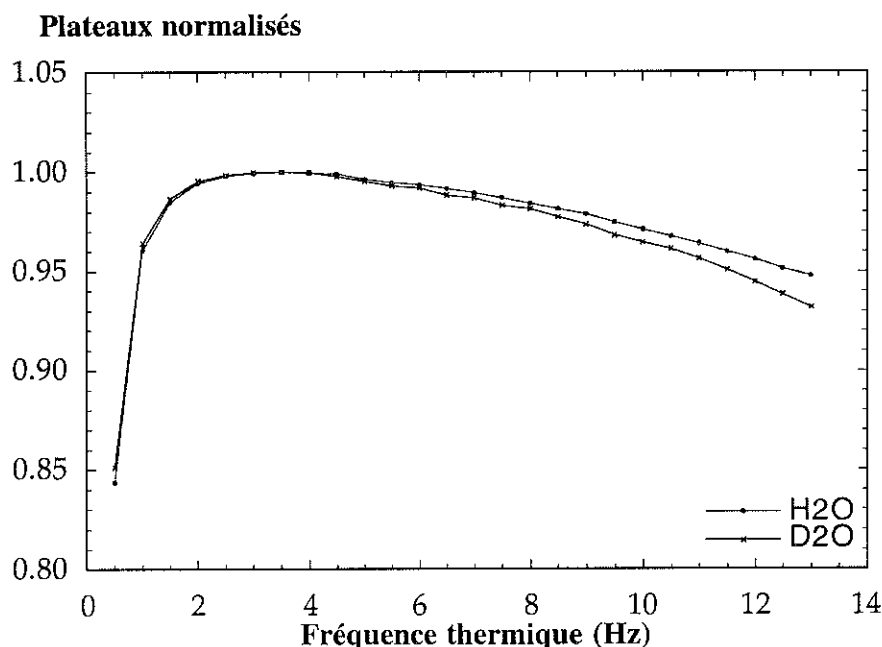


Figure III 25

Plateaux adiabatiques obtenus avec la même cellule de mesure pour un échantillon d'eau pure et un échantillon d'eau lourde.

Les plateaux sont presque identiques, bien que la pente de la courbe obtenue pour l'eau lourde semble décroître légèrement plus rapidement vers les hautes fréquences. La fréquence de mesure sera choisie égale à 3 Hz pour les deux échantillons.

Les courbes de capacité calorifique en fonction de la température obtenues pour ces deux échantillons sont présentées sur la Figure III 26. Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

◇ Vitesse de la montée en température : $0,270\text{ }^{\circ}\text{C}(\text{mn})^{-1}$.

◇ Gamme de température : $[8\text{ }^{\circ}\text{C}; 62^{\circ}\text{C}]$ environ.

◇ Courant alternatif : 7 mA.

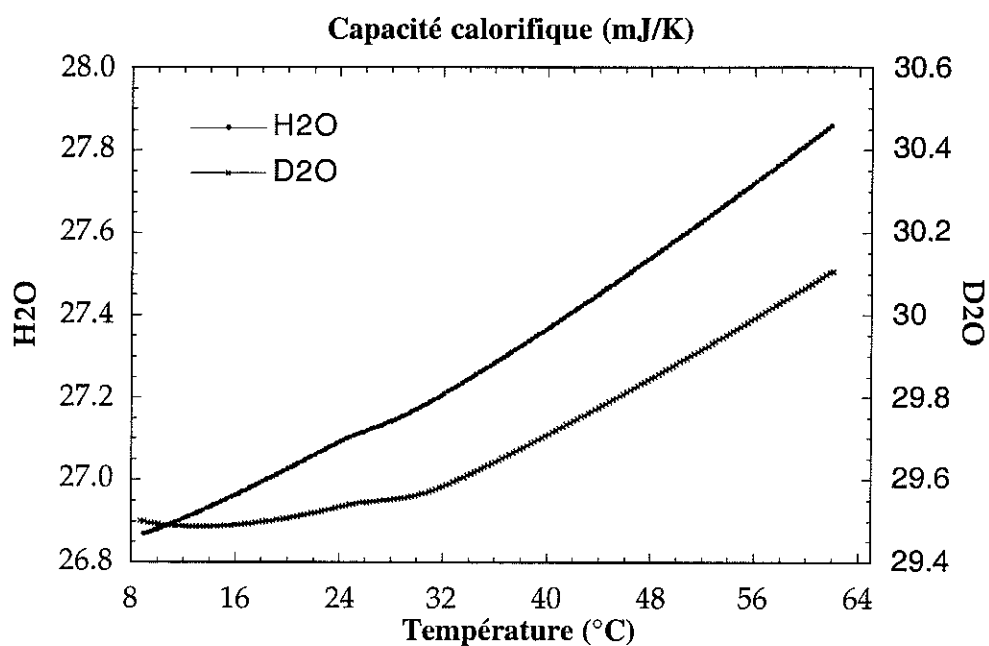


Figure III 26

Capacité calorifique de l'eau et de l'eau lourde en fonction de la température.

Les dérivées des deux courbes précédentes sont présentées sur la Figure III 27.

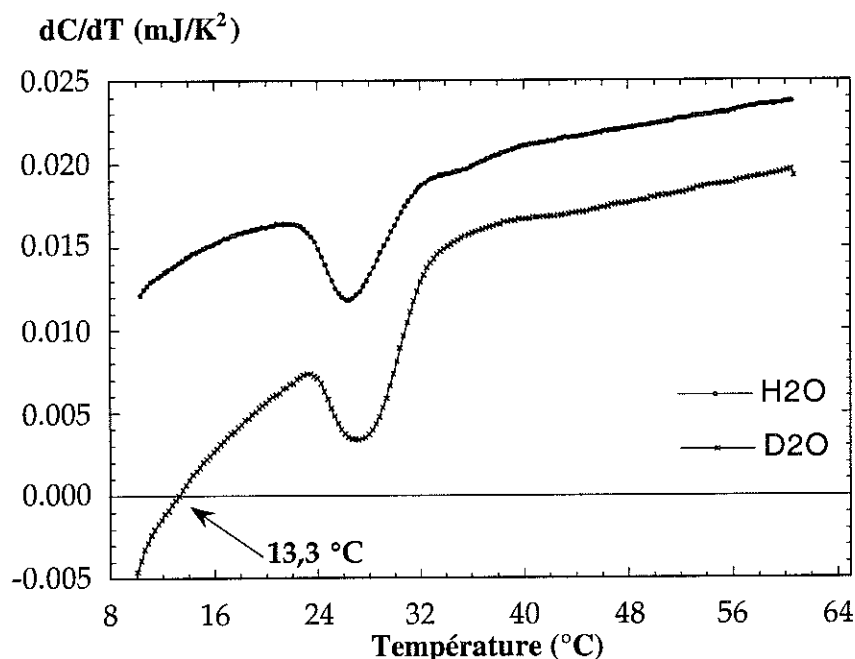


Figure III 27

Dérivées des courbes de la Figure III 26.

Plusieurs constatations s'imposent :

- ◇ Nous ne retrouvons pas le minimum de chaleur spécifique de l'eau donné dans la littérature.
- ◇ Nous avons un minimum de capacité calorifique de l'eau lourde à 13,3 °C, donc a priori d'une trentaine voire une quarantaine de degrés inférieur à celui donné dans la littérature.
- ◇ L'effet thermique parasite provenant des addenda est bien toujours présent.

Nous envisageons donc plusieurs hypothèses :

- ◇ Sachant que le minimum de chaleur spécifique de l'eau provient en partie du comportement des liaisons hydrogène, le rapport surface sur volume très élevé dans notre cellule de mesure (rapport égal à 200) pourrait perturber la nature des liaisons hydrogène dans notre échantillon et ainsi décaler ce minimum vers les basses températures.
- ◇ La méthode calorimétrique que nous utilisons est une méthode dans laquelle la mesure s'effectue légèrement hors de l'équilibre thermique, à une fréquence bien déterminée, a contrario des méthodes classiques adiabatiques dans lesquelles la mesure (qui recherche souvent la précision en valeur absolue de la capacité calorifique mesurée) s'effectue à l'équilibre thermique parfait. Cela pourrait expliquer le déplacement de la position du minimum de chaleur spécifique de l'eau. Il faut souligner que la position de ce minimum, pour les résultats trouvés dans la

littérature et qui diffère selon les sources, pourrait en partie provenir de la méthode de mesure utilisée.

◇ La mesure de la capacité calorifique que nous avons effectuée comprend aussi celle des addenda qui, suivant la variation de leur propre capacité calorifique en fonction de la température, pourrait compenser celle de l'eau et pourrait décaler ou annuler ce minimum.

◇ Les échantillons d'eau pourraient être pollués par une attaque des surfaces métalliques de la cellule et leurs capacités calorifiques en fonction de la température en seraient perturbées.

Des expériences seront réalisées ultérieurement afin de pouvoir choisir parmi toutes ces hypothèses (par exemple, on peut réaliser une mesure en utilisant un joint plus petit pour changer le rapport surface sur volume et observer son influence sur le déplacement du minimum de capacité calorifique dans le cas de l'eau lourde).

d) Le lysozyme

Note préliminaire : les concentrations en lysozyme des solutions utilisées pour les différentes expériences sont de 5 mg.ml^{-1} , 40 mg.ml^{-1} et 200 mg.ml^{-1} , ce qui correspond en unité de moles de lysozyme par litre de solution (mol.l^{-1} ou M), à des concentrations respectivement de 0,34 mM, 2,74 mM et 13,7 mM environ.

i) Introduction

Le lysozyme (voir Figure III 28) est la protéine modèle de la biologie moléculaire comme la souris blanche est l'animal cobaye des médecins et généticiens, et comme le furent le petit pois puis la drosophile aux origines de la génétique. On la trouve par exemple en quantité dans le mucus nasal et dans les larmes chez l'homme. Le blanc d'oeuf de poule en est très riche. Cette protéine, découverte en 1922 par A. Fleming, est une enzyme dont la fonction est d'attaquer les parois cellulaires de certaines bactéries. Les bactéries éclatent alors en raison de la pression osmotique. En 1965, la structure tridimensionnelle du lysozyme fut entièrement déterminée par diffraction aux rayons X (carte de densité électronique). Chez l'homme, cette protéine est constituée de 110 acides aminés, donc considérée comme une petite protéine, et sa masse moléculaire est de 14 kDa. Le lysozyme du blanc d'oeuf de poule est légèrement différent puisqu'il est composé de 129 acides aminés, sa masse étant de 14,6 kDa. C'est ce dernier que nous avons étudié.



Figure III 28

Structure tridimensionnelle du lysozyme. On reconnaît des structures secondaires, comme les hélices α en rouge et jaune, et les feuillets β en vert.

ii) Mesure de la capacité calorifique du solvant

Notre cellule est remplie d'une solution tampon constituée d'un mélange à 50 mM d'acétate de sodium dans l'eau. Le pH de cette solution est de 4,5.

** Plateau adiabatique de la solution tampon

Le plateau adiabatique, réalisé à température ambiante, est donné sur la Figure III 29.

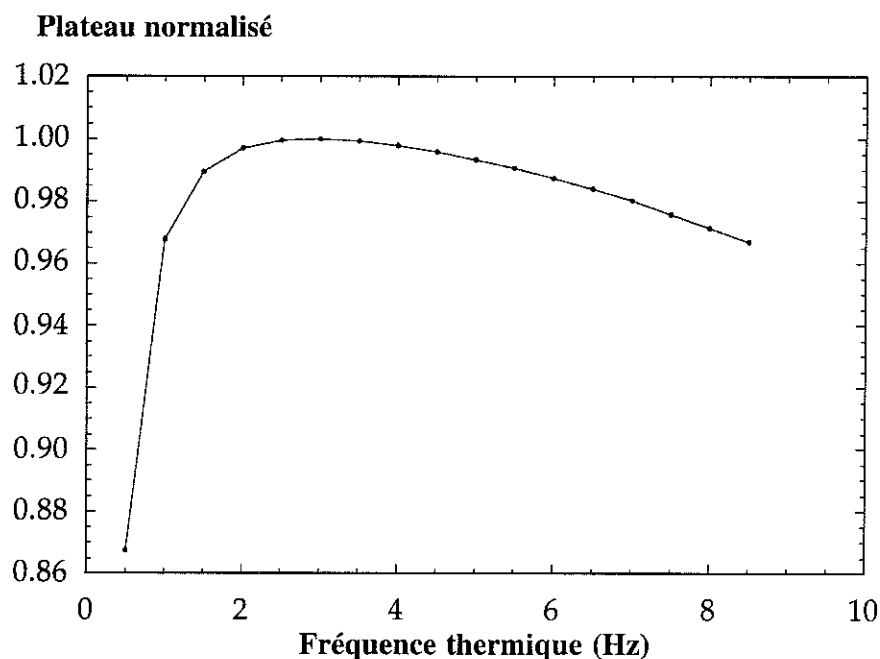


Figure III 29

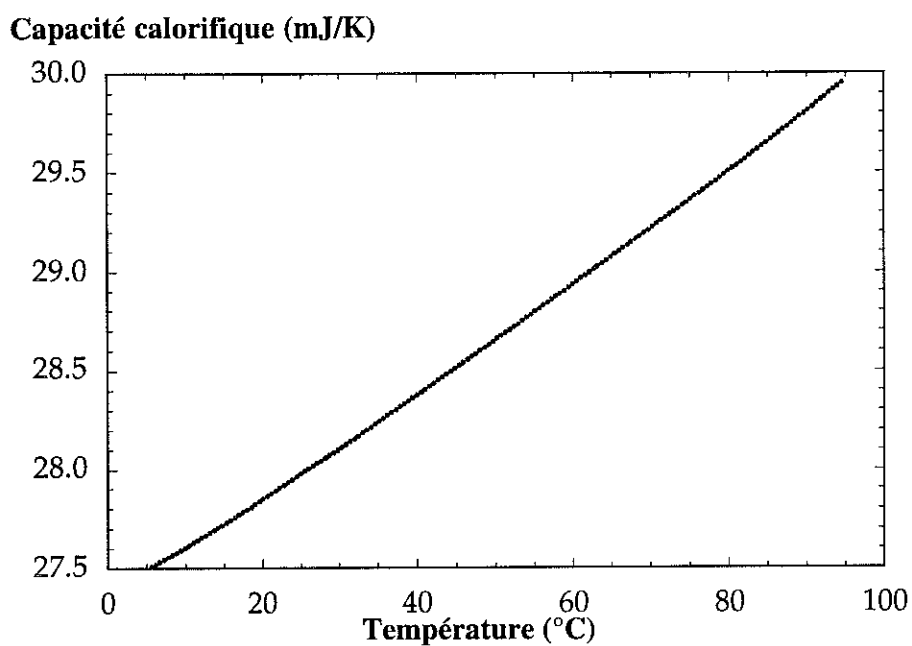
Plateau adiabatique obtenu avec le solvant. La fréquence de mesure choisie sera 3 Hz.

**** Capacité calorifique de la solution tampon**

Pour la détermination de la capacité calorifique de la solution tampon, nous avons fixé les paramètres expérimentaux suivants :

- ◊ Moyenne des valeurs pendant une minute pour chaque point.
- ◊ Vitesse de la rampe de montée en température de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}(\text{mn})^{-1}$.
- ◊ Plage de température comprise entre $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $95\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- ◊ Courant alternatif de 10 mA efficace générant une oscillation de température dont l'amplitude est de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La courbe de la capacité calorifique du mélange tampon en fonction de la température est présentée sur la Figure III 30.

*Figure III 30*

Capacité calorifique du tampon (50 mM d'acétate de sodium dans l'eau; pH = 4,5).

La courbe obtenue est pratiquement linéaire, avec une légère courbure vers l'origine et ne présente pas d'anomalie, en première observation. En effectuant la dérivée première de cette courbe, on obtient la courbe de la Figure III 31.

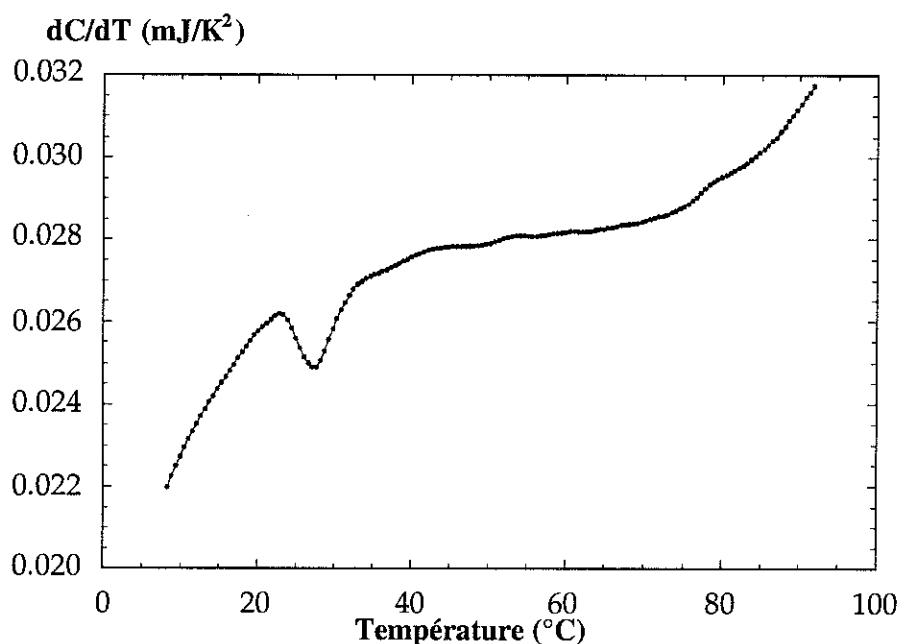


Figure III 31

Dérivée de la courbe de capacité calorifique de la solution tampon (50 mM d'acétate de sodium dans l'eau; pH = 4,5) en fonction de la température.

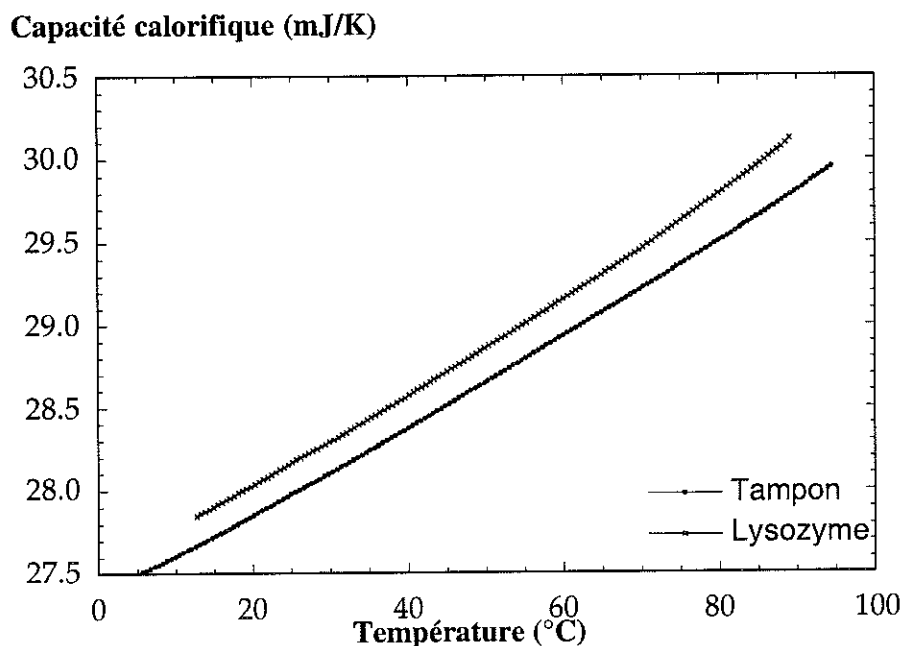
Cette courbe dérivée de la courbe $C(T)$ a été lissée sur dix points expérimentaux ⁽³⁾. Elle fait ressortir l'effet thermique parasite lié au joint en Teflon de la cellule.

iii) Mesure de la capacité calorifique du lysozyme

La cellule est remplie d'une solution de lysozyme à la concentration de 5 mg.ml^{-1} ⁽⁴⁾ dans le mélange tampon précédent. La solution est préparée à l'I.B.S (Institut de Biologie Structurale de Grenoble) [25] à partir de lysozyme commercial de blanc d'oeuf de poule (Laboratoires Boehringer n° 13032022-90). La courbe de capacité calorifique de cette solution ainsi que la courbe du mélange tampon sont données sur la Figure III 32.

⁽³⁾ : calcul de la dérivée en un point qui tient compte des cinq points précédents et cinq points suivants et qui atténue le bruit sur la courbe dérivée sans changer sa forme.

⁽⁴⁾ : le volume de notre cellule étant de $5 \mu\text{l}$, la mesure ne nécessite pour obtenir la concentration de 5 mg.ml^{-1} que $25 \mu\text{g}$ de lysozyme.

*Figure III 32*

Courbes de capacité calorifique en fonction de la température de la solution tampon (50 mM d'acétate de sodium dans l'eau; pH = 4,5) et d'une solution à 5 mg.ml⁻¹ de lysozyme dans le mélange tampon.

Hormis le fait que les valeurs initiales et finales de la plage de température sont légèrement différentes [12 °C; 90 °C], l'étude de la solution de lysozyme a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que celles de la solution tampon. En première observation, les deux courbes ne présentent pas de différences de pente, mais sont légèrement décalées. Ceci traduit un écart entre les valeurs absolues des capacités calorifiques mesurées et s'explique par une légère différence de volume d'échantillon lors du remplissage de la cellule. Les dérivées des deux courbes précédentes sont données sur la Figure III 33.

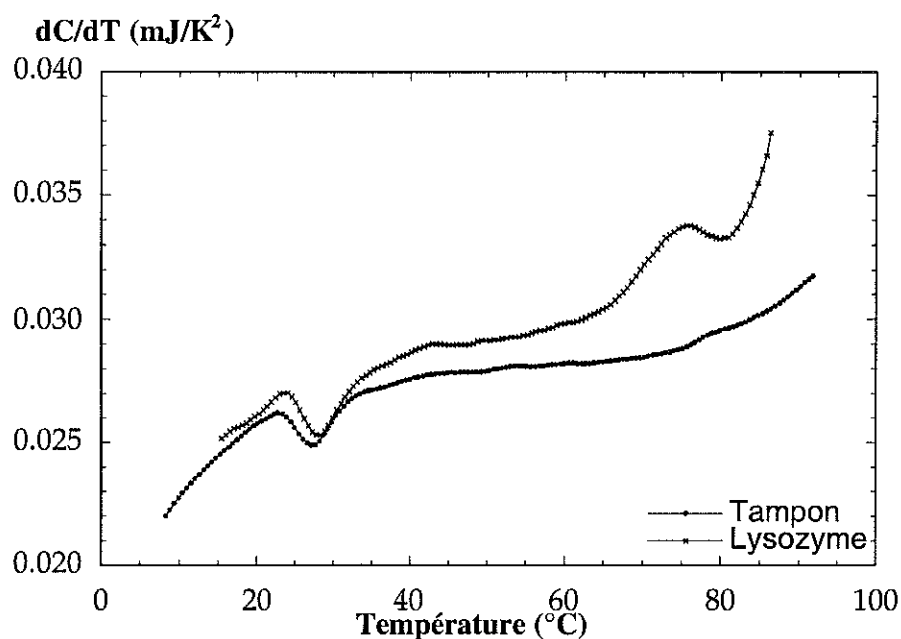


Figure III 33

Dérivées des courbes de capacité calorifique de la solution tampon (50 mM d'acétate de sodium dans l'eau; pH = 4,5) et de la solution de lysozyme tamponnée en fonction de la température.

Sur la dérivée de la courbe liée au lysozyme, un événement thermique apparaît clairement autour de 75 °C, s'étendant sur une quinzaine de degrés. Cet événement traduit la dénaturation du lysozyme. L'effet thermique parasite dû au joint est bien présent sur les deux courbes. Suite à cette première expérience la cellule est vidée, rincée et remplie à nouveau avec la même solution. La comparaison des courbes de capacité calorifique du nouvel échantillon (échantillon 2) avec l'ancien (échantillon 1) ainsi que les dérivées correspondantes sont données sur les Figure III 34 et Figure III 35.

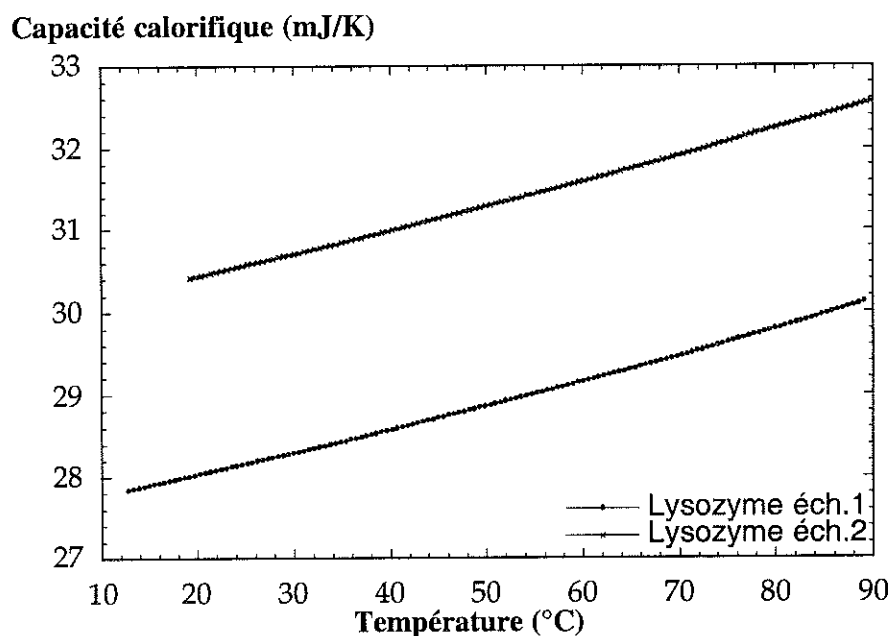


Figure III 34

Courbes de capacité calorifique en fonction de la température de deux solutions à 5 mg.ml^{-1} de lysozyme dans le mélange tampon (50 mM d'acétate de sodium dans l'eau; $\text{pH} = 4,5$)⁽⁵⁾.

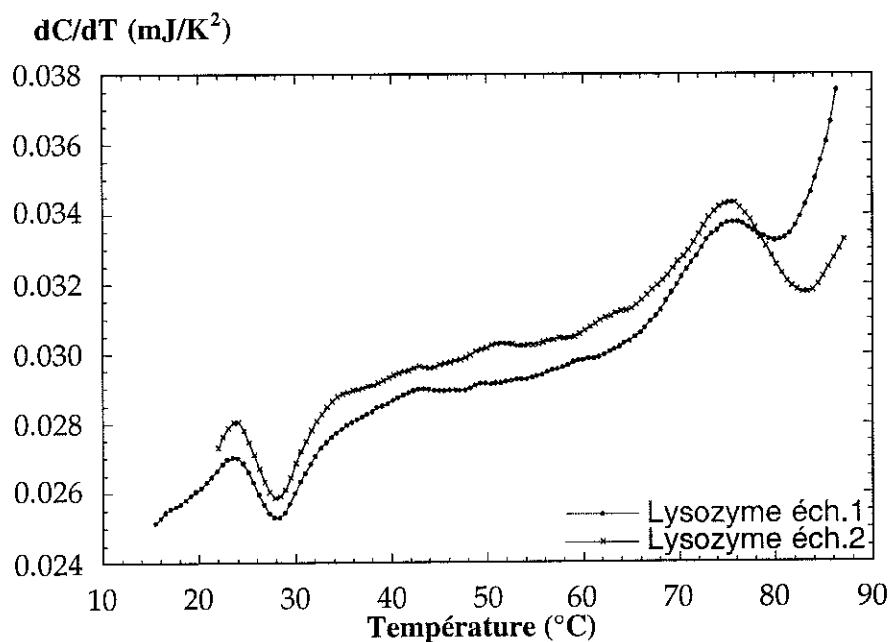


Figure III 35

Dérivées des courbes de la Figure III 34.

⁽⁵⁾ : La différence de volume dans la cellule de mesure pour les deux expériences explique le décalage des deux courbes.

L'effet thermique que nous attribuons à la dénaturation du lysozyme est de nouveau présent à la même température, bien que la forme du pic sur la courbe dérivée soit légèrement différente.

La capacité calorifique du deuxième échantillon est mesurée à nouveau lors de la redescente en température ⁽⁶⁾. Les dérivées sont données sur la Figure III 36.

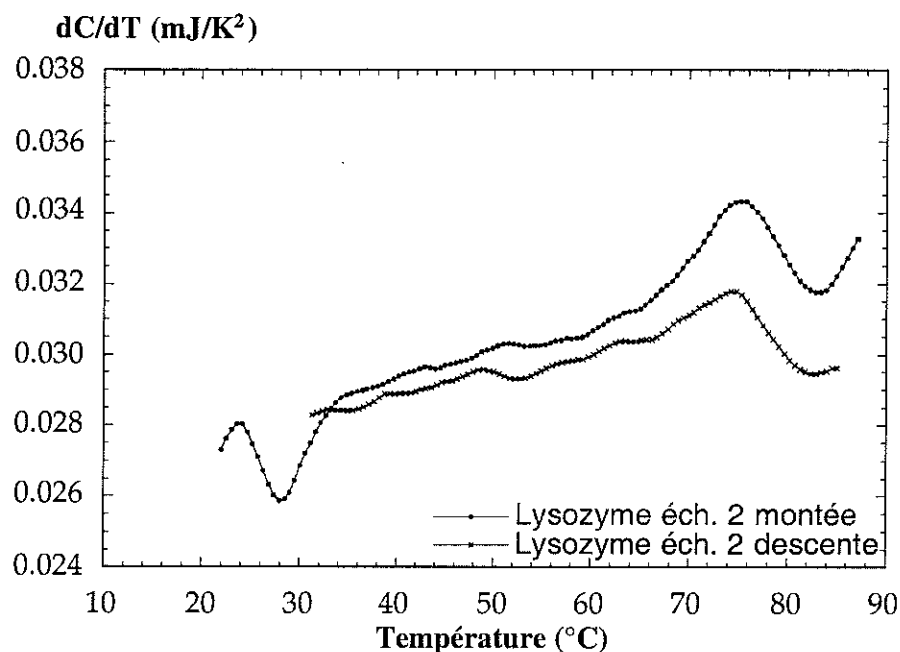


Figure III 36

Dérivées des courbes de capacité calorifique d'une solution de lysozyme tamponnée (50 mM d'acétate de sodium dans l'eau; pH = 4,5) pour une montée et une redescente en température, en fonction de la température.

Nous remarquons que :

- ◊ Le repliement du lysozyme a lieu à la même température que le dépliement. La dénaturation est donc un événement réversible en température qui se produit à la même température pour le dépliement et le repliement.
- ◊ Le pic sur la dérivée est moins marqué pour la descente en température que pour la montée. Il existe donc peut-être une composante irréversible dans la dénaturation du lysozyme. Ce point est examiné ultérieurement.

⁽⁶⁾ : cette courbe montre aussi que nous pouvons faire des mesures de capacité calorifique sur un échantillon en effectuant des descentes en température à vitesse constante, a contrario des appareillages de DSC qui, pour obtenir le maximum de résolution, doivent fonctionner en mode adiabatique.

◊ Des sous-structures semblent visibles sur les deux dérivées à peu près aux mêmes températures. Ce point est aussi abordé plus tard.

Suite à ces premiers résultats, nous avons réalisé d'autres séries de mesures sur différentes solutions. Nous verrons que celles-ci ont non seulement confirmé des résultats déjà acquis en biologie, mais de plus ont mis en évidence des phénomènes nouveaux.

**** Etude de la dénaturation du lysozyme en fonction du pH du mélange tampon**

Une étude succincte de l'effet du pH de la solution tampon sur la dénaturation du lysozyme est proposée. Une courbe de capacité calorifique en fonction de la température d'une solution aqueuse de lysozyme de pH égal à 3 (mélange tampon d'acide citrique et de soude) est donnée Figure III 37, en même temps que la courbe C(T) de la solution de lysozyme de la Figure III 34 (échantillon 2, pH = 4,5) pour comparaison (⁷). Les dérivées de ces courbes sont données sur la Figure III 38.

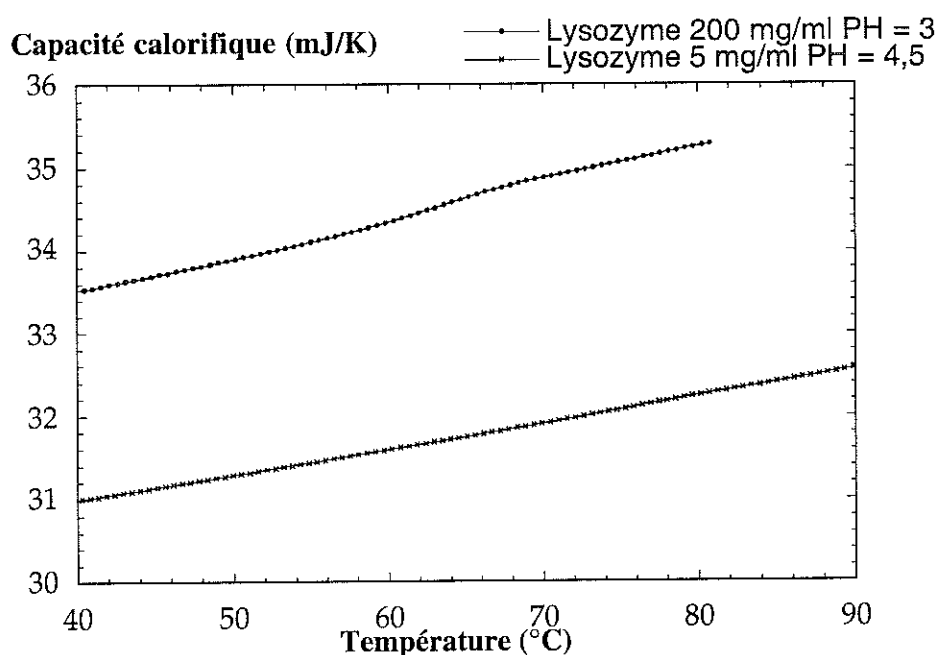


Figure III 37

Courbes de capacité calorifique en fonction de la température d'une solution de lysozyme à la concentration de 5 mg.ml⁻¹ dans un mélange tampon de pH égal à 4,5 et d'une solution de lysozyme à la concentration de 200 mg.ml⁻¹ dans un mélange tampon de pH égal à 3.

(⁷) : Pour la solution de pH égal à 3, la concentration de lysozyme est de 200 mg.ml⁻¹. En effet, une étude en fonction de la concentration en lysozyme dans la solution a aussi été envisagée.

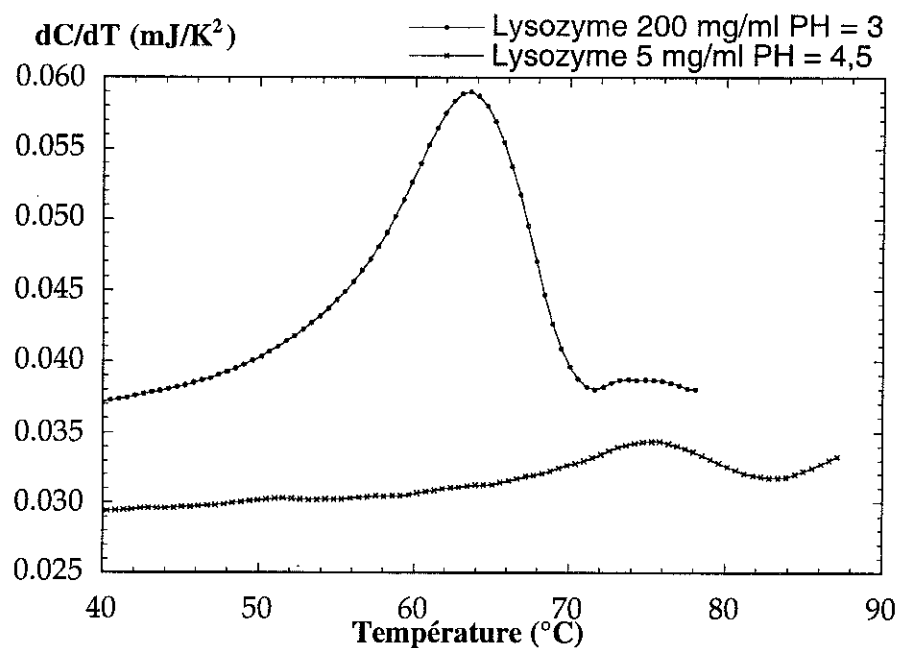


Figure III 38

Dérivées des deux courbes de la Figure III 37.

Deux constatations s'imposent :

- ◇ L'effet thermique est beaucoup plus important pour une forte concentration en lysozyme, comme nous pouvons déjà l'observer sur les courbes brutes $C(T)$. Ce résultat est traité plus en détail ultérieurement.
- ◇ La dénaturation se situe autour de 75 °C pour la solution de pH égal à 4,5, et autour de 64 °C pour la solution de pH égal à 3. A quelques degrés Celsius près, nous retrouvons des résultats déjà constatés lors de mesures par DSC [17, 19]. L'effet de décalage de la température de dénaturation du lysozyme en fonction du pH a déjà été constaté et nous le confirmons avec notre calorimètre.

A ce stade de notre travail, les résultats sont très encourageants : nous confirmons des résultats connus et vérifions que les transitions observées sur les dérivées des courbes $C(T)$ sont bien liées à des variations de capacité calorifique traduisant la dénaturation du lysozyme.

Remarque : la solution tampon dont le pH est de 3 a été initialement choisie d'après les résultats de monsieur Privalov, pour d'une part confirmer l'action du pH de la solution qui tend à baisser la température de dénaturation du lysozyme et d'autre part sachant que la température de dénaturation serait abaissée par rapport à celle de la solution tampon de pH égal à 4,5, pour éviter

de générer des rampes jusqu'à des températures proche de 100 °C, températures qui pourraient être fatales pour les protéines ou tout au moins qui pourraient avoir une action sur l'irréversibilité dans la dénaturation du lysozyme.

** Caractère irréversible de la dénaturation du lysozyme

Une étude de la dénaturation du lysozyme est maintenant envisagée en fonction du nombre de montées et redescentes successives de la température pour un même échantillon (deux cycles successifs sont séparés par une durée de 24 heures environ, l'échantillon étant maintenu à 10 °C pendant cette période). Cette étude est réalisée pour une concentration à 200 mg.ml⁻¹ de lysozyme dans une solution tampon constituée d'un mélange aqueux d'acide citrique et de soude. Le pH est de 3. Pour la concentration utilisée, la solution est presque saturée. Cette concentration avait initialement été choisie pour une étude de la dénaturation en fonction de la concentration en lysozyme, comme nous le verrons plus loin. L'évolution des courbes brutes C(T) au cours des cycles thermiques successifs est présentée Figure III 39. Les courbes dérivées correspondantes sont données sur la Figure III 40.

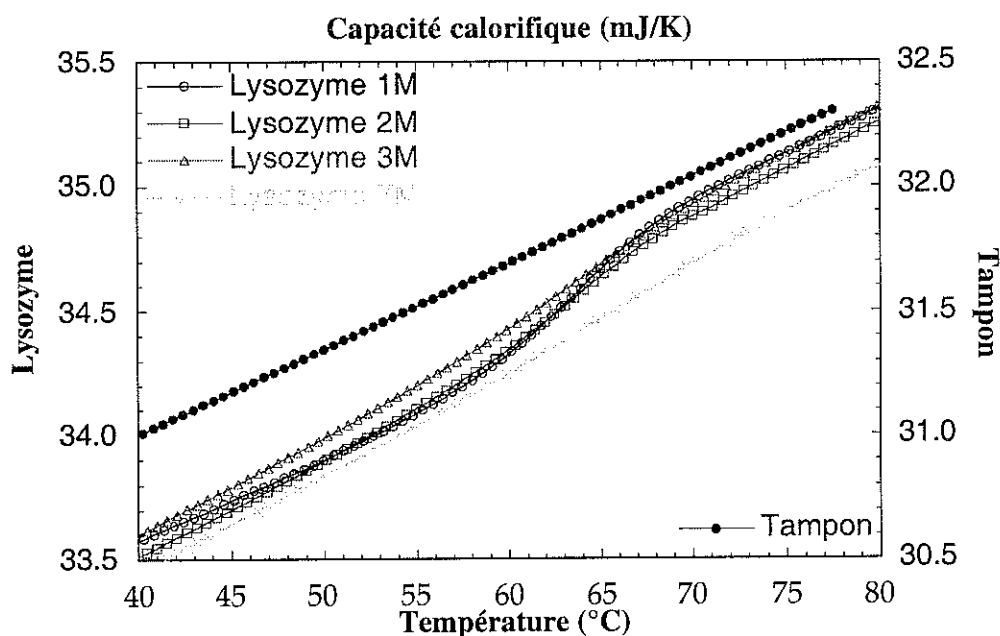


Figure III 39

Courbes de capacité calorifique en fonction de la température d'une solution de lysozyme à la concentration de 200 mg.ml⁻¹ dans un mélange aqueux d'acide citrique et de soude (pH=3). 1 M signifie première montée, 2 M est la deuxième montée réalisée après la redescente etc....

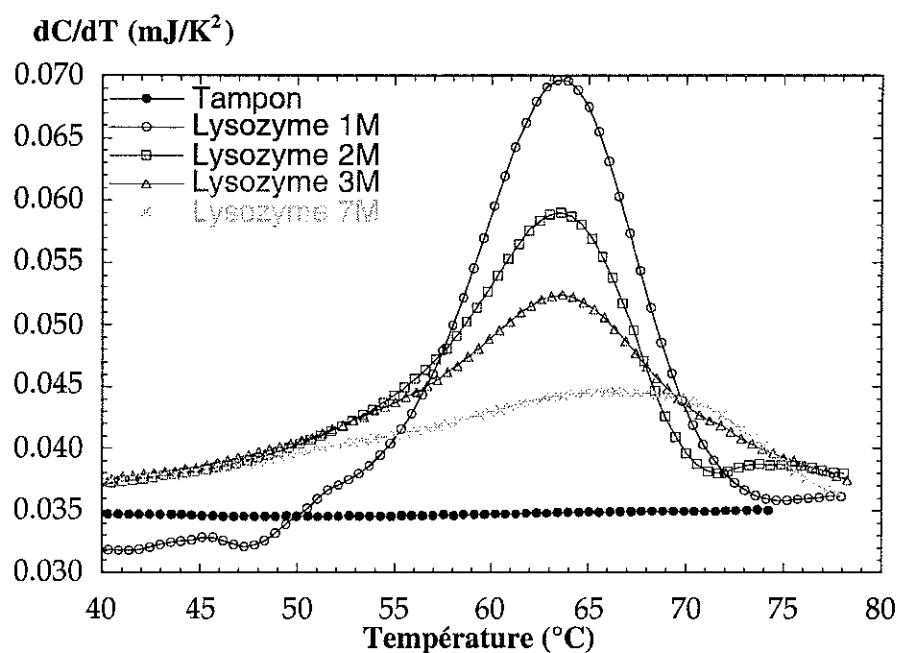


Figure III 40

Dérivées des courbes de la Figure III 39. 1M signifie première montée, 2M signifie deuxième montée, etc...

Après chaque cycle de montée et redescente en température, le phénomène thermique lié à la dénaturation du lysozyme est de moins en moins évident. Nous supposons qu'il existe une partie non négligeable des protéines qui ne retrouvent pas leur conformation initiale après un tel cycle "montée/descente". On peut supposer que certaines liaisons de la structure de la protéine sont irrémédiablement détruites ou bien qu'une partie des molécules de lysozyme a tendance à s'agréger. Une autre hypothèse est que les protéines interagissent fortement avec la surface de la cellule. Cette irréversibilité dans la dénaturation du lysozyme a aussi été mise en évidence pour des concentrations plus faibles et n'est pas uniquement due à la concentration élevée en lysozyme de la solution.

Notons enfin que non seulement l'effet lié à la dénaturation du lysozyme s'amointrit en fonction du nombre de cycles thermiques effectués, mais qu'en outre, l'effet lié à la dénaturation "s'étale" sur des plages de température de plus en plus larges. Si l'on remonte aux courbes brutes, pour lesquelles la courbe de capacité calorifique du tampon a été soustraite, et que l'on normalise chaque courbe à l'unité en la divisant par sa valeur à 80 °C, l'effet d'étalement en température est encore mieux mis en évidence (voir Figure III 41).

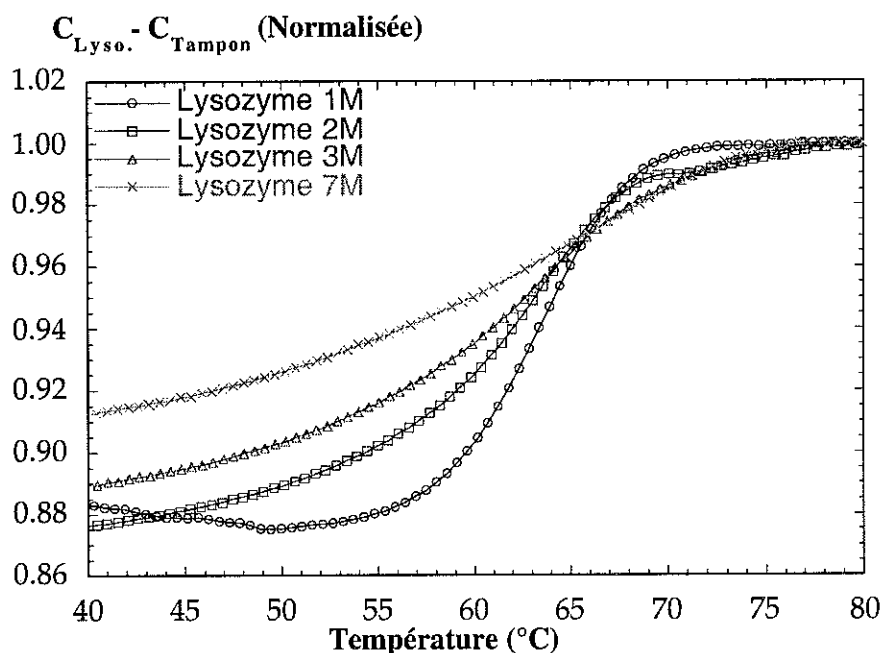


Figure III 41

Courbes de capacité calorifique du lysozyme auxquelles la courbe de capacité calorifique de la solution tampon a été retranchée, normalisées à l'unité en divisant par le maximum de la courbe à 80°C.

A notre connaissance, l'effet d'étalement en température du phénomène de dénaturation du lysozyme ainsi que son caractère irréversible dans le cas de nos expériences, n'ont jamais été montrés par ailleurs. Tous ces résultats demandent des études complémentaires (pureté de la solution, ...) pour être confirmés.

** Sous-structures et résultats obtenus sur la courbe brute suivant la température d'interpolation

Pour traiter la courbe brute obtenue, nous pouvons, comme nous venons de le faire, soit soustraire la courbe de capacité calorifique du tampon, soit, connaissant avec précision les plages de température pour lesquelles se produit la dénaturation et cela grâce à la dérivée première ou la dérivée seconde, faire ressortir l'effet produit sur la courbe $C(T)$. Dans ce cas :

- ◊ Les valeurs de la courbe $C(T)$ sont supprimées pour la gamme de température intéressante.
- ◊ La courbe restante est interpolée pour cette même gamme.
- ◊ La nouvelle courbe obtenue par interpolation est soustraite de la courbe $C(T)$ de départ.

Ce traitement mathématique est souvent utilisé par les spécialistes de DSC [18]. Dans notre cas, le résultat obtenu suivant la température de départ choisie pour l'interpolation ressemble, soit à un plateau (saut de capacité calorifique), soit à une transition (pic de capacité calorifique). Sur la Figure III 42 est représentée une courbe de capacité calorifique du lysozyme en fonction de la température de l'échantillon précédent ($C = 200 \text{ mg.ml}^{-1}$, $\text{pH} = 3$) pour une descente en température. La courbe d'interpolation ainsi que le résultat de l'algorithme précédent sont donnés sur cette même figure.

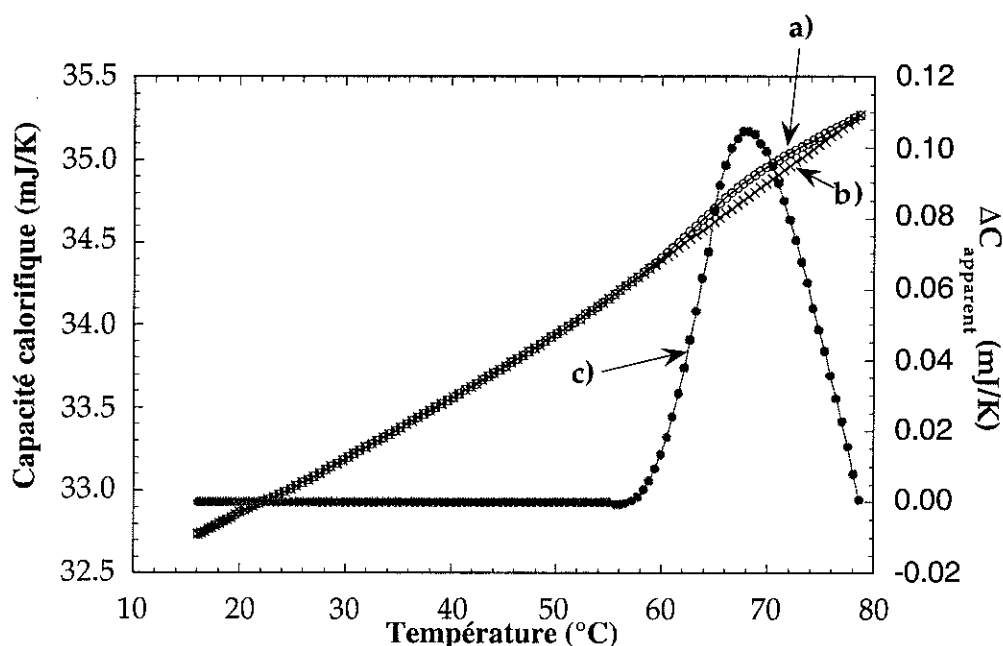


Figure III 42

- a) Courbe de capacité calorifique en fonction de la température d'une solution de lysozyme à la concentration de 200 mg.ml^{-1} dans une solution tampon constituée d'un mélange aqueux d'acide citrique et de soude ($\text{pH} = 3$) pour une descente en température.
- b) Résultat de l'interpolation de cette courbe lorsqu'on a enlevé les valeurs de la courbe brute $C(T)$ à partir de 55 °C .
- c) résultat de la soustraction des deux courbes précédentes.

Quand la courbe brute est interpolée à partir de 55 °C , un pic apparaît sur la courbe après le traitement mathématique, comme souvent dans les résultats obtenus par DSC. Il y a plusieurs façons de sélectionner les températures de départ relevantes pour l'interpolation. Dans notre cas, elles ont été choisies lorsqu'elles montrent l'apparition d'un changement dans la forme de la dérivée seconde (voir Figure III 43).

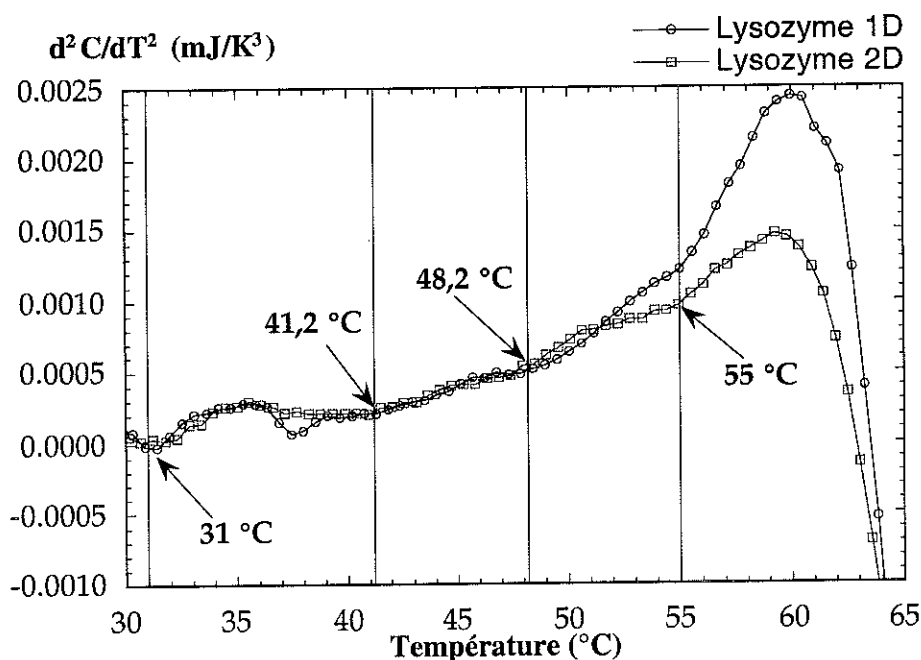


Figure III 43

Dérivées secondes des courbes $C(T)$ d'une solution de lysozyme à la concentration de 200 mg.ml⁻¹ dans la solution tampon de pH égal à 3, obtenues à partir de la première montée en température et de la descente suivante.

Si la courbe est interpolée à partir des autres températures marquées sur la figure précédente, il s'ensuit des allures de courbes différentes que nous pouvons interpréter, soit comme un saut de capacité calorifique (plateau), soit comme une transition (pic) (voir Figure III 44). L'apparition de ces changements dans les dérivées secondes, pour toutes les mesures réalisées sur le même échantillon, se produit à peu près aux mêmes températures. C'est pourquoi nous pensons que ce ne sont pas des artefacts expérimentaux. Nous supposons qu'ils sont liés à des effets thermiques différents lors de la dénaturation du lysozyme, comme par exemple ceux produits lors des différentes phases du dépliement ou repliement de la protéine lorsque la température augmente ou diminue. Ils peuvent aussi être la signature d'impuretés présentes dans la solution. Etant à la limite de la résolution du calorimètre, nous resterons très prudents quant à ces différentes hypothèses.

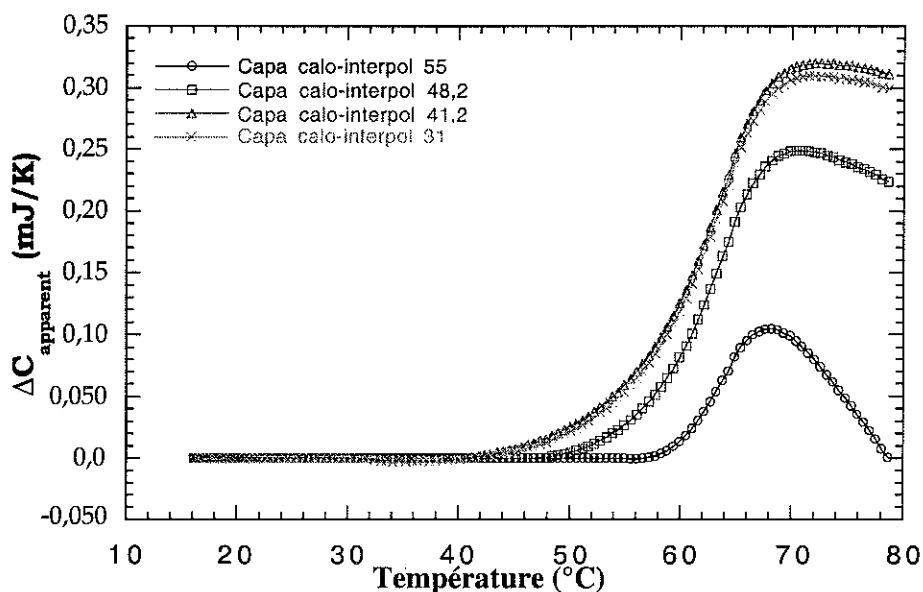


Figure III 44

Courbes de capacité calorifique apparente après traitement suivant interpolation à différentes températures.

Pour l'instant, compte tenu de ces premiers résultats, nous ne pouvons interpréter complètement les formes des courbes de la capacité calorifique du lysozyme en fonction de la température puisqu'elles dépendent de notre mode de traitement par interpolation. Cependant, nous pouvons par intégration des pics ou plateaux obtenus, remonter à des valeurs de l'enthalpie de réaction ou de dénaturation du lysozyme comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

**** Etude de la dénaturation du lysozyme en fonction de la concentration de lysozyme dans la solution tampon**

Dans une autre série d'expériences nous avons effectué des mesures de capacité calorifique pour des concentrations de lysozyme de 5 mg.ml⁻¹, 40 mg.ml⁻¹, 200 mg.ml⁻¹ (0,34 mM, 2,74 mM, 13,7 mM). Le pH de la solution de lysozyme à 5 mg.ml⁻¹ était de 4,5, alors que pour les deux autres solutions le pH était de 3. L'enthalpie de dénaturation est calculée par intégration de l'aire sous les pics résultants de la méthode d'interpolation. Cette enthalpie est représentée en fonction de la concentration en lysozyme des trois solutions différentes (voir Figure III 45).

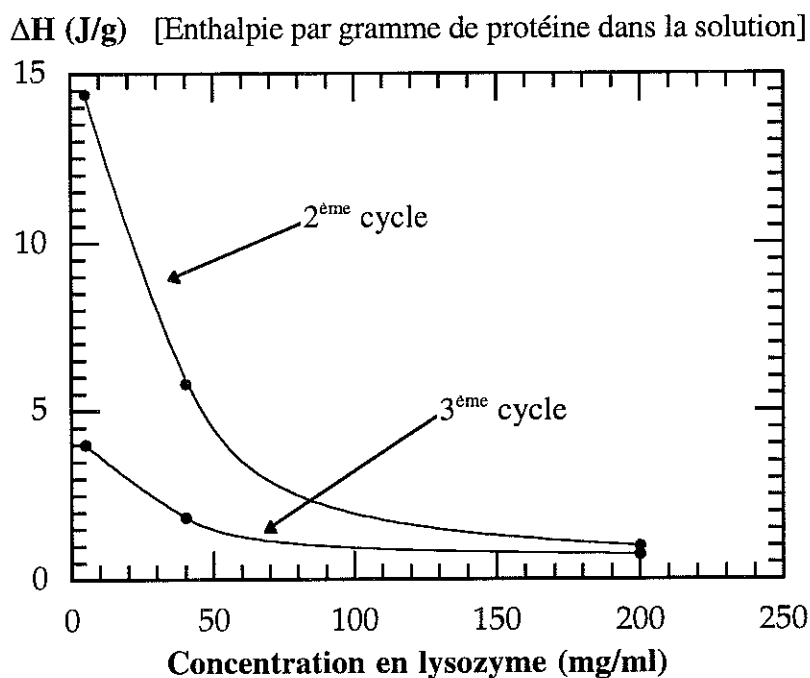


Figure III 45

Enthalpie de dénaturation du lysozyme en fonction de la concentration en lysozyme de la solution.

L'enthalpie mesurée n'est pas proportionnelle à la concentration en lysozyme de la solution mais tend vers une valeur limite pour la solution de concentration 200 mg.ml⁻¹. De plus, l'énergie de dénaturation par gramme de protéine décroît quand la concentration augmente. L'irréversibilité dont nous avons déjà parlé suivant le nombre de cycles thermiques effectués est moins apparente pour la solution de concentration 200 mg.ml⁻¹, solution pour laquelle la saturation est atteinte (précipitation, solution opalescente). Cependant, l'enthalpie peut dépendre aussi du tampon et du pH de la solution. Il faut donc être prudent quant à la validité de la forme logarithmique des deux courbes de la Figure III 45. La valeur de l'enthalpie de dénaturation du lysozyme que nous avons calculée à partir des courbes C(T) est comprise entre 1 et 10 calories par gramme de lysozyme (⁸).

(⁸) : Les calculs de l'enthalpie ont été réalisés pour le deuxième et le troisième cycle thermique uniquement, une erreur de manipulation n'ayant pas permis d'avoir toutes les données lors de la première montée.

III.3.4 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre l'intérêt que peuvent avoir des mesures calorimétriques sur divers échantillons, intérêt dû en partie au gain en résolution de notre appareillage par rapport aux calorimètres classiques. Ce point nous semble fondamentalement important pour l'étude calorimétrique d'échantillons biologiques, dont les effets thermiques sont souvent très faibles et masqués par la valeur élevée de la chaleur spécifique de l'eau. Le petit volume de prélèvement (échantillon + solvant) nécessaire à la mesure nous semble par ailleurs un aspect intéressant pour l'étude d'échantillons rares et coûteux. Cependant, les études calorimétriques que nous avons effectuées, tant sur les liquides organiques que sur l'eau et l'eau lourde ainsi que sur la dénaturation du lysozyme en solution aqueuse, doivent être complétées. De nouvelles expériences, notamment avec une cellule dotée d'un joint sans influence sur les mesures, seront nécessaires à la validation des résultats trouvés. Une meilleure compréhension du comportement de la cellule et de la méthode alternative en général pour interpréter la forme des courbes obtenues reste à acquérir. Des développements théoriques plus poussés, grâce par exemple à la comparaison des résultats obtenus avec d'autres méthodes expérimentales et grâce à d'autres expériences, doivent maintenant être envisagés dans un prochain travail.

Conclusion

La calorimétrie est une méthode expérimentale utilisée depuis fort longtemps. On attribue les premières mesures de chaleurs latentes à Black et Watt en 1757 [26, 27]. Elle s'applique depuis de nombreuses années à des domaines variés : étude des polymères, étude des colles, industrie agro-alimentaire, industrie pétrolière, pharmacologie, botanique, biologie, oenologie et avec des moyens toujours plus performants.

Au cours des dernières décennies, des technologies nouvelles ont vu le jour en micro-électronique. Elles ont ensuite été mises à profit dans le développement de nouvelles générations de capteurs, plus petits et plus sensibles. Dans un même temps sont apparus des systèmes d'acquisition numérique : convertisseurs Numérique/Analogique et Analogique/Numérique, cartes d'acquisition rapides. De même, l'utilisation d'ordinateurs de plus en plus puissants pour commander les chaînes de mesure ainsi que la création de logiciels adaptés au stockage des données et à l'exploitation des résultats ont amélioré la qualité des expériences. La calorimétrie, qui bénéficie aujourd'hui de tous ces progrès technologiques, va pouvoir davantage s'intégrer dans le parc des appareillages utilisés dans le domaine en pleine expansion qu'est celui des biotechnologies.

La calorimétrie est en effet la source de données nécessaires et essentielles que n'apportent pas d'autres méthodes comme par exemple la spectroscopie. Parmi toutes les méthodes expérimentales existantes, elle est la seule qui puisse sonder de manière directe les différents états de la matière au niveau énergétique. Par la mesure d'une grandeur physique telle que la capacité calorifique, il est possible d'atteindre les grandeurs thermodynamiques fondamentales que sont l'enthalpie, l'entropie, l'énergie libre d'un système. Ces grandeurs sont la signature directe des transferts de chaleur, des échanges d'énergie ou des variations d'entropie à l'intérieur de la matière lorsque varie un paramètre extérieur tel que la température ou le champ magnétique : les connaître, c'est connaître le comportement thermique d'un échantillon et avoir la possibilité de remonter jusqu'à sa structure moléculaire.

Au cours de ce travail de thèse, qui s'est déroulé en trois étapes essentielles, nous avons conçu et réalisé un appareillage de microcalorimétrie à très haute résolution, susceptible de mesurer des variations de capacité calorifique en fonction de la température de quelques dizaines de nanojoules par Kelvin, sur des corps à l'état solide ou liquide dont la capacité calorifique est de quelques dizaines de millijoules par Kelvin (pour un volume d'échantillon de 5 mm³).

La première étape de ce travail a fait appel aux techniques de micro-électronique telles que les dépôts de couches minces, la micro-photolithographie, les gravures ioniques et chimiques, les plasmas RIE et oxygène, etc..., pour l'élaboration d'une cellule de mesure fiable et robuste,

véritable coeur du microcalorimètre, adaptée à la méthode originale de mesure de capacité calorifique par oscillation de la température.

La deuxième étape, s'appuyant sur l'expérience du laboratoire acquise depuis de nombreuses années dans les mesures de bas niveau de bruit, a vu le montage d'une chaîne électronique d'acquisition très performante qui assure la transmission des données entre la cellule de mesure du microcalorimètre et l'ordinateur, véritable gestionnaire de la mesure.

La dernière étape a constitué en l'utilisation du microcalorimètre pour les mesures de la capacité calorifique d'une large gamme d'échantillons, qui ont largement montré les performances de ce nouvel appareillage. En effet, nous avons confirmé l'intérêt de la méthode calorimétrique utilisée pour l'étude des transitions de phase dans les polymères (qui sont caractérisées, entre autres, par des constantes de temps qui peuvent s'étaler sur plusieurs décades). Il est apparu qu'en faisant varier la fréquence des oscillations de la température de l'échantillon, on devrait pouvoir remonter à la cinétique de ces transitions. Cet aspect a été abordé pour le Teflon et demande à être développé, notamment par l'introduction d'une chaîne d'acquisition numérique mieux adaptée à ce type de mesure.

Nous avons par ailleurs engagé une étude du comportement thermique de plusieurs liquides organiques purs. La grande résolution du microcalorimètre peut permettre la détection de changements d'ordre effectifs ou de réarrangements moléculaires très difficiles à observer par les méthodes usuelles (en raison de la faiblesse de leur impact sur les grandeurs physiques intrinsèques au liquide étudié).

Nous avons ensuite étudié les comportements de la chaleur spécifique de l'eau et de l'eau lourde, ce qui nous a permis de constater l'énorme complexité du plus familier des liquides.

En dernière partie, nous avons étudié la dénaturation (et renaturation) par la chaleur d'une protéine commune, le lysozyme, diluée dans un solvant aqueux. A cette occasion, nous avons mis en évidence des effets déjà connus en biologie comme la variation de la température de dénaturation en fonction du pH de la solution, mais aussi des effets pas toujours clairement étudiés comme le caractère irréversible de la dénaturation du lysozyme. D'autres effets qui pourraient conduire à des domaines de recherche intéressants ont aussi été mis en évidence comme l'élargissement de la gamme de température sur laquelle se réalise la dénaturation en fonction du nombre de cycles thermiques effectués et l'apparition de sous-structures lors de la dénaturation de cette protéine.

A ce stade, il faut insister sur l'importance que peuvent prendre les mesures de capacité calorifique réalisées avec ce microcalorimètre dans le domaine de la biologie : en effet, les macromolécules biologiques sont, à l'état naturel, très fortement diluées dans le milieu aqueux intra et extra-cellulaire. Les quantités de chaleur dégagées ou absorbées par une protéine lorsque la température varie sont faibles et souvent compensées par les interactions avec le milieu aqueux. De plus, ces événements thermiques peuvent se produire sur des gammes de température de plusieurs dizaines de degrés, ce qui réduit d'autant plus l'amplitude des effets à détecter. Les appareillages connus de calorimétrie du type DSC (Differential Scanning Calorimetry), ATD (Analyse Thermique Différentielle), ITC (Isothermal Titration Calorimetry) n'ont pas la résolution nécessaire pour détecter des effets thermiques fins en milieu aqueux. La méthode de mesure utilisée, qui revient fondamentalement à une lecture de température continue, est très difficile à mettre en oeuvre au niveau de la chaîne de mesure : par exemple le moindre effet thermoélectrique dans les câbles de la chaîne peut parasiter l'expérience, entraînant des dérives du signal. Dans le cas des appareillages de type différentiel, il faudrait pour que la méthode ait un sens que les volumes de la cellule de référence et de la cellule contenant l'échantillon soient identiques à 10^{-5} voire 10^{-6} près, ce qui est difficile à concevoir pour des cellules d'un volume de l'ordre du millilitre. Il faudrait, de la même manière, que les valeurs absolues des capacités calorifiques de l'échantillon et de la référence soient identiques à 10^{-5} voire 10^{-6} près. Quand on sait que la présence de l'échantillon biologique change la capacité calorifique du solvant, cela paraît impossible à réaliser, même avec des volumes de cellules strictement identiques. Pour finir, les volumes des cellules utilisées (à notre connaissance les plus petits volumes seraient de 500 mm^3) sont trop grands pour permettre une homogénéité parfaite de la température de l'échantillon au cours des rampes de température. La faible valeur de la diffusivité thermique des liquides accroît d'autant cette difficulté. Mais cependant, pour des effets thermiques suffisamment importants, la comparaison des résultats obtenus par notre calorimètre avec des calorimètres de type DSC, pourrait amener des résultats intéressants et complémentaires de part la nature même de ces deux différentes méthodes (la méthode de mesure utilisée dans les DSC est une méthode "à fréquence nulle").

Actuellement, les caractéristiques fondamentales de notre microcalorimètre sont les suivantes :

◇ La résolution sur la mesure de capacité calorifique est $\frac{\Delta C}{C} = \pm 2.10^{-6}$.

◇ Le volume d'échantillon utile à la mesure est de 5 μl .

Ce dernier point est d'un intérêt non négligeable pour des mesures calorimétriques sur des échantillons en biologie ou en médecine, domaines dans lesquels la synthèse et la purification des échantillons sont souvent coûteuses.

Perspectives

Les quelques premières mesures sur les liquides seront généralisées à la recherche de changements organisationnels (effets pré-transitionnels, changement de phase, ...). Les résultats découverts dans ce domaine (quinoline, eau, ...etc) seront confirmés ou infirmés par de nouvelles mesures. Les résultats acquis sur la dénaturation du lysozyme feront de même l'objet de nouvelles expériences. Cette étude sera généralisée à d'autres échantillons biologiques dilués dans un solvant aqueux et dont les effets thermiques sont très faibles : nous envisageons par exemple d'étudier la fusion de brins d'ADN de synthèse de quelques paires de bases seulement, actuellement uniquement étudiée par spectroscopie d'absorption. Dans cette optique, la mesure directe de la dérivée de la capacité calorifique en fonction de la température est envisagée.

Le remplacement de la chaîne de mesure actuelle par une chaîne d'acquisition entièrement numérique va permettre l'étude systématique de la capacité calorifique en fonction de la température pour des fréquences d'oscillation variables, sur des échantillons de polymères et de matières plastiques.

Enfin, nous envisageons de fabriquer un appareillage de calorimétrie différentielle à balayage à haute résolution, pour effectuer des mesures de capacité calorifique en parallèle avec celles réalisées avec notre microcalorimètre, pour établir une comparaison systématique entre les résultats obtenus par les deux méthodes sur des échantillons identiques.

Bibliographie

- [1] : M. Futatsugi, T. Fukuzono, Y. Saruyama, Polymer Communication, 1989, Vol 30, January
- [2] : E. Wilhelm, A. Inglese and J-P. E. Grolier, Thermochemica Acta, 187 (1991) 113-120
- [3] : H. V. Kehiaian and J-P. E. Grolier, Fluid Phase Equilibria, 5 (1980/1981) 159-189
- [4] : J-P. E. Grolier, Pure and Appl. Chem., Vol 62, n° 11, p. 2115-2120, 1990
- [5] : M. Pintos, R. Bravo, M. C. Baluja and al, and G. Roux-Desgranges and J-P. E. Grolier, Can. J. Chem., Vol. 66, 1988
- [6] : D. J. Eatough, S. L. Wolfey, L. J. Dungan and al., Journal of Energy and Fuels, 1987, 1, 94
- [7] : W.V. Steele, D.G. Archer, R.D. Chirico and al., Chem. Thermodynamics, 20, 1233 (1988)
- [8] : T. Eisner, R. C. Morgan, A. B. Attygalle and al., The Journal of Experimental Biology 200, 2493-2500 (1997)
- [9] : D. Jalabert, J. B. Robert, H. Roux-Buisson, Eur. Phys. Lett., **15** (4), 435 (1991)
- [10] : D. Jalabert, J. B. Robert, Mol. Phys., **79** (3), 673 (1993)
- [11] : J. B. Robert, J. C. Boubel, D. Canet, Mol. Phys., **90** (3), 399 (1997)
- [12] : D. Jalabert, Etude de la variation de propriétés physiques de la quinoline liquide et de composés homologues en fonction de la température, Thèse, Physique, SNCI CNRS, 1984
- [13] : L. Gauthier, Thèse en cours, CRTBT GRENOBLE
- [14] : J. D. Watson, La Double Hélice, Jeune Science Robert Laffont
- [15] : J. Zaccai, C. Garrec, Les Macromolécules du Vivant, structure, dynamique et fonction, CNRS Editions, Nathan Université 1998
- [16] : P. L. Privalov, Problems and Prospect in the Microcalorimetry of Biological Macromolecules, Methods in Enzymology, 1998 In press
- [17] : Edited by C. H. W. Hirs, Methods in Enzymology, Vol 131, Enzyme Structure, part L, Academic Press Inc
- [18] : Edited by J. E. Ladbury, B. Z. Chowdhry, Biocalorimetry (application of calorimetry in the biological sciences), Wiley 1998
- [19] : P. L. Privalov, Pure and Appl. Chem., Vol. 52, pp. 479-497 (1980)
- [20] : G. Privalov, V. Kavina, E. Freire, P. L. Privalov, Analytical Biochemistry 232, 79-85(1995)
- [21] : J. Teixeira, La Recherche, N° 324 octobre 1999, p 36
- [22] : C. Bon, Etude structurale et dynamique de l'eau à l'intérieur et autour du lysozyme triclinique d'oeuf de poule, Thèse de doctorat, Physique, ILL, 1998
- [23] : Handbook of Chemistry and Physics, 78TH Edition, 1997-1998
- [24] : Edited by F. Franks, Water, a Comprehensive Treatise, Plenum Press, 1972
- [25] : Collaboration avec A. Mitraki, J. Vicat et J. Zaccai de l'IBS de Grenoble.
- [26] : J. C. Maxwell, La Chaleur, Editions J. Gabay, Rééditions du mémoire de 1891
- [27] : D. V. Fenby, Calorimetry in the Eighteenth Century : The Irvine Theory and its Applications, Otago, Dunedin, New Zealand

Annexes

Annexe 1 : La méthode de mesure de capacité calorifique par oscillation de température (méthode alternative)

a) Cas simple

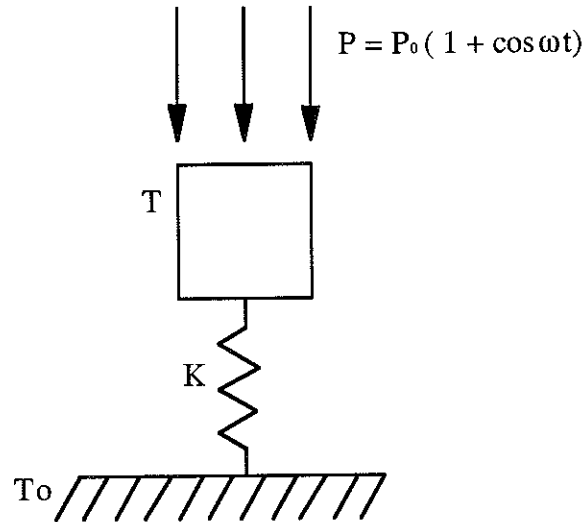


Figure 1

Schéma de principe de la calorimétrie alternative : une puissance thermique oscillante est fournie à un échantillon relié par un pont thermique à une source froide.

La puissance thermique oscillante est dissipée dans l'échantillon par le biais d'une résistance, de valeur R , alimentée par un courant alternatif : $I = I_0 \cos\left(\frac{\omega}{2}t\right)$

La puissance dissipée s'écrit alors : $P = \frac{RI_0^2}{2}(1 + \cos(\omega t))$

Si l'on pose $P_0 = \frac{RI_0^2}{2}$ alors $\boxed{P = P_0(1 + \cos(\omega t))}$ (1)

Remarque

On remarque que $P_0 = \frac{1}{T} \int_0^T RI^2(t) dt$

P_0 représente la puissance moyenne fournie par la résistance pendant une période d'oscillation du courant.

L'équation calorifique différentielle qui gouverne le système est la suivante :

$$P = C \frac{dT}{dt} + K(T - T_0) \quad (2)$$

On pose $U = T - T_0$ et donc l'équation (2) devient $P = C \frac{dU}{dt} + KU$ (3)

L'équation homogène associée est : $C \frac{dU}{dt} + KU = 0$

On pose $\tau = \frac{C}{K}$, la résolution de cette équation donne : $U = Ae^{-\frac{t}{\tau}}$, A étant une constante arbitraire.

Pour résoudre l'équation (3), nous utilisons la méthode de variation de la constante dans laquelle $A = A(t)$.

Pour simplifier le calcul la puissance P s'écrit en notation complexe : $P = P_0(1 + e^{i\omega t})$.

Finalement A s'écrit :

$$A(t) = \frac{\tau P_0}{C} e^{\frac{t}{\tau}} + \frac{1}{\left(i\omega + \frac{1}{\tau}\right)} \frac{P_0}{C} e^{\left(i\omega + \frac{1}{\tau}\right)t} + B \quad (4)$$

et $U = A(t)e^{-\frac{t}{\tau}}$ (il faut reprendre la partie réelle pour avoir la vraie valeur de U)

Pour trouver B, on dit que à $t = 0$, $T = T_0$ et donc $U = 0$.

On trouve

$$B = -\frac{P_0}{K} \left(1 + \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2}\right) \quad (5)$$

Finalement

$$U = \frac{P_0}{K} + \frac{P_0}{K(1 + (\omega\tau)^2)} (\cos(\omega t) + \omega\tau \sin(\omega t)) - \frac{P_0}{K} \left(1 + \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2}\right) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (6)$$

Si on pose $\tan \alpha = \omega\tau$, alors

$$\begin{cases} \sin \alpha = \frac{\omega\tau}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}} \\ \cos \alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}} \end{cases}$$

En remarquant que $\cos(\omega t - \alpha) = \cos(\omega t)\cos \alpha + \sin(\omega t)\sin \alpha$, alors U s'écrit :

$$U = \frac{P_0}{K} + \frac{P_0}{K\sqrt{1+(\omega\tau)^2}} \cos(\omega t - \alpha) - \frac{P_0}{K} \left(1 + \frac{1}{1+(\omega\tau)^2}\right) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (7), \text{ avec } \alpha = \arctg(\omega\tau)$$

Physiquement :

♦ Si le temps de mesure est suffisamment long, le terme exponentiel s'élimine; la méthode de mesure est une méthode dite d'état stationnaire, le terme transitoire disparaissant au bout d'un certain temps. Dans notre application typiquement $\tau \approx 1s$.

Dans ce cas en remarquant que $\sqrt{1+(\omega\tau)^2} = \frac{\omega C}{K} \sqrt{1 + \frac{1}{(\omega\tau)^2}}$ alors :

$$U = T - T_0 = \frac{P_0}{K} + \frac{P_0}{\omega C} \left(1 + \frac{1}{(\omega\tau)^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \cos(\omega t - \alpha) \quad (8)$$

L'élévation de température par rapport au bain est la somme d'un terme constant et d'un terme oscillant au double de la fréquence du courant alternatif alimentant le chauffage et dont l'amplitude est inversement proportionnelle à la capacité calorifique de l'échantillon.

b) Prise en compte des échanges thermiques et des capacités calorifiques des résistances de mesure

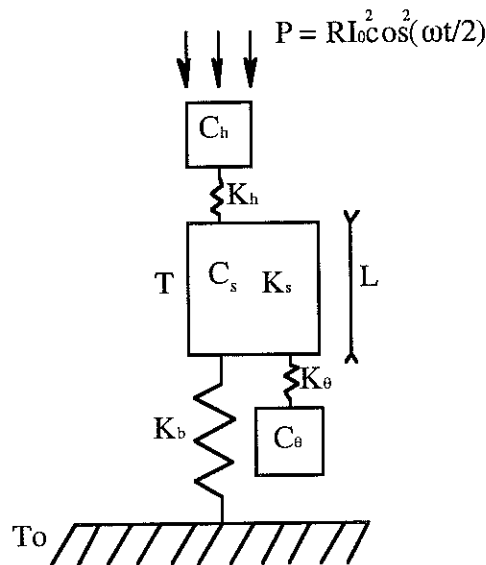


Figure 2

Schéma de principe de la calorimétrie alternative, dans lequel la diffusivité thermique de l'échantillon, les chaleurs spécifiques du chauffage et du thermomètre ainsi que leurs conductances de contact avec l'échantillon, sont prises en compte.

Dans ce cas le système d'équations différentielles de la propagation de la chaleur qui régit ce système est :

$$\begin{cases} C_h \dot{T}_h = RI_0^2 \cos^2\left(\frac{\omega}{2}t\right) - K_h(T_h - T_s) \\ C_s \dot{T}_s = K_h(T_h - T_s) - K_b(T_s - T_b) - K_\theta(T_s - T_\theta) \\ C_\theta \dot{T}_\theta = K_\theta(T_s - T_\theta) \end{cases}$$

Si on exprime T_s comme une fonction de T_θ et $\dot{T}_\theta$ (3^{ème} équation).

Si on exprime $\dot{T}_s$ comme une fonction de $\dot{T}_\theta$ et $\ddot{T}_\theta$ (on dérive l'équation qu'on vient d'obtenir).

Si on exprime T_h comme une fonction de $\dot{T}_s$, T_s et T_θ (2^{ème} équation).

Si on exprime $\dot{T}_h$ comme une fonction de T_h c'est à dire de $\dot{T}_s$, T_s et T_θ (1^{ère} équation).

Finalement on exprime tout en fonction de T_θ , $\dot{T}_\theta$, $\ddot{T}_\theta$ et $\ddot{T}_\theta$ et on arrive à :

$$\ddot{T}_\theta \frac{C_s C_\theta C_h}{K_b K_\theta K_h} + \frac{\ddot{T}_\theta}{K_b} \left(C_s \frac{C_\theta}{K_\theta} + C_h \frac{C_\theta}{K_\theta} + C_s \frac{C_h}{K_h} + C_\theta \frac{C_h}{K_h} + K_b \frac{C_\theta C_h}{K_\theta K_h} \right) + \dot{T}_\theta \left(\frac{C_s + C_\theta + C_h}{K_b} + \frac{C_\theta}{K_\theta} + \frac{C_h}{K_h} \right) + T_\theta = \frac{RI_0^2}{2K_b} (1 + \cos(\omega t)) + T_b$$

$$\text{En posant } \begin{cases} P_0 = \frac{RI_0^2}{2} \\ C = C_s + C_\theta + C_h \\ \tau_s = \frac{C}{K_b} \\ \tau_\theta = \frac{C_\theta}{K_\theta} \\ \tau_h = \frac{C_h}{K_h} \end{cases} \quad \text{alors}$$

$$\ddot{T}_\theta \frac{C_s}{K_b} \tau_\theta \tau_h + \ddot{T}_\theta \left[\left(\tau_s - \frac{C_\theta}{K_b} \right) \tau_\theta + \left(\tau_s - \frac{C_h}{K_b} \right) \tau_h + \tau_\theta \tau_h \right] + \dot{T}_\theta (\tau_s + \tau_\theta + \tau_h) + T_\theta = \frac{P_0}{K_b} (1 + \cos(\omega t)) + T_b$$

1^{ère} hypothèse

Les capacités calorifiques du thermomètre et du chauffage sont négligeables par rapport à celle de l'échantillon.

Par conséquent :

$$\ddot{T}_\theta \tau_s \tau_\theta \tau_h + \ddot{T}_\theta [\tau_s (\tau_\theta + \tau_h) + \tau_\theta \tau_h] + \dot{T}_\theta (\tau_s + \tau_\theta + \tau_h) + T_\theta = \frac{P_0}{K_b} (1 + \cos(\omega t)) + T_b \quad (9)$$

Cette équation différentielle est de la forme : $a\ddot{T}_\theta + b\dot{T}_\theta + cT_\theta + T_\theta = e + f \cos(\omega t)$ (10)

C'est une équation différentielle linéaire. Nous pouvons donc trouver la solution sous la somme d'un terme constant et d'une solution en $\cos(\omega t)$.

Le terme constant se trouve immédiatement : $T_\theta = e = \frac{P_0}{K_b} + T_b$ (11)

Pour trouver la solution oscillante on pose :

$$\begin{cases} T_\theta = \rho e^{i\omega t} \\ \dot{T}_\theta = \rho i \omega e^{i\omega t} \\ \ddot{T}_\theta = -\rho \omega^2 e^{i\omega t} \\ \ddot{T}_\theta = -i\rho \omega^3 e^{i\omega t} \end{cases}$$

(on passe en notation complexe pour simplifier les calculs).

Donc en remplaçant dans (10) : $-i\rho \omega^3 e^{i\omega t} - b\rho \omega^2 e^{i\omega t} + i\rho \omega e^{i\omega t} + \rho e^{i\omega t} = f e^{i\omega t}$

On tire ρ de cette équation et en posant $\rho = \rho_0 e^{-i\alpha}$ on trouve :

$$\begin{cases} \rho_0 = f \sqrt{\frac{1}{(1 - b\omega^2)^2 + (c\omega - a\omega^3)^2}} \\ \tan \alpha = \frac{c\omega - a\omega^3}{1 - b\omega^2} \end{cases}$$

En remplaçant a, b, c, f par leurs valeurs, après quelques calculs et en se souvenant que $\frac{K_b}{C} = \frac{1}{\tau_s}$,

puis en prenant la partie réelle, on arrive à :

$$T_\theta = T_b + \frac{P_0}{K_b} + \frac{P_0}{\omega C} \left[1 + \frac{\tau_\theta^2 + \tau_h^2}{\tau_s^2} + \omega^2 \left(\tau_\theta^2 + \tau_h^2 + \frac{(\tau_\theta \tau_h)^2}{\tau_s^2} \right) + \frac{1}{(\omega \tau_s)^2} + \omega^4 (\tau_\theta \tau_h)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \cos(\omega t - \alpha) \quad (12)$$

$$\tan \alpha = \frac{\left(1 + \frac{\tau_\theta + \tau_h}{\tau_s} - \tau_\theta \tau_h \omega^2 \right)}{\frac{1}{\omega \tau_s} - \omega \left(\tau_\theta + \tau_h + \frac{\tau_\theta \tau_h}{\tau_s} \right)} \quad (13)$$

Avec les conditions suivantes :

$$\frac{1}{(\omega\tau_s)^2} = \varepsilon \ll 1 \text{ (condition d'adiabaticité).}$$

$\omega^2(\tau_\theta^2 + \tau_h^2) = \delta \ll 1$ et $\omega^2\tau_\theta^2 = \delta_1 \ll 1$ et $\omega^2\tau_h^2 = \delta_2 \ll 1$ (conditions des temps de réponses rapides des éléments de mesure).

Alors en ne gardant que les termes au premier ordre en $\varepsilon, \delta, \delta_1, \delta_2$ l'équation (12) s'écrit :

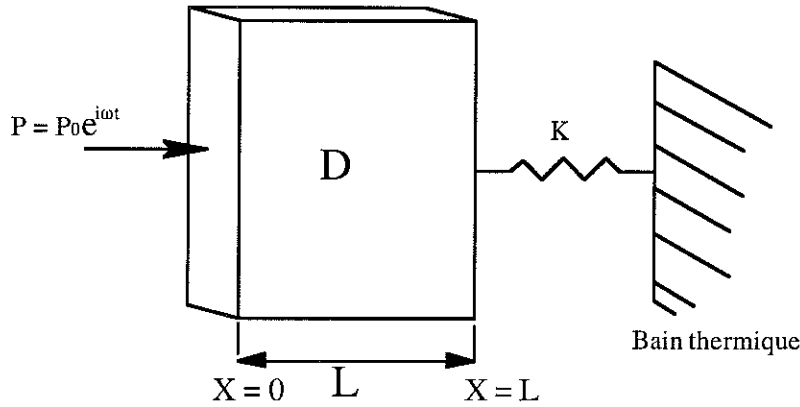
$$T_\theta = T_b + \frac{P_0}{K_b} + \frac{P_0}{\omega C} \left[1 + \frac{1}{(\omega\tau_s)^2} + \omega^2(\tau_\theta^2 + \tau_h^2) \right]^{-\frac{1}{2}} \cos(\omega t - \alpha) \quad (14)$$

et l'équation (13) s'écrit :

$$\tan \alpha = \frac{\omega C}{K_b} \left[1 + \frac{1}{(\omega\tau_s)^2} + \omega^2(\tau_\theta^2 + \tau_h^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

c) Prise en compte de la diffusivité thermique de l'échantillon

Reportons nous à la figure I7 de la page 21 du chapitre I :



Les notations de certaines grandeurs physiques utilisées dans la suite de cette annexe sont définies comme suit :

$P_s(0, t) = \frac{P_0 e^{i\omega t}}{S}$, puissance par unité de surface dissipée dans l'échantillon exprimée à l'abscisse $x = 0$ en W.cm^{-2} (le terme de puissance continue est volontairement omis).

$D = \frac{k}{\rho c}$, diffusivité thermique de l'échantillon exprimée en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$.

ω , fréquence angulaire de l'oscillation de température de l'échantillon exprimée en rad.s^{-1} .

L, longueur (ou épaisseur) de l'échantillon exprimée en cm.

K_b , conductance de la fuite thermique entre l'échantillon et le bain thermique exprimée en W.K^{-1} .

Dans cette situation, la longueur caractéristique du problème (longueur de diffusion de la chaleur dans l'échantillon) est $l_0 = \sqrt{\frac{2D}{\omega}}$.

On pose $\kappa = \frac{1}{l_0} = \sqrt{\frac{\omega}{2D}}$, nombre d'onde caractéristique du problème qui s'exprime en cm^{-1} .

Dans un régime thermique stationnaire, la loi de Fourier appliqué à une tranche perpendiculaire de l'échantillon d'abscisse x est :

$$P_s(x, t) = -k \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \quad (16)$$

où $P_s(x)$ est la puissance thermique par unité de surface (flux de chaleur ⁽¹⁾, [1]) qui traverse la tranche d'échantillon d'abscisse x.

En remarquant que, au temps t, la différence entre le flux rentrant dans le volume $v = S.dx$ par la tranche perpendiculaire de l'échantillon d'abscisse x et le flux sortant de ce volume par la tranche perpendiculaire de l'échantillon d'abscisse x + dx, augmente la quantité de chaleur par unité de temps de ce volume de la grandeur $C \frac{\partial T(x, t)}{\partial t}$, où C est la capacité calorifique du volume v, Fourier parvient à l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} \quad (17)$$

Dans notre application, nous désirons trouver la température $T(L, t)$ de l'échantillon à l'abscisse L (endroit où se trouve le thermomètre) en fonction des différentes grandeurs physiques connues comme $P_s(0, t)$, K_b , T_b , D, C, etc... qui régissent le système thermique.

⁽¹⁾ : Fourier fut le premier à introduire la notion de flux de chaleur (quantité de chaleur par unité de surface et unité de temps) dans le manuscrit qu'il remit à l'académie des sciences en 1811.

Pour ce faire, nous utilisons la méthode des matrices [2], méthode qui permet de relier, connaissant les équations de la chaleur qui régissent le système et les résolvant, la température et le flux de chaleur à l'intersection des différentes parties du système de diffusivités thermiques différentes. Par exemple on peut écrire :

$$\begin{pmatrix} T(L,t) \\ P_s(L,t) \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} T(0,t) \\ P_s(0,t) \end{pmatrix} \quad (18)$$

où M est la matrice de passage entre la face de l'échantillon d'abscisse 0 et celle d'abscisse L .

De même on a :

$$\begin{pmatrix} T_b \\ P_{b,s} \end{pmatrix} = M' \begin{pmatrix} T(L,t) \\ P_s(L,t) \end{pmatrix} \quad (19)$$

où T_b et $P_{b,s}$ sont la température et le flux de chaleur au niveau du bain thermique et M' est la matrice de passage entre la face de l'échantillon d'abscisse L et la bain thermique via la conductance K_b .

D'où, on a aussi :

$$\begin{pmatrix} T_b \\ P_{b,s} \end{pmatrix} = M' M \begin{pmatrix} T(0,t) \\ P_s(0,t) \end{pmatrix} \quad (20)$$

A ce stade, il est nécessaire de connaître exactement M et M' :

M' est facile à déterminer car on sait que le régime thermique est stationnaire, donc que $P_{b,s} = P_s(L,t)$ (flux de chaleur constant de l'échantillon vers le bain thermique) et que d'après la loi de Fourier $P_s(L,t) = K_{b,s}(T(L,t) - T_b)$ avec $K_{b,s} = \frac{K_b}{S}$, conductance thermique par unité de surface entre l'échantillon et le bain. Cela revient à écrire :

$$\begin{pmatrix} T_b \\ P_{b,s} \end{pmatrix} = M' \begin{pmatrix} T(L,t) \\ P_s(L,t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 - \frac{1}{K_{b,s}} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T(L,t) \\ P_s(L,t) \end{pmatrix} \quad (21)$$

M est plus difficile à trouver car il faut résoudre l'équation de diffusion (17) pour l'échantillon de diffusivité D.

Cette équation se résout en séparant les variables d'espace et de temps, c'est à dire en posant :

$$T(x,t) = f(x).e^{i\omega t} \quad (22)$$

Remarque : il suffira par la suite de prendre la partie réelle de T pour avoir sa valeur réelle, mais la notation complexe (comme pour la puissance) va simplifier les calculs.

Dans ce cas, l'équation de diffusion devient après quelques calculs :

$$\ddot{f}(x) - i\frac{\omega}{D}f(x) = 0 \quad (23)$$

La solution de cette équation est :

$$f(x) = A \operatorname{sh}[\kappa x(1+i)] + B \operatorname{ch}[\kappa x(1+i)] \quad (24)$$

où κ est le nombre d'onde introduit précédemment.

On a donc :

$$T(x,t) = e^{i\omega t} (A \operatorname{sh}[\kappa x(1+i)] + B \operatorname{ch}[\kappa x(1+i)]) \quad (25)$$

L'équation de Fourier (16) devient :

$$P_s(x,t) = -k e^{i\omega t} \frac{\partial f(x)}{\partial x} \quad (26)$$

Soit :

$$P_s(x,t) = -k e^{i\omega t} \kappa(1+i) (A \operatorname{ch}[\kappa x(1+i)] + B \operatorname{sh}[\kappa x(1+i)]) \quad (27)$$

On pose $\theta = \kappa(1+i)L$ et on exprime $T(L,t)$ et $P(L,t)$ en fonction de $T(0,t)$ et $P(0,t)$. On trouve :

$$\begin{cases} T(L) = \alpha T(0) + \beta P(0) \\ P(L) = \gamma T(0) + \alpha P(0) \end{cases} \quad (28)$$

avec $\alpha = ch\theta; \beta = -\frac{L}{k\theta}sh\theta; \gamma = -\frac{k\theta}{L}sh\theta$

Remarque : la composante dépendante du temps, $e^{i\omega t}$, est omise pour simplifier l'écriture.

Donc on a bien :

$$\begin{pmatrix} T(L) \\ P_s(L) \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} T(0) \\ P_s(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T(0) \\ P_s(0) \end{pmatrix} \quad (29)$$

Remarque : le déterminant de cette matrice, $\alpha^2 - \gamma\beta$, est égal à 1.

Maintenant que M et M' sont connues, l'équation (20) se ramène au système suivant :

$$\begin{cases} T_b = \left(\alpha - \frac{\gamma}{K_{b,s}}\right)T(0) + \left(\beta - \frac{\alpha}{K_{b,s}}\right)P_s(0) \\ P_{b,s} = \gamma T(0) + \alpha P_s(0) \end{cases} \quad (30)$$

La première équation de ce système donne :

$$T(0) = \frac{T_b - \left(\beta - \frac{\alpha}{K_{b,s}}\right)P_s(0)}{\alpha - \frac{\gamma}{K_{b,s}}} \quad (31)$$

Puis d'après (29) :

$$T(L) = \frac{\alpha T_b}{\left(\alpha - \frac{\gamma}{K_{b,s}}\right)} + P_s(0) \left[\frac{-\beta\gamma + \alpha^2}{K_{b,s} \left(\alpha - \frac{\gamma}{K_{b,s}}\right)} \right] \quad (32)$$

On ne garde que le terme oscillant (le terme continu de température est volontairement omis) et en utilisant les notations précédemment définies $\alpha = ch\theta$; $\beta = -\frac{L}{k\theta}sh\theta$; $\gamma = -\frac{k\theta}{L}sh\theta$ et avec $\alpha^2 - \gamma\beta = 1$, il vient :

$$\boxed{T(L) = \frac{P_s(0)}{K_{b,s} \left(ch\theta + \frac{k\theta}{LK_{b,s}} sh\theta \right)}} \quad (33) \quad \text{ou} \quad \boxed{T(L,t) = \frac{P_s(0)e^{i\omega t}}{K_{b,s} \left(ch\theta + \frac{k\theta}{LK_{b,s}} sh\theta \right)}}$$

Revenons à la véritable expression de θ :

$$\theta = \sqrt{\frac{\omega}{2D}}(1+i)L \quad (34)$$

Si θ est faible (fréquence d'oscillation faible, grande diffusivité thermique de l'échantillon, épaisseur d'échantillon petite, alors on peut effectuer un développement limité du cosinus hyperbolique et de sinus hyperbolique.

Comme $k\frac{\theta^2}{L} = \frac{i\omega C}{S}$, où $C = \rho Vc = \rho SLc$ est la capacité calorifique de l'échantillon.

On peut écrire que :

$$T(L,t) = \frac{SP_s(0)e^{i\omega t}}{i\omega C \left[\frac{LK_{b,s}}{k\theta^2} ch\theta + \frac{1}{\theta} sh\theta \right]} \quad (35)$$

On a $SP_s(0) = P_0$ la puissance moyenne envoyée sur la face de l'échantillon de surface S et d'abscisse 0.

On remarque de plus que $\frac{LK_{b,s}}{k\theta^2} = \frac{1}{i\omega\tau_s}$ où $\tau_s = \frac{C}{K_b}$ est le temps de relaxation thermique de l'échantillon et de ses addenda vers le bain thermique.

Donc

$$T(L,t) = \frac{P_0 e^{i\omega t}}{i\omega C \left[\frac{1}{i\omega\tau_s} ch\theta + \frac{1}{\theta} sh\theta \right]} = \frac{P_0 e^{i\omega t}}{\omega C \left[\frac{ch\theta}{\omega\tau_s} + i \frac{sh\theta}{\theta} \right]} \quad (36)$$

En ne prenant que les trois premiers termes du développement limité de $ch\theta$ et de $sh\theta$, les termes d'ordre supérieur faisant par la suite uniquement apparaître des termes négligeables par rapport aux quantités $\frac{1}{(\omega\tau_s)^2}$ et $\omega^2(\tau_\theta^2 + \tau_h^2)$ que l'on connaît déjà :

$$\begin{cases} ch\theta \approx 1 + \frac{\theta^2}{2!} + \frac{\theta^4}{4!} \\ sh\theta \approx \theta + \frac{\theta^3}{3!} + \frac{\theta^5}{5!} \end{cases}$$

En remplaçant θ par sa valeur, il vient :

$$\frac{ch\theta}{\omega\tau_s} = \frac{1}{\omega\tau_s} + i \frac{L^2}{2\tau_s D} - \frac{\omega L^4}{24D^2} \quad \text{et} \quad i \frac{sh\theta}{\theta} = i - \frac{\omega L^2}{6D} - i \frac{\omega^2 L^4}{120D^2}$$

L'amplitude de l'oscillation de température de l'échantillon au niveau du thermomètre (abscisse L) est égal à $|T(L,t)|$.

On calcule le module de la température complexe $T(L,t)$ en remarquant que $\left| \frac{1}{a+ib} \right| = (a^2 + b^2)^{-\frac{1}{2}}$.

Après quelques calculs on arrive à :

$$|T(L,t)| = \frac{P_0}{\omega C} \left[\frac{1}{(\omega\tau_s)^2} + \frac{2}{3} \frac{L^2}{D\tau_s} + 1 + \frac{\omega^2 L^4}{90D^2} + \frac{1}{6} \frac{L^4}{(D\tau_s)^2} + \frac{1}{180} \frac{\omega^2 L^6}{D^3\tau_s} + \frac{1}{576} \frac{\omega^2 L^8}{D^4\tau_s^2} + \frac{1}{14400} \frac{\omega^4 L^8}{D^4} \right]^{\frac{1}{2}}$$

En posant $\tau_{\text{int}} = \frac{L^2}{\sqrt{90}D}$, en remarquant que $\frac{L^2}{D\tau_s} = \frac{K_b}{K_s}$ avec $K_s = k_s \frac{S}{L}$ conductance thermique de l'échantillon d'épaisseur L et de surface S, on calcule :

$$|T(L,t)| = \frac{P_0}{\omega C} \left[1 + \frac{1}{(\omega\tau_s)^2} + (\omega\tau_{\text{int}})^2 + \frac{2}{3} \frac{K_b}{K_s} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (37)$$

Les autres termes qui sont des produits des termes précédents sont négligeables car d'un ordre supérieur : par exemple $\frac{1}{180} \frac{\omega^2 L^6}{D^3 \tau_s} = \frac{1}{2} (\omega \tau_{\text{int}})^2 \frac{K_b}{K_s}$, etc...

En prenant la partie réelle de l'équation (36) on arrive finalement à :

$$T(L, t) = \frac{P_0}{\omega C} \left[1 + \frac{1}{(\omega \tau_s)^2} + (\omega \tau_{\text{int}})^2 + \frac{2}{3} \frac{K_b}{K_s} \right]^{-\frac{1}{2}} \cos(\omega t - \phi) \quad (38)$$

Pour ϕ on aurait trouvé l'expression $\tan \phi = \frac{\omega C}{K_b} \left[1 + \frac{1}{(\omega \tau_s)^2} + (\omega \tau_{\text{int}})^2 + \frac{2}{3} \frac{K_b}{K_s} \right]^{\frac{1}{2}}$ (39)

En conclusion, en tenant compte des temps de relaxation entre les éléments de mesure et l'échantillon et en posant $\tau_2^2 = \tau_{\text{int}}^2 + \tau_h^2 + \tau_\theta^2$, on arrive à l'expression de la température oscillante de l'échantillon mesurée par le thermomètre et utilisée dans cette thèse :

$$T(L, t) = \frac{P_0}{\omega C} \left[1 + \frac{1}{(\omega \tau_s)^2} + (\omega \tau_2)^2 + \frac{2}{3} \frac{K_b}{K_s} \right]^{-\frac{1}{2}} \cos(\omega t - \phi) \quad (40)$$

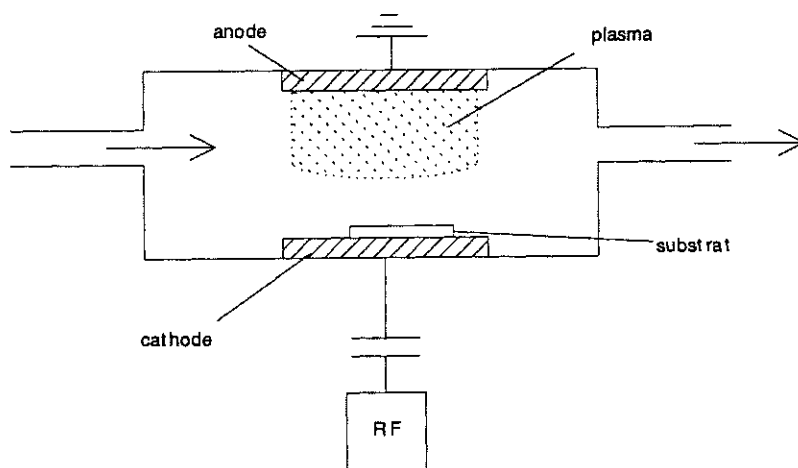
dilué, d'où la nécessité d'une résolution bien supérieure à celle des appareillages commercialement disponibles pour l'étude d'échantillons biologiques.

Annexe 3 : La gravure plasma RIE (Reactive Ion Etching) [3]

La technique de gravure par plasma utilise une décharge lumineuse établie à faible pression (10⁻² à 1 torr) pour générer des espèces chimiquement actives à partir d'un gaz, ces espèces se combinant avec la couche à graver pour former des composés volatils évacués par le système de pompage. Dans les systèmes de gravure ionique réactive (RIE), l'échantillon à graver est polarisé négativement (plusieurs centaines de volts) et subit un bombardement ionique très directif qui augmente la vitesse selon la direction ; la gravure devient anisotrope, la surgravure latérale est fortement atténuée.

Technique de la gravure ionique réactive

La cathode qui supporte le substrat est reliée au générateur RF (13,56 MHz) par l'intermédiaire d'un adaptateur d'impédance automatique. Les parois de la chambre reliées à la masse jouent le rôle d'anode. Le système de pompage est relié à la chambre par une vanne papillon pour réguler la pression.



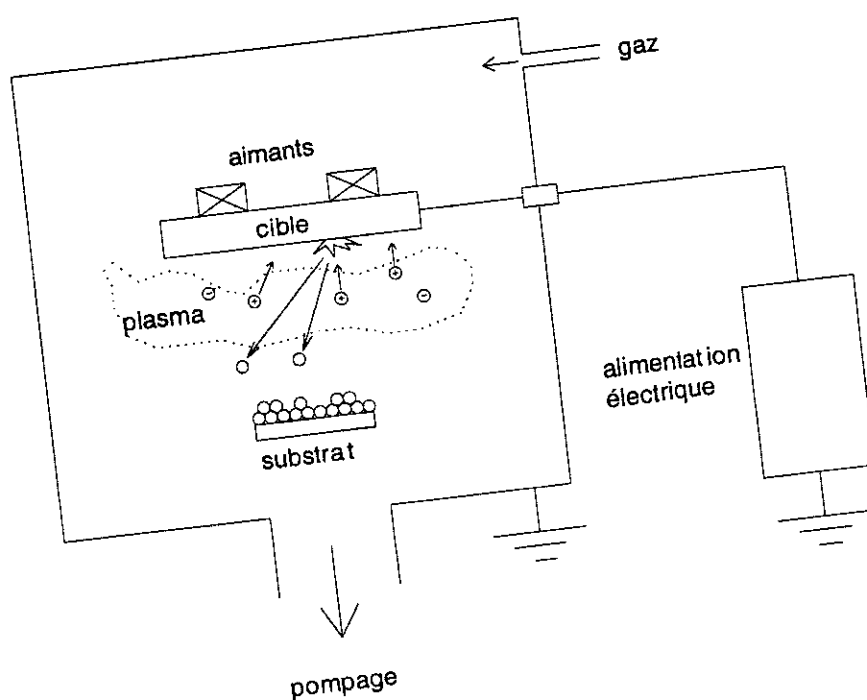
Principe de fonctionnement d'un bâti de gravure RIE.

Les molécules du gaz introduit dans l'enceinte sont ionisées par collisions avec les quelques électrons primaires contenus dans le gaz ou issus des parois. Ces électrons excités par le champ RF se multiplient lors des collisions ionisantes et assurent le maintien de la décharge

luminescente. C'est dans la zone lumineuse que réside le plasma, gaz ionisé globalement neutre ou quasi-neutre. Dans la gaine, on trouve alternativement des ions ou des électrons selon le signe de l'alternance de la tension radio-fréquence. Lors de l'alternance positive de la tension, les électrons sont attirés par la cathode, alors que pendant l'alternance négative, ce sont les ions positifs qui sont attirés neutralisant ainsi les électrons. Les ions ayant une vitesse de diffusion dans le plasma inférieure à celle des électrons, il y a plus d'électrons qui atteignent la cathode, d'où l'apparition d'une polarisation négative sur cette électrode.

Annexe 4 : La pulvérisation magnétron [4]

La pulvérisation est un procédé par lequel le matériau à déposer est éjecté de la surface d'une cible solide lors du bombardement de cette surface par des particules énergétiques, en général des ions d'argon. La source de ces ions peut être un plasma à l'intérieur de l'enceinte de dépôt.



Principe de fonctionnement d'un bâti de dépôt assisté par magnétron.

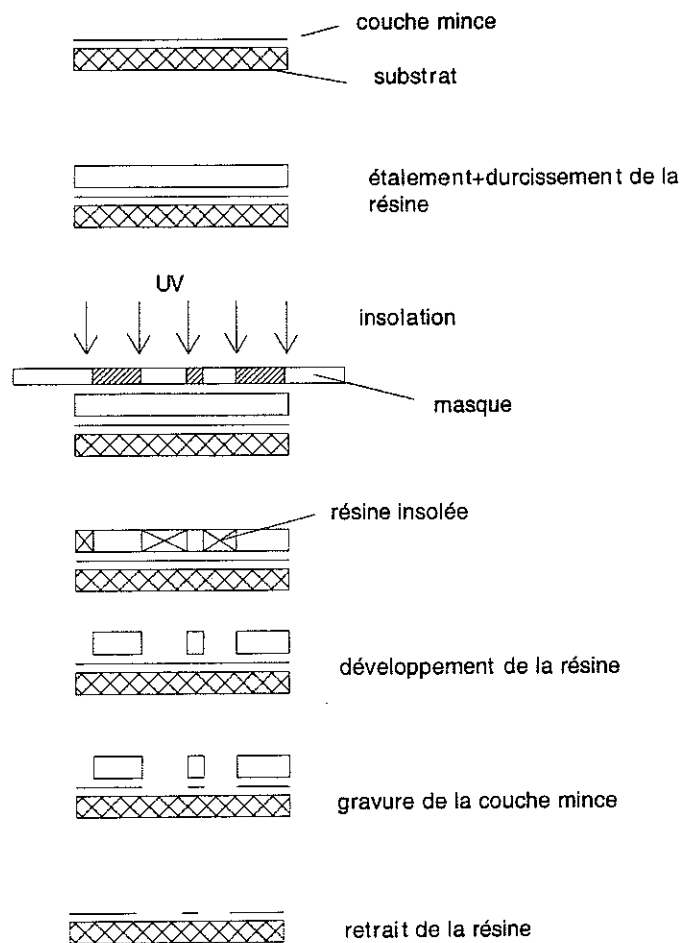
La figure ci-dessus présente le principe de fonctionnement d'un appareil de dépôt de couches minces par pulvérisation à partir d'un plasma. Le matériau à déposer se présente sous forme d'une plaque ronde appelée cible, qui est fixée sur la cathode. Cette électrode, refroidie par circulation d'eau, est reliée à la borne négative d'une alimentation à courant continu (500 V environ). L'enceinte est pompée jusqu'à quelque 10^{-7} torr, puis on y admet de l'argon jusqu'à 10^{-2} torr environ. Sous l'effet de la tension continue, il se produit une décharge électrique, un plasma stable s'établit alors; les ions positifs d'argon extraits de ce plasma sous l'effet de la tension négative de la cathode viennent bombarder la cible et en éjectent des atomes qui vont se déposer sur le substrat (et sur les parois de l'enceinte).

La caractéristique la plus intéressante du procédé de dépôt par pulvérisation est son universalité. Comme le matériau à déposer passe de la phase solide à la phase vapeur à la suite d'un processus mécanique (transfert d'énergie ion incident --> atome de surface au moment de la collision) et non pas par un processus physique ou chimique, il est possible de déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques. Après une période assez courte de mise en équilibre, le flux de matériau quittant la cible sera à peu près identique en composition à cette cible à condition que cette dernière soit suffisamment refroidie. En effet, sous l'action d'un bombardement ionique trop intense, la cible peut surchauffer, se décomposer ou fondre.

L'emploi d'aimants permanents puissants, localisés au dos de la cathode, permet de confiner le plasma près de la cible. La densité électronique importante dans les boucles de champ va entraîner, à la suite de collisions multiples, la production d'un courant ionique important, d'où une vitesse de pulvérisation (et donc de dépôt) plus grande (5 à 20 Å/sec). Cette amélioration permet aussi de maintenir le substrat éloigné du plasma et donc de mieux maîtriser sa température. On peut obtenir, dans ce cas, des gammes de température de substrat allant de 50°C à 300°C, ce qui permet de réaliser des dépôts sur des films polymères.

Annexe 5 : La microphotolithographie [3]

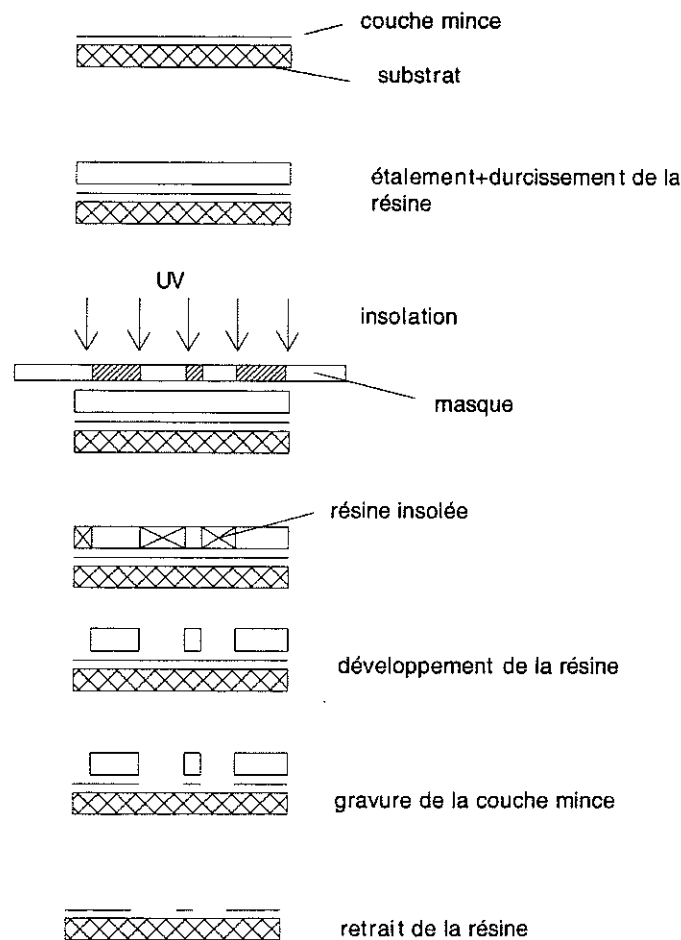
La photolithographie est l'opération qui consiste à graver un certain motif sur une couche mince d'un matériau donné. Les motifs à graver se trouvent initialement (en positif ou en négatif) sur un support, le masque. Le masque est une plaque de verre ou de quartz comportant une couche de chrome ou de gélatine qui opacifie certaines zones selon le motif désiré. Le transfert de ce motif sur la couche à graver se fait par l'intermédiaire d'une résine photosensible. Celle-ci est étalée uniformément sur la couche à graver, séchée puis insolée à travers le masque. On utilise en général des résines sensibles aux UV, ce qui permet d'éviter de travailler dans la pénombre. Ensuite, on procède au développement, qui consiste à éliminer certaines parties de la résine, toujours suivant le motif. Si le développement consiste à dissoudre les parties qui ont été insolées, on dit que la résine est positive. Elle est dite négative dans le cas contraire. Après avoir vérifié le bon déroulement du développement, on procède au durcissement de la résine restante sur la couche puis à la gravure proprement dite. Au terme de cette gravure, on élimine la résine, le substrat et sa couche gravée sont alors prêts pour une nouvelle étape.



Principe de fonctionnement de la microphotolithographie.

Annexe 5 : La microphotolithographie [3]

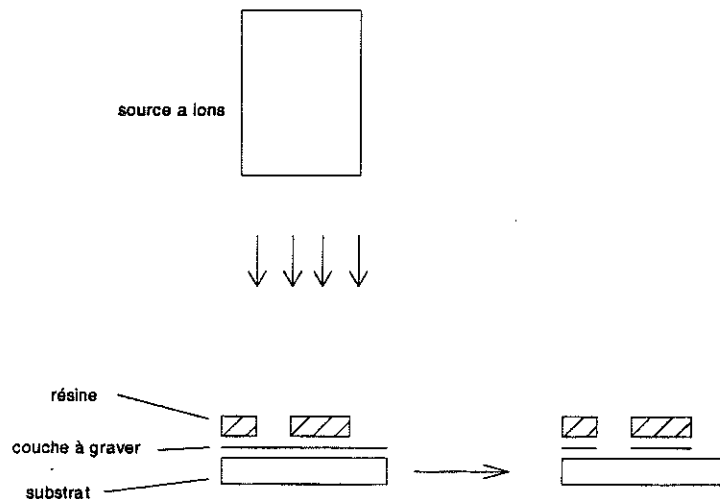
La photolithographie est l'opération qui consiste à graver un certain motif sur une couche mince d'un matériau donné. Les motifs à graver se trouvent initialement (en positif ou en négatif) sur un support, le masque. Le masque est une plaque de verre ou de quartz comportant une couche de chrome ou de gélatine qui opacifie certaines zones selon le motif désiré. Le transfert de ce motif sur la couche à graver se fait par l'intermédiaire d'une résine photosensible. Celle-ci est étalée uniformément sur la couche à graver, séchée puis insolée à travers le masque. On utilise en général des résines sensibles aux UV, ce qui permet d'éviter de travailler dans la pénombre. Ensuite, on procède au développement, qui consiste à éliminer certaines parties de la résine, toujours suivant le motif. Si le développement consiste à dissoudre les parties qui ont été insolées, on dit que la résine est positive. Elle est dite négative dans le cas contraire. Après avoir vérifié le bon déroulement du développement, on procède au durcissement de la résine restante sur la couche puis à la gravure proprement dite. Au terme de cette gravure, on élimine la résine, le substrat et sa couche gravée sont alors prêts pour une nouvelle étape.



Principe de fonctionnement de la microphotolithographie.

Annexe 6 : La gravure ionique [5]

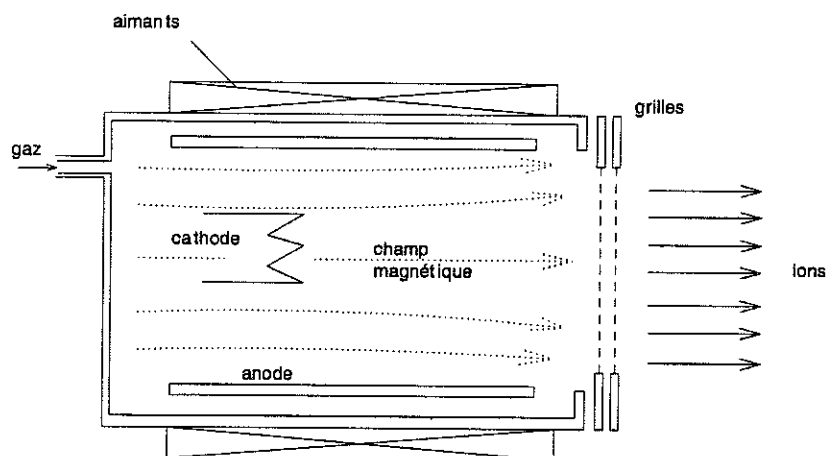
La gravure ionique est un procédé où le matériau que l'on désire enlever est éjecté de la surface du substrat par le bombardement de cette surface par des particules énergétiques (en général des ions d'argon).



Principe de fonctionnement d'un bâti de gravure ionique.

Sources à ions

Le principe des sources à ions est le suivant : une source est formée d'une cathode chaude émettrice d'électrons, d'une anode cylindrique (chambre à décharge), d'aimants permanents entourant l'anode et produisant un champ magnétique, de grille-écran et de grille d'accélération.



Principe de fonctionnement d'une source à ions.

Le gaz que l'on désire ioniser est introduit dans la chambre à décharge où des électrons énergétiques émis par la cathode bombardent et ionisent des atomes ou des molécules de ce gaz. Les ions provenant de ce bombardement et qui s'approchent de l'optique ionique (grille-écran et grille d'accélération) sont extraits de la chambre à décharge et accélérés à l'extérieur sous forme d'un faisceau homogène. Les trous des grilles sont alignés de façon à ce que la grille-écran protège la grille d'accélération du bombardement des ions. Différentes configurations de grilles (planes, concaves ou convexes) permettent d'obtenir des faisceaux parallèles, divergents ou convergents. Les systèmes les plus utilisés sont à grilles planes.

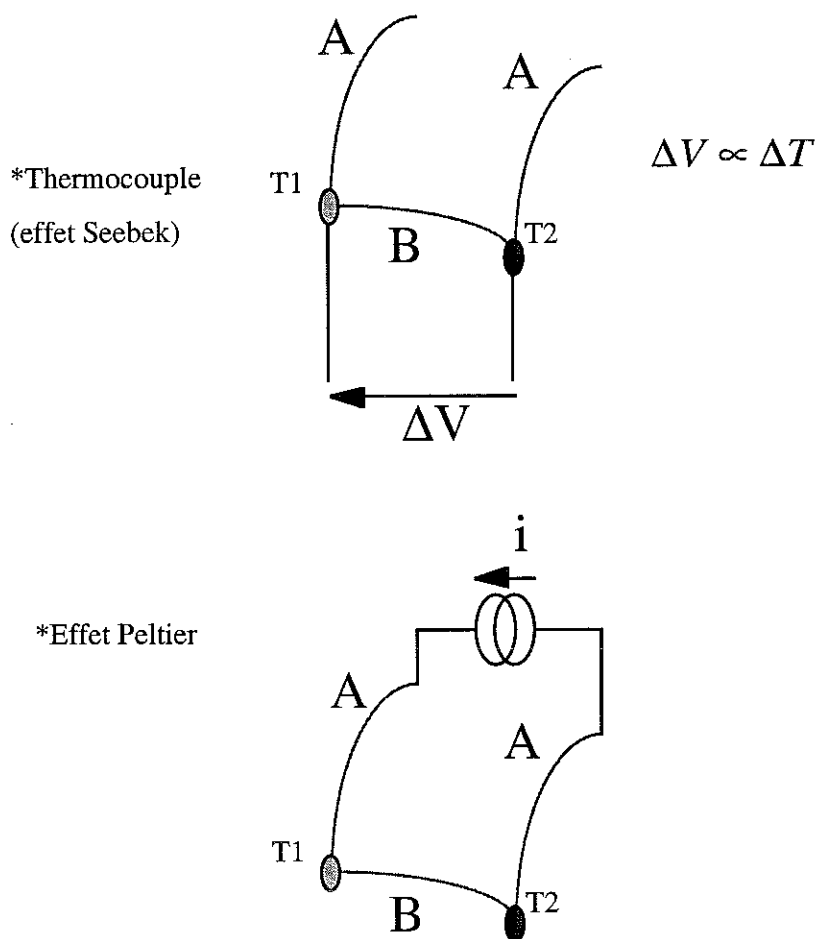
Caractéristiques de la source utilisée :

Densité de courant du faisceau : 3 à 4 mA

Plage d'énergie des ions : 300 à 500eV

Diamètre des faisceaux : 30mm

Annexe 7 : Schéma de principe d'un élément à effet Peltier

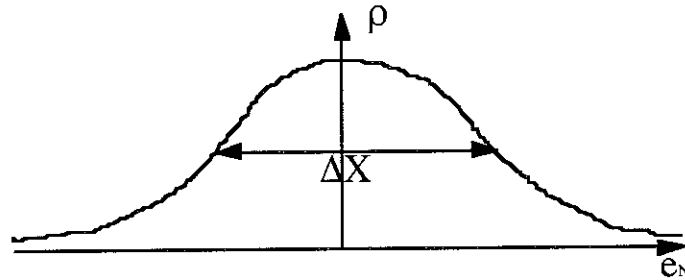


Quand un matériau conducteur B est relié par deux soudures à un matériau conducteur A, une différence de potentiel apparaît aux bornes du conducteur B, si les deux bornes sont à deux températures différentes. Cette différence de potentiel est proportionnelle à l'écart de température entre les deux soudures. Si la première soudure est maintenue à une température de référence (par exemple celle de la glace fondante), on peut étalonner le thermocouple en faisant correspondre chaque tension mesurée à une température connue de l'autre soudure.

En faisant passer un courant dans le montage précédent, on va imposer une différence de température entre les deux soudures et ainsi générer du froid au niveau d'une des soudures. Les éléments à effet Peltier que nous utilisons sont constitués non pas de conducteurs, mais de semi-conducteurs en série afin d'obtenir un plus grand pouvoir thermoélectrique. Certains éléments permettent d'atteindre facilement une température inférieure à celle de l'azote liquide.

Annexe 8 : Le bruit (complément)

Supposons que le bruit de la tension instantanée e_N suive une loi gaussienne. Dans ce cas, la fonction de distribution correspondante est : $\rho(e_N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{e_N^2}{2\sigma^2}}$



Le bruit RMS est par définition :

$$B_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T e_N^2 dt} = \sqrt{e_N^2} = \sigma$$

σ^2 est l'écart quadratique moyen.

La largeur de la distribution est ΔX que l'on appelle aussi largeur à mi-hauteur. On démontre facilement que $\Delta X = 2\sigma\sqrt{2\ln 2} \approx 2,355\sigma$ (il suffit de trouver l'abscisse correspondant à la valeur de la fonction de distribution égale à $\frac{\rho(0)}{2}$)

Théoriquement, pour une distribution gaussienne, il y a encore une probabilité non nulle de trouver des valeurs de e_N à l'infini. D'un côté expérimental, il nous faut définir un critère tel que pratiquement toutes les valeurs de e_N se trouvent dans un intervalle défini. La largeur de cet intervalle représente le bruit pic-à-pic.

Nous savons que $\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(e_N) de_N = 1$, c'est-à-dire qu'on est certain de trouver toutes les valeurs de e_N dans l'intervalle $[-\infty, +\infty]$ (fonction de distribution normalisée à l'unité).

Calculons la probabilité d'avoir des valeurs de e_N dans un intervalle centré en 0 et de largeur $2\Delta X$. Il faut calculer l'intégrale : $\int_{-\Delta X}^{+\Delta X} \rho(e_N) de_N = \int_{-\Delta X}^{+\Delta X} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{e_N^2}{2\sigma^2}}$, sachant que $\Delta X = 2,355\sigma$.

Cette intégrale se calcule numériquement. Le résultat de ce calcul donne environ 0,954. En d'autres termes 95,4 % des valeurs se trouvent dans un intervalle de largeur $2\Delta X$ centré en 0. Cela nous semble un critère satisfaisant pour notre définition du bruit pic-à-pic.

En conclusion :

$$B_{p.p.} = 4,71\sigma = 4,71.B_{RMS} \approx 5B_{RMS}$$

Bibliographie

- [1] : J. Dhombres, J-B. Robert, Fourier Créateur de la Physique Mathématique, Belin 1998
- [2] : H. S. Carslow and J. C. Jaeger, Conduction of Heat in Solids, Oxford University Press, London (1959)
- [3] : Atelier d'initiation aux microtechnologies et microsystèmes, 8 au 10 septembre 1999, INPG Grenoble
- [4] : A. Richardt et A-M. Durand, La Pratique du Vide et des Dépôts de Couches Minces, Editions IN FINE, 1995
- [5] : A. Richardt et A-M. Durand, Les Couches Minces Les Couches Dures, Editions IN FINE, 1994

Résumé

Cette thèse décrit le principe de fonctionnement et la réalisation d'un microcalorimètre à haute résolution capable d'effectuer des mesures de capacité calorifique en fonction de la température sur des échantillons liquides ou solides. Le principe de mesure du microcalorimètre repose sur la méthode des oscillations de température. La résolution de l'appareil permet de détecter des variations de capacité calorifique de quelques dizaines de nanojoules par Kelvin sur des échantillons dont la capacité calorifique totale est de quelques dizaines de millijoules par Kelvin. Le volume d'échantillon requis est de 5 microlitres.

L'exposé du travail comporte trois parties :

- La réalisation d'une cellule de mesure grâce aux technologies de micro-électronique (dépôts de couches minces, gravure RIE, etc ...).
- La réalisation du microcalorimètre et le montage d'une chaîne de mesure de très bas niveau de bruit.
- La présentation de mesures sur un échantillon solide (Teflon), sur des liquides organiques (cyclohexane, quinoline), sur l'eau et l'eau lourde et sur une protéine en solution aqueuse (lysozyme). Au cours de cette dernière partie, il a été montré l'intérêt de ce nouveau microcalorimètre pour l'étude des transitions de phase dans les polymères en fonction de la fréquence d'étude (spectroscopie thermique), pour la détection de phénomènes thermiques très fins au sein des liquides organiques purs et pour des applications en biologie, domaine pour lequel les échantillons sont souvent fortement dilués dans un solvant aqueux et dont les effets thermiques sont souvent trop faibles pour être détectés par les méthodes calorimétriques classiques (DSC, ITC, ATD, ...).

Abstract

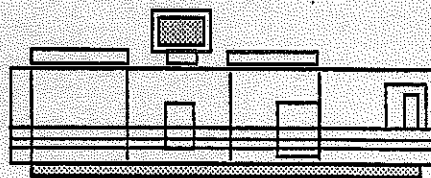
This thesis reports the working principle and the building up of a high resolution micro-calorimeter which can perform heat capacity measurements as a function of temperature on solids and liquids. This apparatus works using the AC calorimetry technique. It allows to measure heat capacity variations of about ten nanojoules per Kelvin on samples which have a total heat capacity of about ten millijoules per Kelvin. The volume of sample required is 5 microliter.

The thesis comprises three parts :

- Building up of a cell measurement using several micro-electronic technologies (thin film deposition, etching RIE, etc ...).
- Setting up of the calorimeter and elaboration of a very low noise level acquisition chain.
- Measurements on solid sample (Teflon), on organic liquids (cyclohexane, quinoline), on water and heavy water and on protein water solutions (lysozyme).

The experimental results shows the interest of this new micro-calorimeter for studying polymer phase transitions with temperature modulated frequency variation (thermal spectroscopy), for the detection of very weak effects in pure organic liquids and for applications in biology, where samples are often highly diluted in water and thermic effects are too weak to be detected by classical calorimetric methods (DSC, ITC, ATD, ...).

Mots clés : microcalorimétrie, méthode alternative, haute résolution, polymère, liquide organique, biologie, protéine.



*Imprimé sur Xerox 5090;
au Service Reprographie du CNRS de Grenoble*

