

THESE

présentée par

THIBAUT Pierre

**POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I
SPÉCIALITÉ PHYSIQUE**

L'HELIUM 4 DANS LES AEROGELS DE SILICE : EFFET DU CONFINEMENT SUR LA TRANSITION SUPERFLUIDE

DATE DE SOUTENANCE : le 1^{er} Juillet 1994

COMPOSITION DU JURY :

J. PELOUS	Président
L. PUECH	
J.P. HULIN	
R. CALEMCZUK	
D.M. LEE	
J. TREINER	

THÈSE PRÉPARÉE AU SEIN DU CENTRE DE RECHERCHES SUR LES TRÈS BASSES TEMPÉRATURES
- CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE -
(Laboratoire associé à l'Université Joseph Fourier-Grenoble)

Remerciements

Pour avoir permis à ce travail de voir le jour et pour son accueil, je tiens à remercier Pierre Monceau, directeur du Centre de Recherches sur les Très basses Températures.

Parmi les gens qui sont précurseurs de ce sujet à Grenoble, je veux exprimer ma reconnaissance à Roberto Calemczuk, dont les travaux ont servi de fil directeur et qui est aujourd'hui parti-prenante dans ce jury.

De même, je suis reconnaissant envers Jean-Pierre Hulin de l'ESCPI ainsi qu'envers Jacques Pelous du Laboratoire de Sciences des Matériaux Vitreux de Montpellier pour avoir accepté de se pencher sur ce manuscrit en tant que rapporteurs.

Merci également à David M. Lee de l'Université de Cornell et à Jacques Treiner de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay d'honorer ce jury de leurs présences.

Pour les discussions riches et variées avec les théoriciens sur le problème des transitions de phase, merci à Marcel Vallade et Maurice Papoular de leur aide.

Pour leur enthousiasme, j'y associe Bernard Castaing, Gérard Vermeulen, Youri Bunkov et Pierre-Etienne Wolf responsable de ma venue dans ce laboratoire ainsi que Sébastien Balibar pour ses encouragements.

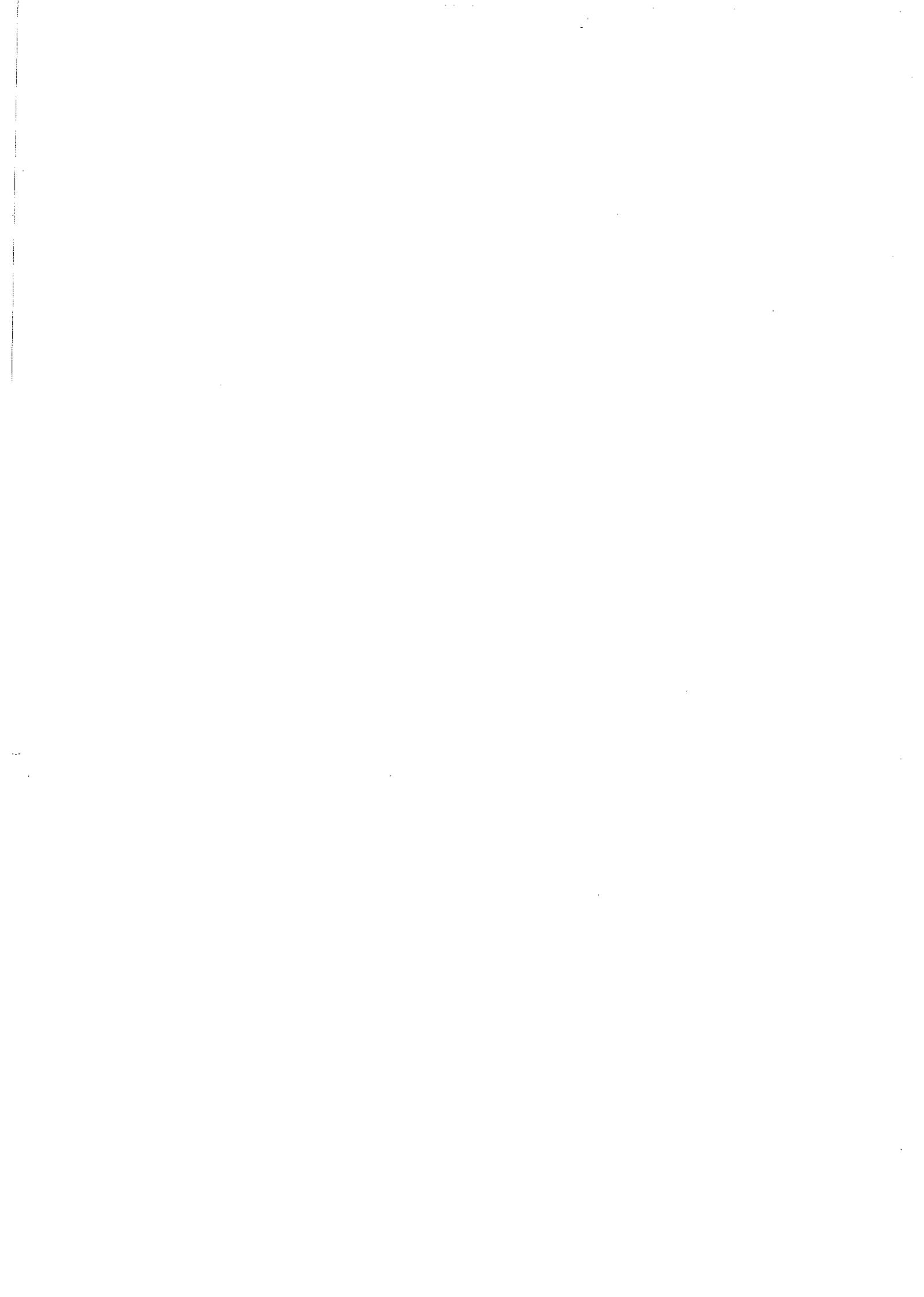
Françoise Lapiere a accepté d'être mon tuteur dans mon rôle d'enseignant à l'Université de Savoie durant ces trois années de thèse, ce fut un plaisir.

Pour avoir rendu ces expériences techniquement possibles, merci à Serge Pujol ainsi qu'à Lucien Perli et tout spécialement à Marie Leverrier-Forêt et Thierry Woignier du laboratoire dirigé par René Vacher à Montpellier pour la délicate synthèse des échantillons d'aérogel de silice indispensables à nos expériences.

Parmi mes camarades de jeu, je remercie de leur soutien Michel, Rachida, Niels, Anne, Ludwig, Christophe, James et Andrew et les participants de *Physics for fun*.

Jean-Jacques Préjean a joué un rôle particulier durant ces trois années, apportant à la fois bonne humeur et connaissances techniques de haut-vol : souhaitons que cet échange se perpétue.

Enfin, gardons le meilleur pour la fin, j'exprime à Laurent Puech ma gratitude pour être ce qu'il est, enthousiaste et à l'imagination fertile et pour m'avoir enseigné plus qu'une pratique, un savoir apprendre.



*aux Henri, à André
à Sonia pour l'avenir*

INTRODUCTION

Comme introduction à ce manuscrit, je veux souligner le parti-pris concernant la présentation de ce travail. L'étude de la transition superfluide de l'hélium quatre est une thématique nouvelle au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, et nous avons progressé sur une terre inconnue. Dans la pratique, cela signifie qu'il nous a parfois fallu à nouveau découvrir une partie de cette physique qui a un long passé, que ce soit pour la transition superfluide, système modèle par excellence, mais aussi pour la physique de l'adsorption, l'élasticité de milieux désordonnés... Cet inconvénient en temps, puisqu'il a aussi fallu concevoir une expérience *ex-nihilo* s'est avéré à la longue un avantage, puisque nous sommes venus avec des idées neuves et que nous avons utilisé dans nos diverses interprétations les outils minimums à notre disposition. Comme conséquence de ces tâtonnements, de nombreux détours sont proposés au lecteur, pour à la fin avoir une idée d'ensemble sur des résultats de physique nouveaux. Une présentation arborescente a donc été privilégiée, où chaque branche détient son propre centre d'intérêt. Si de loin cela ressemble à une réalisation fractale comme le sont ces aérogels de silice, cela ne sera pas le fruit du hasard.

Pourquoi cet attrait pour la transition superfluide dans les aérogels de silice ? Tout d'abord, ce système permet d'étudier la perturbation sur une transition de phase engendrée par un faible désordre. Le mot faible signifie que les aérogels étant des milieux très poreux, une sorte d'éponge avec seulement 5 % de matière, l'hélium n'est pas très confiné (la température critique superfluide T_λ de l'hélium est déplacée de seulement quelques millièmes de degré). En revanche, le résultat de cette perturbation est de changer dramatiquement les exposants critiques par rapport à la transition en volume libre, en modifiant apparemment la classe d'universalité.

Ceci est certainement le fruit d'une particularité des aérogels de silice qui est de présenter un continuum de tailles caractéristiques (qui ne sont donc plus caractéristiques !), comparables avec la longueur de fluctuation des corrélations guidant la transition de phase. Dans la région critique autour de la transition ordre-désordre, un couplage fort doit exister entre les dimensions du milieu poreux et la superfluidité. Cela a donc donné l'idée originale de faire un modèle pour évaluer l'effet rétroactif de la superfluidité sur les déformations du milieu poreux dans la limite où celui-ci est très compressible.

La première partie contient ainsi un rappel des différents paradoxes ou désaccords avec les lois d'échelle pour l'hélium en géométrie confinée puis une présentation des aérogels

de silice et débouche sur une évaluation de la dilatation thermique d'un aérogel plein d'hélium près de la transition superfluide. Pour cela, on considère la dilatation du gel qui résulte de la compétition entre l'énergie élastique dépensée pour cette déformation et l'énergie libre gagnée par l'hélium.

La deuxième partie est consacrée à la réalisation expérimentale du dilatomètre devant permettre de mesurer ces dilatations du gel induites par la superfluidité. Nous discutons alors quelques problèmes techniques et de physique rencontrés avant de mettre en évidence une singularité sur la dilatation thermique du gel. Le résultat des expériences à la transition superfluide est alors décrit, avec un accent particulier mis sur l'apparition d'une pression fontaine dans le gel.

Dans la troisième partie, un temps d'arrêt est marqué pour s'intéresser à la caractérisation de la nature des aérogels. Quelle est leur topologie en volume, leur rugosité de surface ? Quelle est leur réponse à une déformation élastique ? Quel est le potentiel créé par la surface de silice ? Autant de questions essentielles pour comprendre l'origine du couplage entre l'hélium et les aérogels. Par des mesures conjointes d'adsorption d'hélium et de dilatation du milieu poreux, on montrera ainsi que les propriétés élastiques des aérogels aux différentes échelles de longueur sont très différentes, et qu'elles influencent beaucoup le résultat de mesures macroscopiques, diminuant par exemple l'amplitude de la singularité observée à la transition superfluide.

La quatrième partie présente des mesures de dilatation des aérogels plein d'hélium au point critique liquide-gaz du fluide. Dans ce cas, la dilatation est due à des changements de tension de surface entre la silice et le fluide, avec des forces de Van der Waals qui affectent localement la thermodynamique de l'hélium, par la création de gradients. Nous déterminerons ainsi une carte de potentiel pour le fluide confiné, et montrerons que cette interaction se retrouve près de la transition superfluide et donne une contribution majeure dans la dilatation du gel.

Dans la dernière partie, nous ferons apparaître en dehors de ces effets une contribution très singulière à la dilatation du poreux près de la transition superfluide. Une discussion portera alors sur la possible nature du paramètre d'ordre impliqué, qui permette de rendre compte d'une forte anomalie mise en évidence pour les gels les moins denses. Finalement, je tirerai quelques conclusions sur les mesures qui existent sur l'hélium dans les aérogels par rapport à ces deux contributions.

Table des Matières

INTRODUCTION	7
COUPLAGE ENTRE UN MILIEU DÉSORDONNÉ ET LA TRANSITION SUPERFLUIDE	13
I. Les paradoxes de la superfluidité en géométrie confinée.....	15
A. Désordre et transition de phase.....	15
1. L'hélium quatre fluide quantique.....	15
2. La nature du désordre.....	17
3. La transition superfluide.....	19
B. Exposants critiques et critère de Harris.....	22
1. Les comportements critiques.....	22
2. Le critère de Harris.....	25
3. Position des problèmes.....	26
C. Le problème des quantités mesurées.....	27
1. Les mesures de densité superfluide.....	27
2. Les mesures thermodynamiques.....	28
II. Les aérogels de silice.....	29
A. Préparation.....	29
B. Structure et caractérisation.....	33
1. Dimension fractale.....	33
2. Excitations.....	34
C. Élasticité des aérogels.....	34
III. Évaluation de l'effet de l'apparition de la superfluidité sur la dilatation d'un aérogel	37
A. Modèle thermodynamique.....	37
B. Hypothèses.....	39
1. Élasticité aux différentes échelles de longueur.....	39
2. Hypothèse dimensionnelle.....	39
3. Lien entre température critique et densité du gel.....	40
C. Ordre de grandeur.....	41
MANIFESTATIONS DE L'HÉLIUM SUPERFLUIDE À TRAVERS LA DILATATION D'UN AÉROGEL	43
I. Premières observations.....	45
A. Dispositif expérimental.....	45

1. Principe de mesure.....	45
2. Mesure de capacité.....	47
3. Étalonnage et résolution.....	49
B. La poussée d'Archimède.....	50
1. Méthode expérimentale.....	50
2. Premiers résultats.....	50
II. La pression fontaine.....	53
A. Le dilatomètre compensé.....	53
1. Réalisation.....	53
2. Ensemble expérimental.....	53
3. Étalonnage des thermomètres.....	55
B. Manifestation de l'effet fontaine.....	57
C. Exploitation.....	61
III. Interprétation des résultats.....	67
A. Détermination de la température de transition superfluide.....	67
B. Traitement des données.....	67
C. Mise en évidence d'une singularité.....	69
D. Lois d'échelle et exposants critiques.....	71
DÉFORMATIONS ÉLASTIQUES DES AÉROGELS ET ADSORPTION.....	73
I. Discussion sur les propriétés élastiques des aérogels.....	75
A. Le facteur géométrique de déformation.....	75
B. Élasticité d'une structure fractale.....	76
C. Vers une détermination expérimentale.....	76
II. Dilatation thermique des aérogels secs.....	77
A. Généralités.....	77
B. Mesures.....	77
C. Interprétation.....	79
D. Conséquences sur la dilatation microscopique.....	80
III. Étude systématique de l'effet d'adsorption.....	84
A. Présentation.....	84
B. Les mesures.....	84
C. Effet de l'adsorption d'hélium.....	89
IV. Modèle pour déterminer la valeur du facteur géométrique.....	93
A. Nécessité d'un modèle.....	93
B. Calcul des efforts de surface.....	97
C. Détermination du rapport des déformations.....	101

COMPORTEMENT DU GEL AU POINT CRITIQUE LIQUIDE-GAZ DE L'HÉLIUM.....	103
I. Mesures au point critique.....	105
A. Compressibilité de l'hélium au point critique.....	105
B. Mesures.....	109
II. Dilatation du gel et tension de surface.....	113
A. Présentation du modèle.....	113
C. Discussion des résultats.....	117
III. Conséquences sur la transition superfluide.....	124
A. Contribution de la tension de surface.....	124
B. Thermodynamique de l'hélium en volume libre.....	125
C. Déviations du modèle.....	128
 DISCUSSION SUR LA TRANSITION SUPERFLUIDE.....	 129
I. Retour à la transition superfluide.....	131
A. Singularité ou tension de surface ?.....	131
B. La transition superfluide dans le gel.....	135
C. Mesures sous pression.....	136
II. Comparaison et conséquences.....	137
A. Effet des gradients de potentiel sur la transition.....	137
B. Comparaison aux mesures de chaleur spécifique de l'hélium.....	137
C. Comparaison aux mesures de dilatation thermique de l'hélium.....	141
D. Conséquence sur le diagramme de phase ^3He - ^4He	143
III. Propriétés dans la région critique.....	145
A. Signe de la pente pour la dilatation du gel.....	145
B. Possibilité d'une transition de percolation.....	147
C. Conséquences sur la densité superfluide.....	149
 CONCLUSION.....	 153
Annexe 1.....	155
Publications.....	155
Annexe 2.....	158
Modèle pour déterminer la constante de temps de thermalisation.....	158
 Bibliographie.....	 159
Références.....	161
Liste des Figures.....	165

**COUPLAGE ENTRE UN MILIEU
DÉSORDONNÉ ET LA TRANSITION
SUPERFLUIDE**

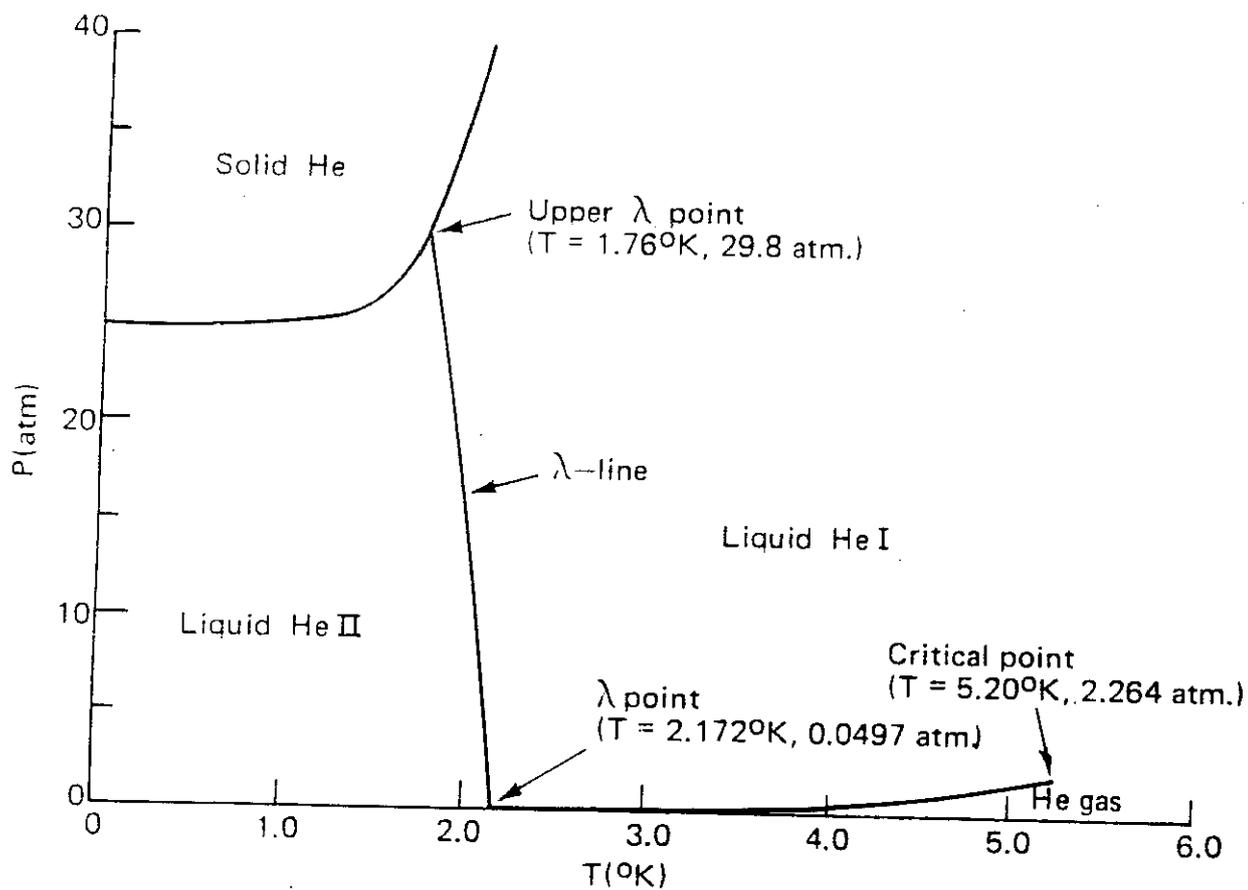


Fig. 1. Les quatre états de l'hélium 4 dans le plan pression - température avec la ligne λ de séparation entre hélium normal (He I) et hélium superfluide (He II) (d'après [Putterman 1974] p. 418).

THESE

présentée par

THIBAUT Pierre

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I
SPÉCIALITÉ PHYSIQUE

L'HELIUM 4 DANS LES AEROGELS DE SILICE : EFFET DU CONFINEMENT SUR LA TRANSITION SUPERFLUIDE

DATE DE SOUTENANCE : le 1^{er} Juillet 1994

COMPOSITION DU JURY :

J. PELOUS	Président
L. PUECH	
J.P. HULIN	
R. CALEMCZUK	
D.M. LEE	
J. TREINER	

THÈSE PRÉPARÉE AU SEIN DU CENTRE DE RECHERCHES SUR LES TRÈS BASSES TEMPÉRATURES
- CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE -
(Laboratoire associé à l'Université Joseph Fourier-Grenoble)



Remerciements

Pour avoir permis à ce travail de voir le jour et pour son accueil, je tiens à remercier Pierre Monceau, directeur du Centre de Recherches sur les Très basses Températures.

Parmi les gens qui sont précurseurs de ce sujet à Grenoble, je veux exprimer ma reconnaissance à Roberto Calemczuk, dont les travaux ont servi de fil directeur et qui est aujourd'hui parti-prenante dans ce jury.

De même, je suis reconnaissant envers Jean-Pierre Hulin de l'ESCPI ainsi qu'envers Jacques Pelous du Laboratoire de Sciences des Matériaux Vitreux de Montpellier pour avoir accepté de se pencher sur ce manuscrit en tant que rapporteurs.

Merci également à David M. Lee de l'Université de Cornell et à Jacques Treiner de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay d'honorer ce jury de leurs présences.

Pour les discussions riches et variées avec les théoriciens sur le problème des transitions de phase, merci à Marcel Vallade et Maurice Papoular de leur aide.

Pour leur enthousiasme, j'y associe Bernard Castaing, Gérard Vermeulen, Youri Bunkov et Pierre-Etienne Wolf responsable de ma venue dans ce laboratoire ainsi que Sébastien Balibar pour ses encouragements.

Françoise Lapierre a accepté d'être mon tuteur dans mon rôle d'enseignant à l'Université de Savoie durant ces trois années de thèse, ce fut un plaisir.

Pour avoir rendu ces expériences techniquement possibles, merci à Serge Pujol ainsi qu'à Lucien Perli et tout spécialement à Marie Leverrier-Forêt et Thierry Woignier du laboratoire dirigé par René Vacher à Montpellier pour la délicate synthèse des échantillons d'aérogel de silice indispensables à nos expériences.

Parmi mes camarades de jeu, je remercie de leur soutien Michel, Rachida, Niels, Anne, Ludwig, Christophe, James et Andrew et les participants de *Physics for fun*.

Jean-Jacques Préjean a joué un rôle particulier durant ces trois années, apportant à la fois bonne humeur et connaissances techniques de haut-vol : souhaitons que cet échange se perpétue.

Enfin, gardons le meilleur pour la fin, j'exprime à Laurent Puech ma gratitude pour être ce qu'il est, enthousiaste et à l'imagination fertile et pour m'avoir enseigné plus qu'une pratique, un savoir apprendre.



*aux Henri, à André
à Sonia pour l'avenir*

INTRODUCTION

Comme introduction à ce manuscrit, je veux souligner le parti-pris concernant la présentation de ce travail. L'étude de la transition superfluide de l'hélium quatre est une thématique nouvelle au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, et nous avons progressé sur une terre inconnue. Dans la pratique, cela signifie qu'il nous a parfois fallu à nouveau découvrir une partie de cette physique qui a un long passé, que ce soit pour la transition superfluide, système modèle par excellence, mais aussi pour la physique de l'adsorption, l'élasticité de milieux désordonnés... Cet inconvénient en temps, puisqu'il a aussi fallu concevoir une expérience *ex-nihilo* s'est avéré à la longue un avantage, puisque nous sommes venus avec des idées neuves et que nous avons utilisé dans nos diverses interprétations les outils minimums à notre disposition. Comme conséquence de ces tâtonnements, de nombreux détours sont proposés au lecteur, pour à la fin avoir une idée d'ensemble sur des résultats de physique nouveaux. Une présentation arborescente a donc été privilégiée, où chaque branche détient son propre centre d'intérêt. Si de loin cela ressemble à une réalisation fractale comme le sont ces aérogels de silice, cela ne sera pas le fruit du hasard.

Pourquoi cet attrait pour la transition superfluide dans les aérogels de silice ? Tout d'abord, ce système permet d'étudier la perturbation sur une transition de phase engendrée par un faible désordre. Le mot faible signifie que les aérogels étant des milieux très poreux, une sorte d'éponge avec seulement 5 % de matière, l'hélium n'est pas très confiné (la température critique superfluide T_λ de l'hélium est déplacée de seulement quelques millièmes de degré). En revanche, le résultat de cette perturbation est de changer dramatiquement les exposants critiques par rapport à la transition en volume libre, en modifiant apparemment la classe d'universalité.

Ceci est certainement le fruit d'une particularité des aérogels de silice qui est de présenter un continuum de tailles caractéristiques (qui ne sont donc plus caractéristiques !), comparables avec la longueur de fluctuation des corrélations guidant la transition de phase. Dans la région critique autour de la transition ordre-désordre, un couplage fort doit exister entre les dimensions du milieu poreux et la superfluidité. Cela a donc donné l'idée originale de faire un modèle pour évaluer l'effet rétroactif de la superfluidité sur les déformations du milieu poreux dans la limite où celui-ci est très compressible.

La première partie contient ainsi un rappel des différents paradoxes ou désaccords avec les lois d'échelle pour l'hélium en géométrie confinée puis une présentation des aérogels

de silice et débouche sur une évaluation de la dilatation thermique d'un aérogel plein d'hélium près de la transition superfluide. Pour cela, on considère la dilatation du gel qui résulte de la compétition entre l'énergie élastique dépensée pour cette déformation et l'énergie libre gagnée par l'hélium.

La deuxième partie est consacrée à la réalisation expérimentale du dilatomètre devant permettre de mesurer ces dilatations du gel induites par la superfluidité. Nous discutons alors quelques problèmes techniques et de physique rencontrés avant de mettre en évidence une singularité sur la dilatation thermique du gel. Le résultat des expériences à la transition superfluide est alors décrit, avec un accent particulier mis sur l'apparition d'une pression fontaine dans le gel.

Dans la troisième partie, un temps d'arrêt est marqué pour s'intéresser à la caractérisation de la nature des aérogels. Quelle est leur topologie en volume, leur rugosité de surface ? Quelle est leur réponse à une déformation élastique ? Quel est le potentiel créé par la surface de silice ? Autant de questions essentielles pour comprendre l'origine du couplage entre l'hélium et les aérogels. Par des mesures conjointes d'adsorption d'hélium et de dilatation du milieu poreux, on montrera ainsi que les propriétés élastiques des aérogels aux différentes échelles de longueur sont très différentes, et qu'elles influencent beaucoup le résultat de mesures macroscopiques, diminuant par exemple l'amplitude de la singularité observée à la transition superfluide.

La quatrième partie présente des mesures de dilatation des aérogels plein d'hélium au point critique liquide-gaz du fluide. Dans ce cas, la dilatation est due à des changements de tension de surface entre la silice et le fluide, avec des forces de Van der Waals qui affectent localement la thermodynamique de l'hélium, par la création de gradients. Nous déterminerons ainsi une carte de potentiel pour le fluide confiné, et montrerons que cette interaction se retrouve près de la transition superfluide et donne une contribution majeure dans la dilatation du gel.

Dans la dernière partie, nous ferons apparaître en dehors de ces effets une contribution très singulière à la dilatation du poreux près de la transition superfluide. Une discussion portera alors sur la possible nature du paramètre d'ordre impliqué, qui permette de rendre compte d'une forte anomalie mise en évidence pour les gels les moins denses. Finalement, je tirerai quelques conclusions sur les mesures qui existent sur l'hélium dans les aérogels par rapport à ces deux contributions.

Table des Matières

INTRODUCTION	7
COUPLAGE ENTRE UN MILIEU DÉSORDONNÉ ET LA TRANSITION SUPERFLUIDE	13
I. Les paradoxes de la superfluidité en géométrie confinée.....	15
A. Désordre et transition de phase.....	15
1. L'hélium quatre fluide quantique	15
2. La nature du désordre.....	17
3. La transition superfluide.....	19
B. Exposants critiques et critère de Harris.....	22
1. Les comportements critiques.....	22
2. Le critère de Harris.....	25
3. Position des problèmes	26
C. Le problème des quantités mesurées.....	27
1. Les mesures de densité superfluide	27
2. Les mesures thermodynamiques.....	28
II. Les aérogels de silice.....	29
A. Préparation.....	29
B. Structure et caractérisation	33
1. Dimension fractale.....	33
2. Excitations.....	34
C. Élasticité des aérogels	34
III. Évaluation de l'effet de l'apparition de la superfluidité sur la dilatation d'un aérogel	37
A. Modèle thermodynamique	37
B. Hypothèses	39
1. Élasticité aux différentes échelles de longueur	39
2. Hypothèse dimensionnelle	39
3. Lien entre température critique et densité du gel	40
C. Ordre de grandeur.....	41
MANIFESTATIONS DE L'HÉLIUM SUPERFLUIDE À TRAVERS LA DILATATION D'UN AÉROGEL	43
I. Premières observations	45
A. Dispositif expérimental.....	45

1. Principe de mesure.....	45
2. Mesure de capacité.....	47
3. Étalonnage et résolution.....	49
B. La poussée d'Archimède.....	50
1. Méthode expérimentale.....	50
2. Premiers résultats.....	50
II. La pression fontaine.....	53
A. Le dilatomètre compensé.....	53
1. Réalisation.....	53
2. Ensemble expérimental.....	53
3. Étalonnage des thermomètres.....	55
B. Manifestation de l'effet fontaine.....	57
C. Exploitation.....	61
III. Interprétation des résultats.....	67
A. Détermination de la température de transition superfluide.....	67
B. Traitement des données.....	67
C. Mise en évidence d'une singularité.....	69
D. Lois d'échelle et exposants critiques.....	71
DÉFORMATIONS ÉLASTIQUES DES AÉROGELS ET ADSORPTION.....	73
I. Discussion sur les propriétés élastiques des aérogels.....	75
A. Le facteur géométrique de déformation.....	75
B. Élasticité d'une structure fractale.....	76
C. Vers une détermination expérimentale.....	76
II. Dilatation thermique des aérogels secs.....	77
A. Généralités.....	77
B. Mesures.....	77
C. Interprétation.....	79
D. Conséquences sur la dilatation microscopique.....	80
III. Étude systématique de l'effet d'adsorption.....	84
A. Présentation.....	84
B. Les mesures.....	84
C. Effet de l'adsorption d'hélium.....	89
IV. Modèle pour déterminer la valeur du facteur géométrique.....	93
A. Nécessité d'un modèle.....	93
B. Calcul des efforts de surface.....	97
C. Détermination du rapport des déformations.....	101

COMPORTEMENT DU GEL AU POINT CRITIQUE LIQUIDE-GAZ DE L'HÉLIUM.....	103
I. Mesures au point critique.....	105
A. Compressibilité de l'hélium au point critique.....	105
B. Mesures.....	109
II. Dilatation du gel et tension de surface.....	113
A. Présentation du modèle.....	113
C. Discussion des résultats.....	117
III. Conséquences sur la transition superfluide.....	124
A. Contribution de la tension de surface.....	124
B. Thermodynamique de l'hélium en volume libre.....	125
C. Déviations du modèle.....	128
 DISCUSSION SUR LA TRANSITION SUPERFLUIDE.....	 129
I. Retour à la transition superfluide.....	131
A. Singularité ou tension de surface ?.....	131
B. La transition superfluide dans le gel.....	135
C. Mesures sous pression.....	136
II. Comparaison et conséquences.....	137
A. Effet des gradients de potentiel sur la transition.....	137
B. Comparaison aux mesures de chaleur spécifique de l'hélium.....	137
C. Comparaison aux mesures de dilatation thermique de l'hélium.....	141
D. Conséquence sur le diagramme de phase 3He-4He.....	143
III. Propriétés dans la région critique.....	145
A. Signe de la pente pour la dilatation du gel.....	145
B. Possibilité d'une transition de percolation.....	147
C. Conséquences sur la densité superfluide.....	149
 CONCLUSION.....	 153
Annexe 1.....	155
Publications.....	155
Annexe 2.....	158
Modèle pour déterminer la constante de temps de thermalisation.....	158
 Bibliographie.....	 159
Références.....	161
Liste des Figures.....	165

COUPLAGE ENTRE UN MILIEU
DÉSORDONNÉ ET LA TRANSITION
SUPERFLUIDE

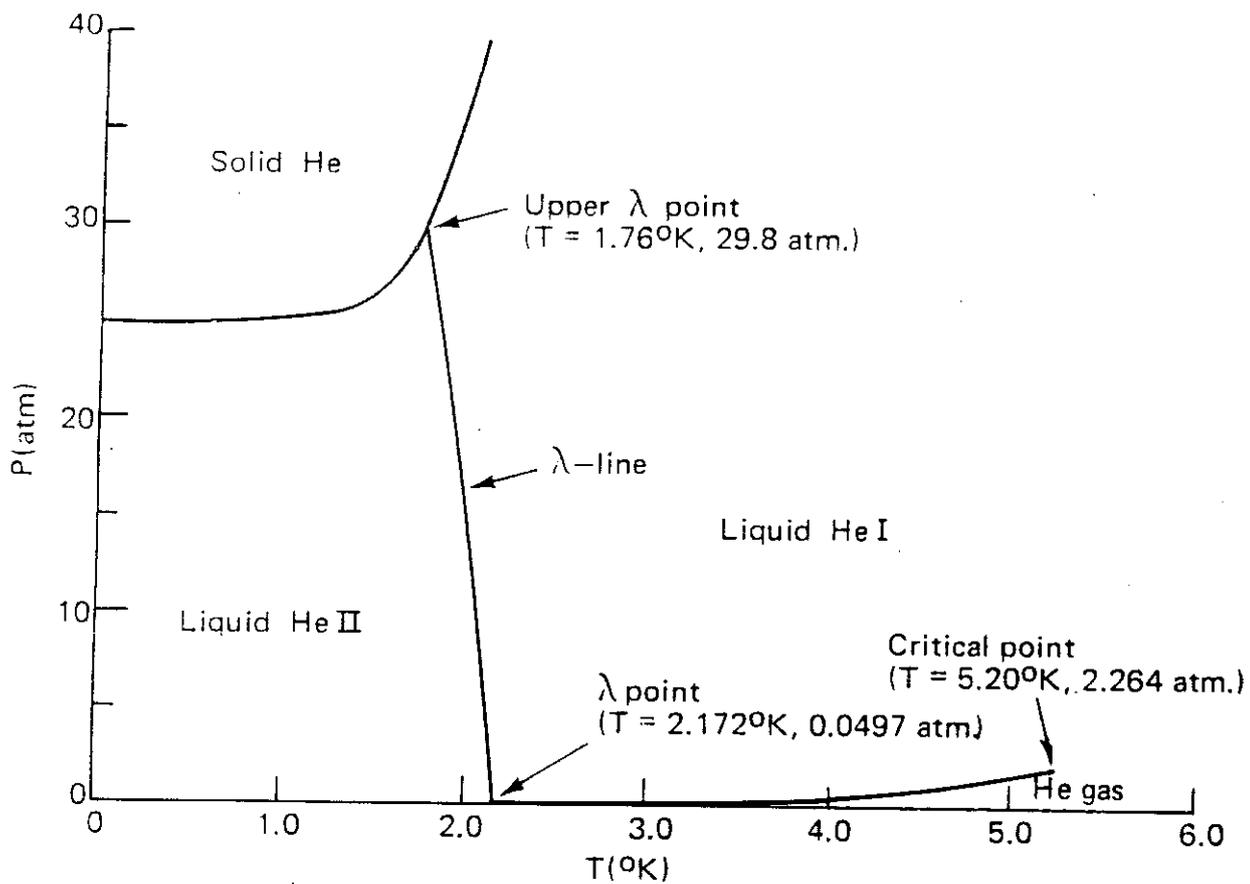


Fig. 1. Les quatre états de l'hélium 4 dans le plan pression - température avec la ligne λ de séparation entre hélium normal (He I) et hélium superfluide (He II) (d'après [Putterman 1974] p. 418).

I. Les paradoxes de la superfluidité en géométrie confinée

A. Désordre et transition de phase

Dans cette partie, je vais confronter les idées héritées du passé à propos de l'effet du désordre sur une transition de phase, et faire émerger quelques paradoxes sur le cas particulier de l'hélium dans les aérogels de silice.

1. L'hélium quatre fluide quantique

Historiquement, le comportement de l'hélium 4 dans les milieux poreux est très étudié [Kapitza 1938], puisque associé à la notion de superfluide. Il s'agit de l'observation de la possibilité pour l'hélium de s'écouler librement à travers le milieu en l'absence de frottement, c'est à dire comme pourvu d'une viscosité nulle. Ceci n'est vrai qu'à température inférieure à une température critique T_λ , où la ligne λ de la Fig. 1 sépare une région où le fluide est normal, d'une région où le fluide est un superfluide, donnant lieu à une transition de phase ordre-désordre.

En fait, il suffit qu'une fraction de l'hélium soit superfluide - la densité superfluide ρ_s dans un modèle à deux fluides - pour s'opposer à l'entraînement de l'ensemble du fluide lors du déplacement du milieu poreux, donnant lieu à un contre-courant de masse $\mathbf{j}_s = \rho_s \mathbf{v}_s$ dans le repère du solide, la composante visqueuse ρ_n du fluide étant entraînée par le milieu.

Cette propriété est liée à la condensation de Bose pour les atomes d'hélium quatre et est décrite par la phase d'une fonction d'onde :

$$\psi(\mathbf{r},t) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\phi(\mathbf{r},t)}$$

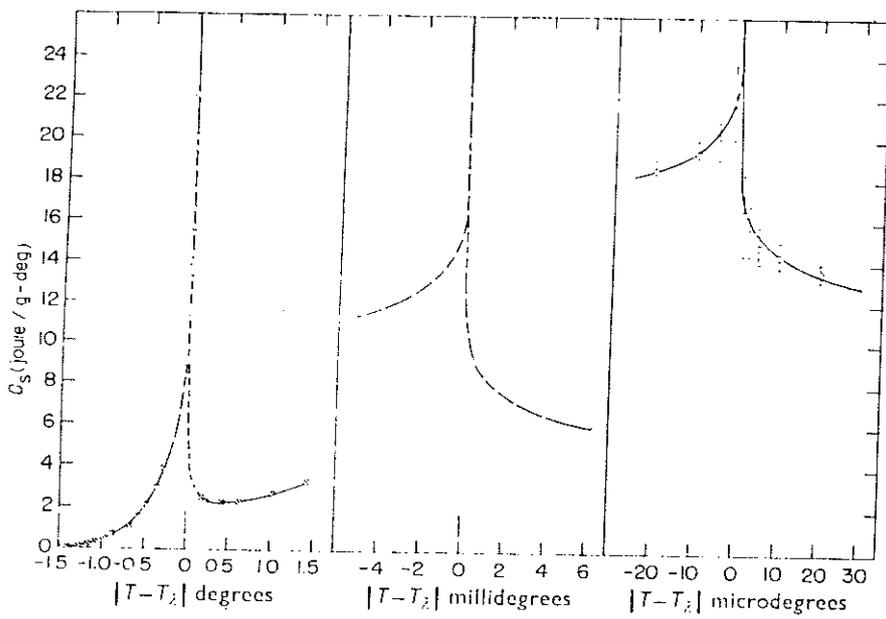
la même pour tous les atomes dans l'état fondamental, avec une occupation macroscopique. On en déduit un courant de probabilité :

$$\mathbf{j}_s = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) = \frac{\hbar}{mV} \nabla \phi$$

D'où :

$$\mathbf{v}_s = \frac{\hbar}{m} \nabla \phi$$

ce qui signifie que si la phase change suffisamment lentement, une différence de phase entraîne un courant de matière. La densité superfluide locale et la phase de la fonction d'onde ne peuvent ainsi pas être fixées indépendamment et jouent le rôle de paramètre



a. La ligne continue correspond à une représentation empirique avec des divergences logarithmiques (d'après [Buckingham 1961]).

b. La ligne continue correspond à la prédiction de groupe de renormalisation corrigée des effets de gravité (d'après [Lipa 1983]).

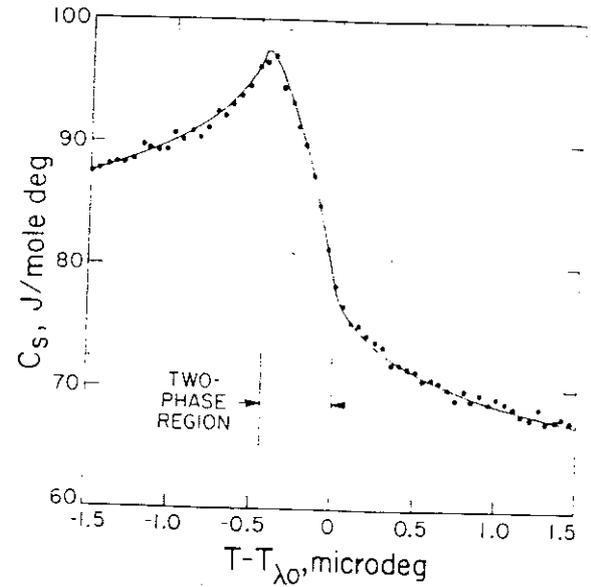


Fig. 2. Mesures de chaleur spécifique C_s de l'hélium en volume libre à la transition superfluide pour différentes échelles de température autour de T_λ .

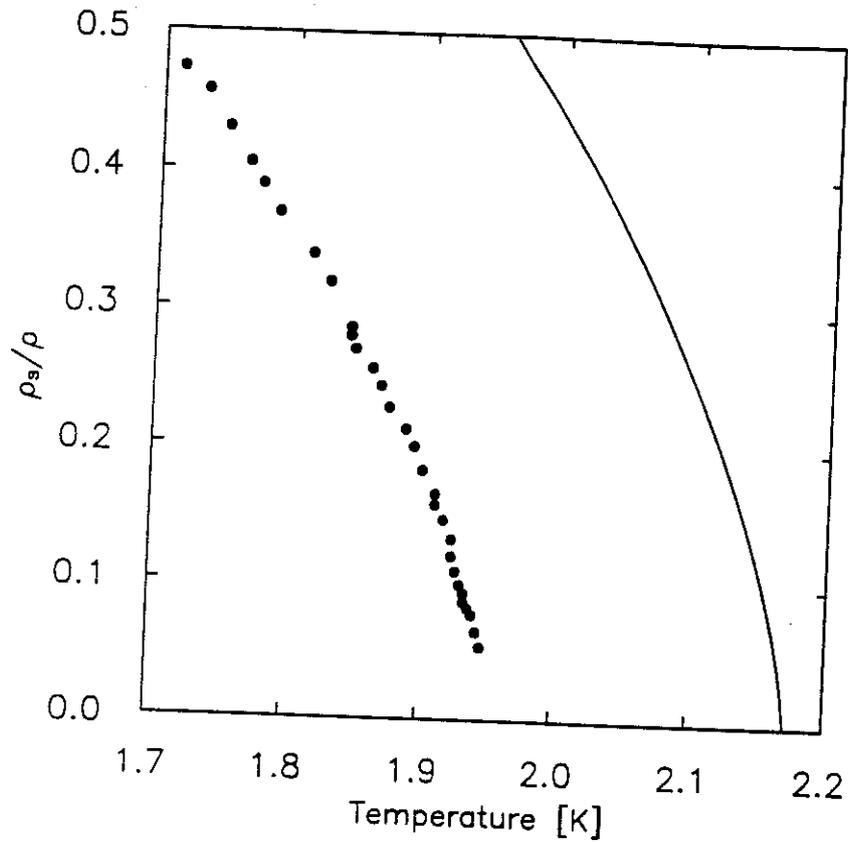


Fig. 3. Mesure du rapport de densité superfluide ρ_s/ρ en fonction de la température pour l'hélium 4 dans le Vycor. La ligne continue représente le cas de l'hélium en volume libre (d'après [Kiewet 1975]).

d'ordre pour la superfluidité. Dans ce cas, un écoulement irrotationnel ($\text{rot } \mathbf{v}_s = \mathbf{0}$) du superfluide est rendu possible, avec un ordre à longue distance. L'effet du milieu poreux est la perte de l'invariance par translation pour les atomes d'hélium dans le gel, et d'imposer des conditions aux parois pour le paramètre d'ordre avec $\mathbf{v}_s \cdot \mathbf{n} = 0$. En faisant osciller le gel dans l'hélium, on crée un mouvement relatif de la composante visqueuse ρ_n de l'hélium qui est bloquée par les parois par rapport à la composante superfluide ρ_s . En mesurant les changements d'inertie du gel [Reppy 1992], on détermine ainsi la fraction d'hélium normal dans le gel dont on extrait une valeur pour $\rho_s = \rho - \rho_n$ où ρ est la densité totale du fluide. Dans la réalité, cette valeur de ρ_s correspond à de l'hélium qui a percolé à travers l'échantillon et doit être amendée de la quantité d'hélium superfluide qui est néanmoins entraînée par le milieu. En effet, si les pores du milieu ne sont pas partout connectés, le superfluide contenu dans ces bras morts est également entraîné et participe à l'inertie du gel. Ce point délicat est développé plus largement à la fin de cette partie où l'on montre que l'impossibilité de déterminer ce coefficient d'entraînement peut altérer l'interprétation faite des mesures de pendule de torsion.

2. La nature du désordre

Par la suite, on va regarder la relation qui peut exister entre le désordre et l'apparition de la superfluidité. Précisons maintenant de quel désordre on parle : il s'agit d'un désordre figé, à opposer par exemple au désordre créé par des atomes libres d'hélium 3 dilués dans l'hélium 4. De plus, il s'agit de confiner le paramètre d'ordre par la géométrie fixe du milieu : il faut pour cela que les tailles caractéristiques de la structure poreuse soient comparables à la longueur de corrélation, tout en gardant un milieu connecté. Le Vycor [Brewer 1978] est un matériau poreux qui réunit précisément ces conditions, avec une distribution étroite de tailles de pores centrée autour de 70 Å et une porosité de 30 à 40 %. Ce milieu a été très étudié ces dernières années à Cornell aux États-Unis [Wong 1993] et il semble que l'homogénéité du désordre est une condition prépondérante à l'existence d'une transition de phase bien définie (avec une température de transition unique et une transition étroite) la limite inverse étant le cas de poudres. Ce système a ainsi servi de test pour comparer la transition superfluide en volume libre à la transition en présence de désordre. Pour l'hélium en volume libre, les exposants critiques sont mesurés avec une précision remarquable, aussi près que 10^{-8} [Lipa 1983] en température réduite $t = |1 - T/T_\lambda|$, avec T_λ égale 2,1720 K, comme le montre la Fig. 2 où l'on retrouve la forme caractéristique λ des mesures de chaleur spécifique et l'accord est excellent avec les prédictions de théorie du groupe de renormalisation. Il n'était pas évident que dans un milieu poreux, les comportements soient les mêmes. Cependant les mesures montrent que c'est le cas, que l'exposant ζ pour la densité superfluide de l'hélium dans le Vycor est le même que pour l'hélium en volume libre [Kiewet 1975] comme le montre la Fig. 3, et que

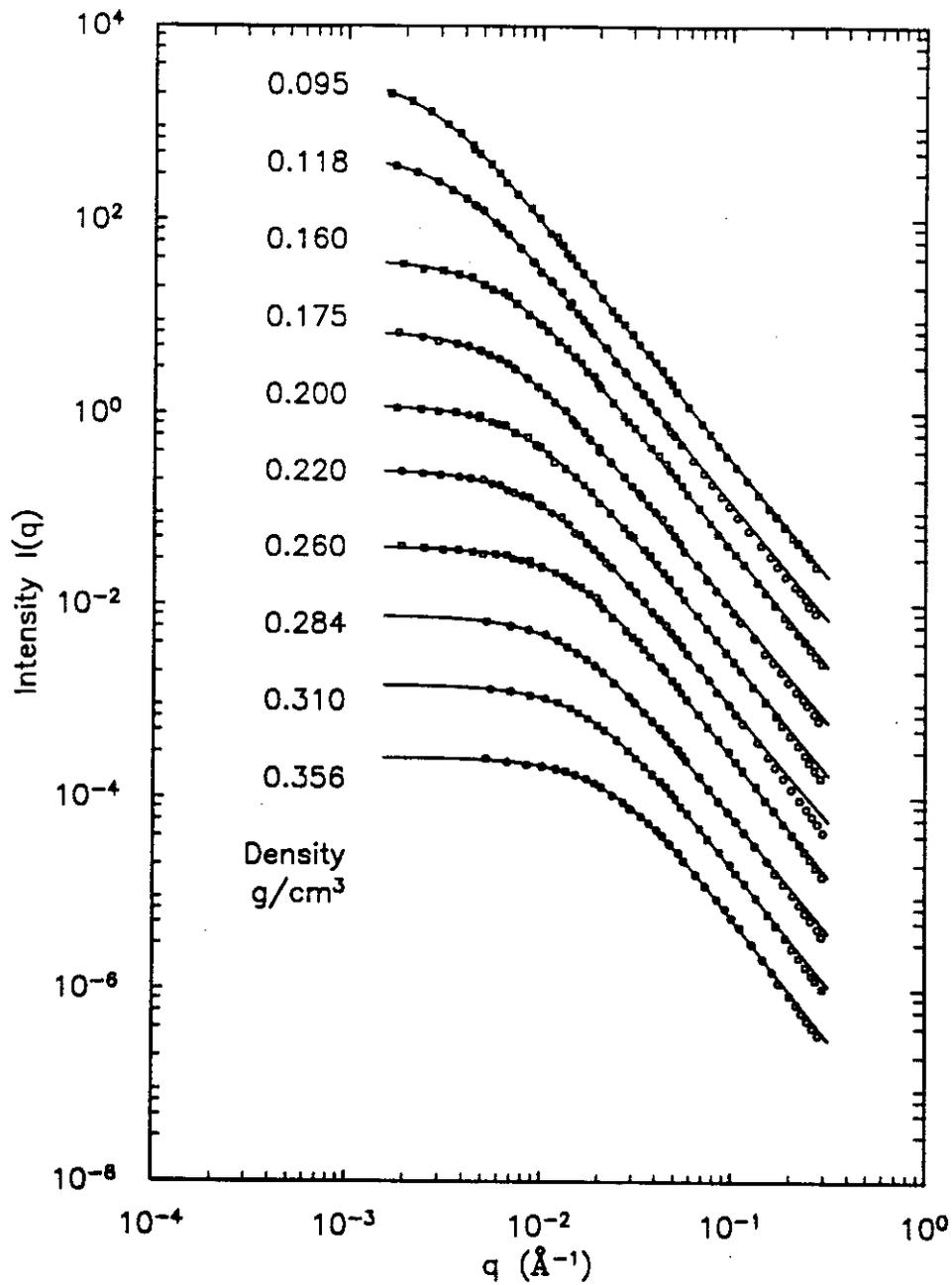


Fig. 4. Diffusion de neutrons aux petits angles pour des aérogels synthétisés en milieu neutres en fonction du vecteur d'onde incident q . De haut en bas, les nombres indiqués correspondent aux densités croissantes. La partie intermédiaire linéaire de chaque courbe du modèle correspondant à la région d'extension du domaine fractale, avec une pente $I(q) \propto q^{-D}$ (d'après [Vacher 1988]). Pour les plus petites valeurs de q , un plateau apparaît qui correspond à la limite d'extension du domaine fractale, d'autant plus grand que les gels sont peu denses.

ce système appartient à la même classe d'universalité. Cela prouve la grande généralité de ces résultats ce qui est remarquable.

L'autre limite qui va nous préoccuper est le cas d'un désordre non plus invariant dans l'espace mais invariant par changement d'échelle de longueur. C'est le cas dans une bonne mesure des xérogels et aérogels de silice[Fricke 1985], qui présentent une distribution de pores uniforme entre les dimensions atomiques des particules de silice et jusqu'à quelques milliers d'angströms pour les gels les moins denses, comme le montrent les mesures de diffusion de neutrons aux petits angles[Vacher 1988] de la Fig. 4. Dans ce cas et à la différence du Vycor, les tailles caractéristiques L sont distribuées selon une loi de puissance[Vacher 1990] avec un exposant appelé la dimension fractale D .

Quelle peut-être la corrélation entre ces différents types de désordre et la transition superfluide ? Pour répondre à cette question, on va voir comment de manière phénoménologique les équations font intervenir le confinement du paramètre d'ordre par le milieu poreux.

3. La transition superfluide

Lorsque la température T s'approche de la température critique T_c (i.e. la température réduite $|t| = |1 - T/T_c|$ s'annule), la taille des fluctuations critiques diverge et casse l'ordre à longue distance, et on passe de manière continue de cet état ordonné avec une phase bloquée, à un état désordonné au dessus de T_c . Cette transition de phase est décrite qualitativement par un hamiltonien de Ginzburg Landau[Landau 1958], qui décrit l'énergie du liquide comme une fonctionnelle du paramètre d'ordre et de ses gradients pour tenir compte du terme d'énergie cinétique :

$$E = \int dr [a|\psi|^2 + b|\psi|^4 + c|\nabla\psi|^2]$$

En cherchant à minimiser cette énergie par rapport au paramètre d'ordre, on obtient l'équation de Ginzburg Pitaevskii[Ginzburg 1958] :

$$a\psi + b|\psi|^2\psi - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\psi = 0$$

Cette équation phénoménologique de la superfluidité est insuffisante à différents titres, mais la plupart des concepts actuels en sont issus. La forme donnée à cette équation par Mamaladze[Mamaladze 1967] qui donne la bonne dépendance de la densité superfluide avec la température est utilisée par la suite, avec pour la densité superfluide :

$$\rho_s \propto \rho_{so} |t|^{2/3}$$

De plus, on introduit une longueur de cohérence $l_{GP}(t)$ qui traduit la rigidité de la fonction d'onde, c'est à dire la distance minimale où des gradients de ψ peuvent être établis :

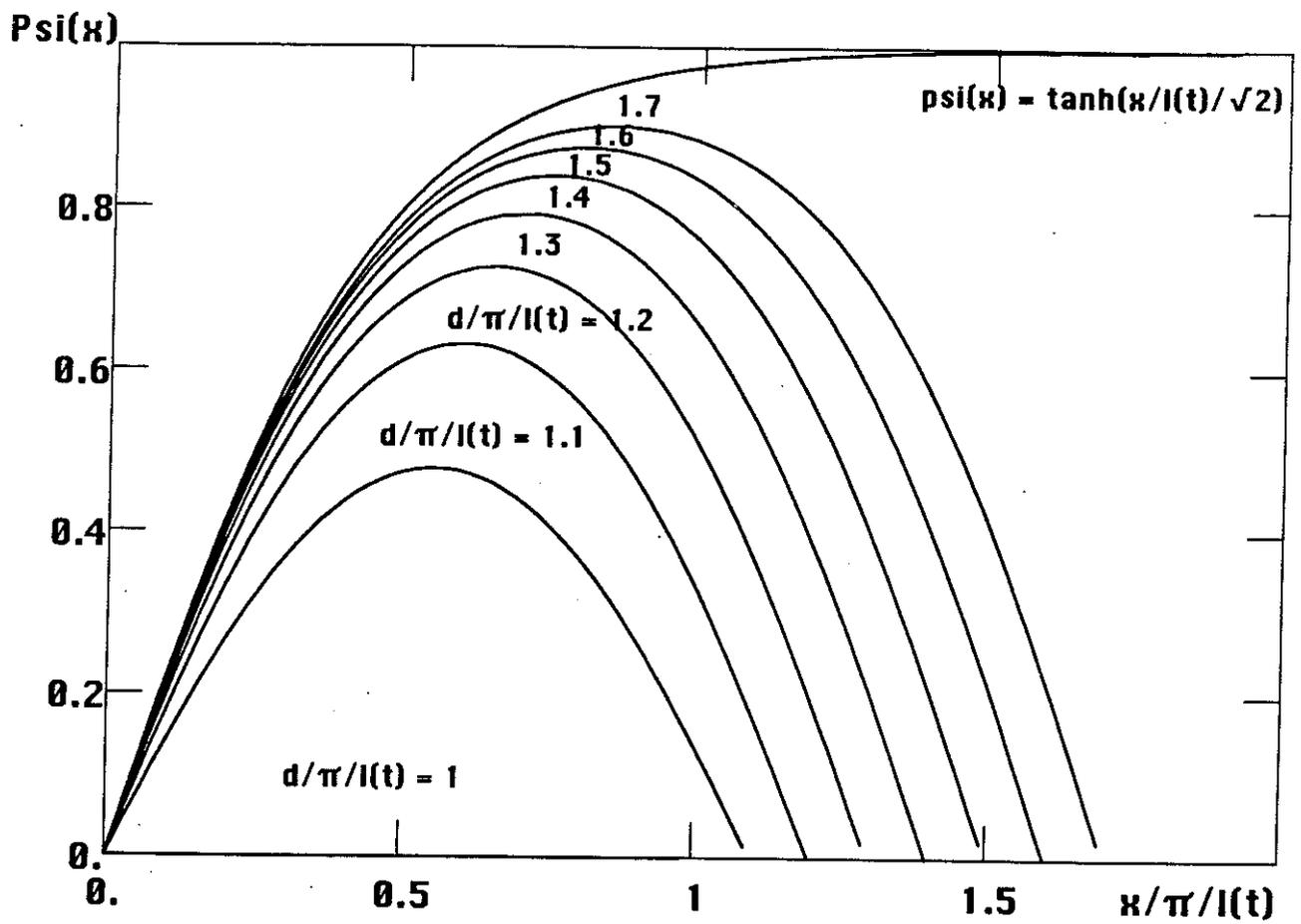


Fig. 5. Fonction d'onde de Ginzburg-Pitaevskii pour différentes valeurs du paramètre réduit $d/l(t)$.

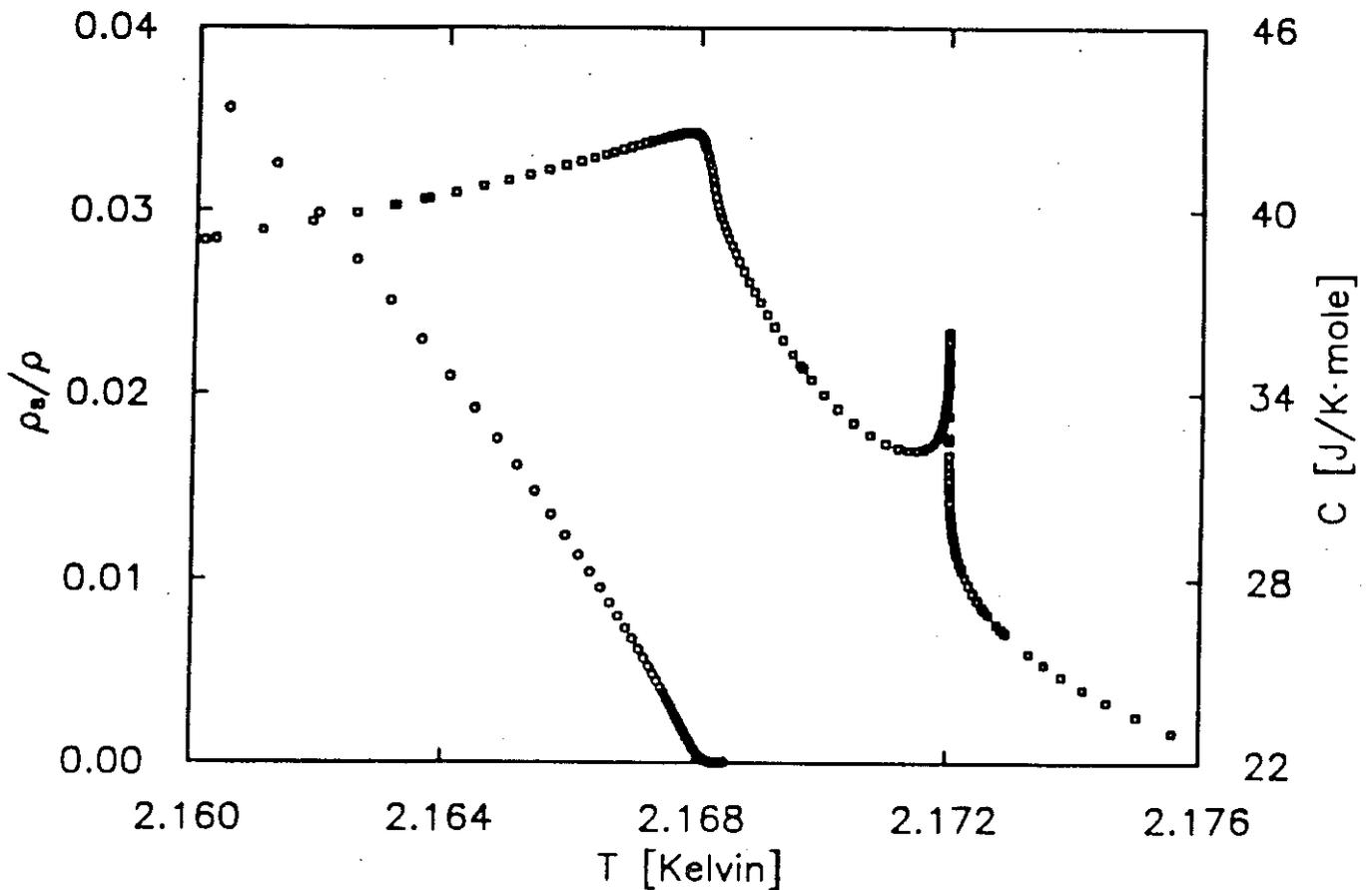


Fig. 6. Coïncidence entre mesures de chaleur spécifique et mesures de densité superfluide de l'hélium 4 dans les aérogels de silice pour la température de transition. La contribution résiduelle à T_λ est due à de l'hélium non confiné. Les mesures correspondent à deux échantillons différents mais la coïncidence est vérifiée par ailleurs (d'après [Wong 1990]).

$$l_{GP} \propto l_0 |t|^{-2/3} \quad \text{avec} \quad l_0 = \frac{h}{\sqrt{NVm}}$$

On va voir les conséquences de ce résultat sur la température de transition. Pour cela, on regarde la solution de ces équations^[Ginzburg 1958] dans le cas très simplifié à une dimension d'un film d'hélium coincé entre deux parois, à une distance d : le résultat est tracé sur la Fig. 5 pour différentes valeurs du paramètre sans dimension $d/l_{GP}(t)$ et on voit qu'il n'existe pas de solution pour le superfluide pour une épaisseur $d < \pi l_{GP}(t)$. Cela signifie que la température critique T_c pour un milieu avec des dimensions caractéristiques d'une taille d est donnée par $d/l_{GP}(t) \approx 1$, et donc :

$$T_\lambda - T_c \propto d^{-3/2}$$

Si on reprend le même argument sous une forme plus moderne avec le formalisme de groupe de renormalisation^[Wilson 1975], en parlant de longueur de corrélation pour les fluctuations critiques et si ν est l'exposant critique pour la longueur de corrélation, on peut écrire :

$$\xi(t) \propto \xi_0 |t|^{-\nu} \quad \text{et} \quad T_\lambda - T_c \propto d^{-1/\nu}$$

A quoi peut-on s'attendre pour la transition superfluide dans les aérogels de silice à partir de cet argument ? On pourrait supposer que la température critique va être étalée, et les comportements critiques moyennés selon les tailles de pores, avec des T_c différents. Or il n'en est rien, et il existe une température de transition très étroite pour un gel donné. Ce résultat^[Wong 1990] est montré sur la Fig. 6.

Ce premier paradoxe peut être évité si l'on considère que finalement ce qui compte pour mesurer une densité superfluide c'est la connexion des différents pores, la longueur de corrélation pouvant continuer à diverger dans ce milieu effectif^[Wong 1993]. Les arguments d'effets de taille finie semblent ainsi insuffisants. De plus cette coïncidence^[Murphy 1990] entre les mesures de densité superfluide et les mesures de chaleur spécifique sur la température critique T_c prouve qu'une vraie transition de phase a lieu à T_c , et que ce n'est pas la transition en volume simplement déplacée par le désordre comme dans l'image donnée par Ginzburg et Pitaevskii présentée plus loin, où la vraie transition de phase, i.e. la divergence de la longueur de cohérence continue à être à T_λ . Cette coïncidence avait déjà été mesurée pour des films d'hélium dans le Vycor^[Finotello 1988], où la mesure d'anomalie de chaleur spécifique est rendue trop difficile dans la situation de pores pleins (elle n'excéderait pas 10^{-4} de la chaleur spécifique totale^[Reppy 1992]). De plus est à noter que le résultat $\rho_s \propto (T - T_c)^{2/3}$ mesuré pour le Vycor est déjà incompatible avec l'image donnée par Ginzburg-Pitaevskii de la transition de phase.

Cependant nous allons voir que des différences plus fondamentales apparaissent par rapport à la transition libre ou dans le Vycor, à savoir des exposants critiques différents, qui traduisent un changement de classe d'universalité^[Chan 1988].

B. Exposants critiques et critère de Harris

1. Les comportements critiques

Il faut introduire un certain nombre de notations pour les quantités qui nous intéressent, et dont le comportement critique est déterminant. Si $t = 1 - T/T_c$ est l'écart à la température critique que l'on supposera unique d'après la discussion précédente, les exposants critiques pour les quantités telles que la densité superfluide ρ_s , la longueur de corrélation ξ , la chaleur spécifique à pression constante C_p sont définis par :

$$\begin{aligned}\rho_s(t) &= \rho_{sol} t^\zeta \\ \xi(t) &= \xi_0 t^{-\nu} \\ C_p(t) &= C_{pol} t^{-\alpha}\end{aligned}$$

Près de la transition, le paramètre de contrôle est la longueur de corrélation, et des relations très générales pour les exposants critiques sont déduites, faisant intervenir la dimension de l'espace d , et qui ne dépendent que de la dimension du paramètre d'ordre :

- un résultat de loi d'échelle^[Kadanoff 1966] : à T_c , l'énergie libre totale doit être inchangée par changement d'échelle, donc l'énergie libre par unité de volume f se comporte comme :

$$f \propto \xi^{-d} \propto |t|^{d\nu}$$

On obtient pour la chaleur spécifique :

$$C_p = -T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \propto |t|^{d\nu-2}$$

et d'après la définition de C_p

$$\alpha = 2 - d\nu$$

- la relation Josephson^[Josephson 1966] entre l'exposant pour la densité superfluide et celui pour la chaleur spécifique :

$$d\zeta = (d - 2)(2 - \alpha)$$

dont on déduit la relation :

$$\zeta = \nu (d - 2)$$

Dans le cas où $d = 3$, on trouve simplement $\zeta = \nu$. Une relation explicite permet alors de déterminer $\xi(t)$ d'après les mesures de densité superfluide $\rho_s(t)$:

$$\xi(t) = \frac{m^2 k_B T_c}{\hbar^2 \rho_{sol} |t|^\zeta}$$

Comme preuve de l'efficacité de ces résultats, le cas de l'hélium en volume libre est spectaculaire : les mesures de second son de Greywall et Ahlers^[Greywall 1973] qui donnent

accès à la densité superfluide ρ_s , et de chaleur spécifique par Lipa et Chui^[Lipa 1983] montrent que :

$$\zeta = 0,6717 \pm 0,0004 \quad \text{et} \quad \alpha = -0,013 \pm 0,003$$

ce qui vérifie la relation $\zeta = 1/3 (2 - \alpha)$. De plus on peut les comparer aux valeurs tirées des calculs de resommation^[Le Guillou 1980] :

$$\zeta = 0,672 \pm 0,002 \quad \text{et} \quad \alpha = -0,016 \pm 0,006$$

Cet accord remarquable et la grande généralité de ce résultat sont une raison essentielle pour considérer l'hélium comme un systeme modèle. Le cas du Vycor va également dans ce sens, puisque l'exposant pour la densité superfluide proche de deux tiers mesuré est en accord avec ces résultats, même si le domaine exploré pour t est limité vers T_c à quelques 10^{-3} .

En revanche, dans le cas des xérogels et aérogels, les mesures de densité superfluide^[Chan 1988] et de chaleur spécifique effectuées à Cornell violent ces lois. Le tableau de la Fig. 7 reprend les principaux résultats. Les valeurs pour l'exposant critique α sont à discuter. En effet, les mesures de chaleur spécifique de Wong et al.^[Wong 1990] sur un aérogel avec 94 % de porosité montrent une très faible singularité, avec une région presque linéaire en température au dessous de T_c , qui correspond à un exposant critique proche de -1 et clairement en désaccord avec une valeur pour α de $2 - d\zeta = -0,439$ déduite de la valeur de $\zeta = 0,813$ mesurée pour la densité superfluide. Ce désaccord a été confirmé très récemment durant ma thèse par Ahlers et al.^[Larson 1992] avec des mesures de dilatation thermique $\beta_p = \partial(\ln V)/\partial T$ de l'hélium dans un aérogel avec 90 % de porosité. Dans ce cas, l'exposant critique est le même que celui de la chaleur spécifique

$$C_p = A\beta_p + B$$

et ces auteurs ont pu déterminer deux valeurs pour α au-dessous et au-dessus de T_c qui valent respectivement -1,0 et -0,6 ou 0,59 en imposant l'égalité entre exposants de part et d'autre de la transition. Ces valeurs sont à nouveau significativement différentes de celles obtenues avec la valeur de l'exposant $\zeta = 0,76$ pour ce gel qui donne $\alpha = -0,28$ (l'exposant ζ pour les aérogels dépend du poreux et n'est plus universel). La non vérification de ces lois pose ainsi un problème majeur. Pour réconcilier ces résultats, des tentatives sont faites pour affecter à l'hélium dans les aérogels une dimension fractale d_f pour la superfluidité, de sorte que :

$$\alpha = 2 - d_f \zeta \quad \text{avec ici} \quad d_f = 2,82$$

Cependant, si le sens d'une dimension fractale pour les aérogels est clair pour caractériser les corrélations de matière avec la distance, l'hélium lui n'est pas fractale dans cette acception dans la mesure où l'on a affaire à de la matière homogène.

Système	T_c (K)	α	ζ	ρ_{so} (10^{12} gcm^{-3})	extension de $\xi(t)$ en Å
Vycor (pores pleins)	1,952	n.d.	$0,67 \pm 0,03$	1,03	$250 \leq \xi(t) \leq 1700$
Vycor (film)	0,076	n.d.	$0,63 \pm 0,03$	0,02	$850 \leq \xi(t) \leq 3600$
Xérogel (pores pleins)	2,088	n.d.	$0,89 \pm 0,02$	7,48	$120 \leq \xi(t) \leq 11000$
Xérogel (couvert de N_2)	2,047	n.d.	$0,91 \pm 0,05$	4,79	$200 \leq \xi(t) \leq 56000$
Xérogel (film)	1,031	n.d.	$0,84 \pm 0,04$	1,22	$330 \leq \xi(t) \leq 5900$
Aérogel (pores pleins)	2,167	n.d.	$0,813 \pm 0,009$	40,7	$120 \leq \xi(t) \leq 3000$
He en volume libre	2,172	$-0,013 \pm 0,003$	$0,674 \pm 0,001$	35,0	$80 \leq \xi(t) \leq 4800$

Fig. 7. Tableau récapitulatif des mesures obtenues dans les différents systèmes poreux (d'après [Chan 1988]). Les valeurs pour les longueurs de corrélation $\xi(t)$ sont déduites des mesures de densité superfluide $\rho_s(t)$.

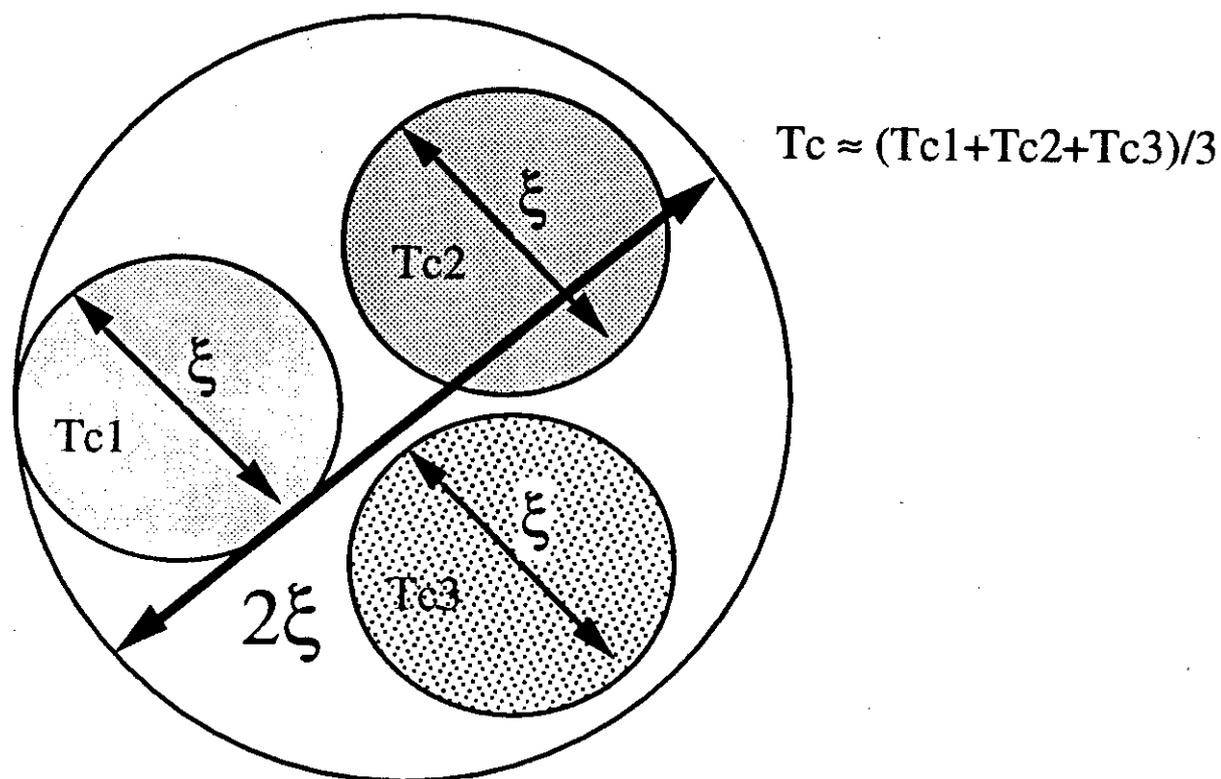


Fig. 8. Le critère de Harris, et les fluctuations locales de T_c .

De façon pragmatique, deux directions sont à envisager pour lever ce deuxième paradoxe sur la relation entre α et ζ :

- les lois évoquées ne s'appliquent pas aux aérogels, et il faut chercher ce qui restreint leur champ d'action dans ce système
- les mesures sur les aérogels de densité superfluide ou de chaleur spécifique sont insuffisantes ou mal interprétées.

Ces deux points vont être précisés par la suite, mais pour justifier encore plus l'intérêt du problème de l'hélium dans les poreux, il faut discuter d'un troisième paradoxe lié à la violation du critère de Harris.

2. Le critère de Harris

Ce critère^[Harris 1974] concerne le cas d'une transition de phase en présence de désordre. Il peut s'exprimer de manière simple par la condition suivante : si le signe de l'exposant α pour la chaleur spécifique est positif, la transition de phase peut changer de classe d'universalité par rapport à la transition sans désordre et restera inchangée dans le cas où α est négatif. On comprend alors pourquoi une détermination précise de cet exposant est cruciale, car ce critère appliqué au cas de l'hélium dans les aérogels est apparemment violé ($\alpha < 0$ et $\zeta \neq 2/3$). Précisons l'origine de ce critère : à cause du désordre et des fluctuations de concentrations x de matière dans le système supposées homogènes, des fluctuations de température critique $T_c(x)$ ont lieu comme illustré sur la Fig. 8 sur des volumes de corrélation $\xi^d(t) = \xi_0^d |(T - T_c)/T_c|^{-dv}$. Or pour une distribution de Poisson des $T_c(x)$, la largeur ΔT_c des fluctuations de T_c est donnée par

$$\frac{\Delta T_c}{T_c} \propto \left(\frac{\xi}{\xi_0} \right)^{-d/2}$$

Pour que le système soit stable, on veut que sur un volume de taille ξ^d correspondant à une température critique moyenne \bar{T}_c les fluctuations de T_c restent petites par rapport à la différence de température $T - \bar{T}_c$ soit :

$$\Delta T_c \ll T - \bar{T}_c \Leftrightarrow \frac{\Delta T_c}{T_c} \ll \frac{T - \bar{T}_c}{T_c}$$

Ceci se traduit pour la longueur de corrélation par :

$$\xi_0 \left| \frac{\Delta T_c}{T_c} \right|^{-v} \gg \xi \text{ soit } \xi^{dv/2} \gg \xi$$

Si $2 - dv > 0$, c'est à dire $\alpha > 0$ d'après la loi d'échelle $\alpha = 2 - dv$, les fluctuations de T_c sont comparables à $T - \bar{T}_c$ et le système devenu instable change^[Lubensky 1975] de classe d'universalité (et ne subit pas un étalement de la température critique T_c comme préalablement anticipé par Harris). Dans le cas où $\alpha < 0$ quelque soit la longueur de corrélation, une transition étroite peut avoir lieu en présence de désordre, et le

comportement est le même que pour la transition en volume libre ; le cas de l'hélium dans les aérogels de silice contredisant alors cette conclusion ! Ce troisième paradoxe de l'hélium dans les aérogels a été suivi de considérations subtiles sur l'effet des corrélations à longue distance du dit désordre, avec la possibilité de nouveaux exposants, mais ne donnant pas de solution définitive sur ce problème ouvert^[Wong 1993].

La modification importante apportée au critère de Harris par ces auteurs^[Weinrib 1983] consiste à considérer la vitesse de décroissance des corrélations spatiales de $T_c(r)$ quand r grandit comme étant la quantité à considérer dans ce problème.

$$\langle T_c(0)T_c(r) \rangle \propto r^{-a}$$

Dans le cas de corrélations à courtes distances, c'est-à-dire quand $a > d$, le critère de Harris prévaut. En revanche, de nouvelles possibilités sont offertes pour l'exposant ν dans le cas $a < d$ et le critère de stabilité de Harris devient $2 - a\nu_{\text{pur}} < 0$ où ν_{pur} fait référence à l'hélium en volume libre. Cela signifie la possibilité d'une transition avec un nouvel exposant critique en présence de désordre ν_{impur} qui de plus satisfait à la simple relation $\nu_{\text{impur}} = 2/a$ soit pour la densité superfluide $\zeta = \nu_{\text{impur}} > 2/3$ autorisé. Cette approche qui fait intervenir la dimension fractale du désordre, c'est-à-dire du milieu poreux, semble ainsi beaucoup plus convaincante que le raccourci opéré en introduisant une dimension fractale d_f pour la superfluidité de l'hélium dans le gel.

3. Position des problèmes

Pour contribuer à ce sujet de l'hélium dans les aérogels, les différents paradoxes émanant des valeurs inhabituelles mesurées pour l'hélium dans ces milieux poreux, tout repose sur la bonne détermination expérimentale des exposants critiques. Or ce sont des problèmes non triviaux, à la fois par la précision expérimentale requise, mais aussi dans l'interprétation de ces résultats. Un des points difficiles par exemple dans les expériences de mesures statiques de chaleur spécifique ou de dilatation thermique de l'hélium concerne le type de moyenne effectuée pour la quantité étudiée. On considère généralement que très près de la transition, on a à opérer des moyennes sur des volumes de corrélation de dimensions macroscopiques, qui ne font pas intervenir le détail microscopique du système. On peut alors parler de milieu effectif pour la transition de phase, et les quantités critiques mesurées caractérisent vraiment le système pris comme un tout. L'autre approche complémentaire consiste à dire que le milieu poreux contribue essentiellement à modifier la transition de phase de l'hélium en volume libre en ajoutant un potentiel d'interaction dû au gel. Les quantités mesurées sont alors une moyenne de l'hélium "sous pression" près des parois et de l'hélium "quasi-libre" au milieu des pores. L'interprétation des mesures et la distinction entre la moyenne singulière (sur les volumes

de corrélation) et la moyenne régulière (sur l'hélium confiné par un champ extérieur) pourrait alors modifier les conclusions tirées sur la valeur de l'exposant α .

C. Le problème des quantités mesurées

Après avoir abordé les problèmes théoriques liés à une transition de phase en présence de désordre et mis en avant les désaccords apparents qui existent avec les valeurs expérimentales d'exposants critiques, il faut s'assurer de la parfaite maîtrise de ces expériences. Or pour les milieux poreux, ces mesures sont à la fois difficiles à réaliser techniquement mais aussi, comme nous allons le voir, difficiles à interpréter.

1. Les mesures de densité superfluide

Pour mesurer une densité superfluide, l'idée générale est de regarder la réponse du système à une accélération du poreux par rapport au fluide [Maynard 1986]. Pour le superfluide, s'il existe un chemin pour s'écouler dans le sens opposé à l'excitation, il n'est pas entraîné avec le reste du système, et ne participe pas à son inertie. En fait, cette idée est fautive et doit être corrigée pour tenir compte de la force de traînée résultant de ce déplacement. Si l'on accélère par exemple une sphère dans un fluide parfaitement non visqueux jusqu'à une vitesse V , une partie du fluide va être entraînée à une vitesse $V_s = \chi V$, où χ est le *coefficient d'entraînement inertiel*, qui vaut $1/2$ dans ce cas simple. Dans le cas de mesures de densité superfluide avec un oscillateur de torsion qui mesure les changements d'inertie totale du système, la seule quantité accessible est donc $\rho_n + \chi \rho_s$. En remplaçant ρ_n par la valeur $\rho - \rho_s$, on obtient une quantité $\rho - (1 - \chi)\rho_s$. D'autres mesures d'*effet Doppler* ou de *quatrième son* [Bergman 1986], où l'on envoie une onde acoustique à travers l'hélium dont la composante normale est bloquée par le milieu poreux donnent en fait accès à la même quantité. En effet, si n est l'indice de réfraction acoustique du milieu, la vitesse c dans le poreux est donnée par $c = c_0/n$ où c_0 est la vitesse de l'onde dans l'hélium seul. Or on montre facilement que si c_0 est proportionnel à $\sqrt{\rho_s/\rho}$, n et χ sont reliés par :

$$n^2 = \frac{1}{1 - \chi}$$

et donc la seule quantité accessible est à nouveau $c \propto (1 - \chi)\rho_s$. Pour conclure, cela montre que toutes les mesures actuelles qui font intervenir l'hydrodynamique superfluide dans le milieu poreux dépendent d'un facteur d'entraînement relié à la connaissance de la géométrie exacte du milieu. Ce facteur doit tenir compte de la tortuosité, de la porosité, et aussi de la géométrie expérimentale. Ce problème est difficile à traiter rigoureusement, aussi fait-on l'hypothèse essentielle que c'est une constante, indépendante de la superfluidité. Une des voies possibles qui aurait pu être envisagée pour cette thèse est une

mesure séparée de ce coefficient d'entraînement et d'une mesure hydrodynamique, pour séparer ces deux contributions. En effet, dans une approche qualitative sur un réseau de percolation, si on considère qu'une région est hydrodynamiquement superfluide si elle est connectée à un amas infini^[Maynard 1989], et si l'on considère qu'un effet de la transition superfluide est d'augmenter la longueur de cohérence, avec des connections inférieures à cette longueur qui deviennent normales, on peut simuler un coefficient d'entraînement qui dépend de manière critique de la température. En d'autres termes, la valeur anormale de l'exposant ζ différente de 2/3 ne provient pas de ρ_s mais du comportement singulier du coefficient d'entraînement $1 - \chi$ avec la température !

Cet exposé est volontairement bref, mais il souligne une des difficultés possibles quant à l'interprétation des mesures hydrodynamiques.

2. Les mesures thermodynamiques

Dans les paradoxes qui sont évoqués sur la valeur des exposants critiques, on a vu que le problème pouvait aussi bien venir des mesures de densité superfluide que des mesures thermodynamiques de α . Au début de cette thèse, il n'existait qu'une mesure de chaleur spécifique^[Wong 1993] dans les aérogels pour cet exposant critique, avec une valeur proche de - 1 et donc en désaccord avec l'exposant pour la densité superfluide. Le problème expérimental de l'hydrodynamique étant expérimentalement très difficile en partant de rien, il semblait plus réaliste d'avoir une contribution à une détermination de α .

Les mesures de chaleur spécifique ou de coefficient de dilatation thermique de l'hélium sont dans le principe très différentes de mesures hydrodynamiques. En effet, on mesure une propriété globale du fluide, avec des régions de fort confinement et d'autres de fluide quasi-libre, l'aérogel étant une faible perturbation. Intuitivement, on s'attend à ce que deux effets se combinent : un effet local avec la création de gradients de densité pour l'hélium dus à la présence de parois, et un effet global lié à l'existence d'une transition de phase ordre - désordre dans le gel. A ce titre, on discutera par exemple le résultat étonnant d'une expérience récente de Chan et al.^[Kim 1993] sur le diagramme de phase He³ - He⁴ dans les aérogels.

L'approche thermodynamique originale qui est proposée ici consiste à regarder non pas l'effet du fluide sur le gel mais les déformations du milieu induites par les changements d'énergie libre de l'hélium à la transition superfluide. C'est un modèle de ce couplage^[Thibault 1992] que nous proposerons dans le troisième paragraphe.

II. Les aérogels de silice

Nous allons décrire le procédé de fabrication des aérogels de silice. Cette élaboration, qui fait intervenir la condensation progressive de particules de silice conditionne les propriétés physiques finales des aérogels, et en particulier les propriétés élastiques de la structure fractale. C'est sur cette grande compressibilité des aérogels qui est à la source de notre modèle que nous allons insister dans cet exposé.

A. Préparation

Les aérogels et xérogels de silice^[Fricke 1985] sont le produit de gels obtenus par hydrolyse d'alkoxysilanes $\text{Si}(\text{O-R})_4$ où R est un alkyle court, en présence de catalyseur acide ou basique. En utilisant un alcool comme solvant, on peut contrôler la densité finale du gel créé par polycondensation de particules de silice. Le pH de la réaction est un paramètre qui intervient dans la taille des particules élémentaires du gel^[Pelous 1989] qui sont plus ténues dans le cas d'une catalyse acide (typiquement quelques Angströms) que d'une catalyse basique (quelques dizaines d'Angströms). Ces particules élémentaires s'agglomèrent entre elles pour former des agrégats et après suffisamment longtemps une structure ramifiée qui remplit la cellule apparaît. La croissance est alors arrêtée et la densité finale du gel fixée en enlevant le solvant. Pour cela, on peut évaporer de manière progressive celui-ci, mais dans ce cas les forces de tension capillaire font s'écrouler la structure, donnant lieu à des xérogels, avec des densités relativement grandes, ou bien effectuer un séchage hypercritique pour obtenir des structures filamenteuses -les aérogels- avec des densités qui peuvent être très faibles^[Fricke 1985]. Pour cela, comme indiqué sur la Fig. 9, le solvant est chauffé au-dessus de son point critique pour éviter l'apparition d'une interface liquide - gaz puis est progressivement évacué. Les porosités typiques obtenues sont d'environ 50 % pour les xérogels et atteignent 99 % pour les aérogels. D'autres types d'aérogels colloïdaux peuvent être obtenus en partant de billes de silice de diamètre contrôlé et en laissant se faire la polycondensation ; on obtient de nouveau une structure ramifiée, mais qui garde la trace des particules de départ, seulement liées par des ponts chimiques^[Pelous 1993]. Les images de la Fig. 10 obtenues par microscopie électronique^[Bourret 1988] montrent les différentes structures d'aérogels de silice obtenus en catalyse neutre, pour différentes densités de gels (la densité de la silice amorphe est de $2,2 \text{ gcm}^{-3}$) et également la propriété d'auto-similarité pour un même gel vu à différentes échelles. On remarque une structure largement ouverte qui entre les tailles des plus petites particules $a \approx 3 \text{ \AA}$ et celle des plus gros clusters $\xi \approx 300 \text{ \AA}$ est invariante par changement d'échelle de longueur. Cela est associé au caractère fractale^[Vacher 1990] des aérogels sur ces échelles de longueur, dont la structure est discutée dans ce qui suit.

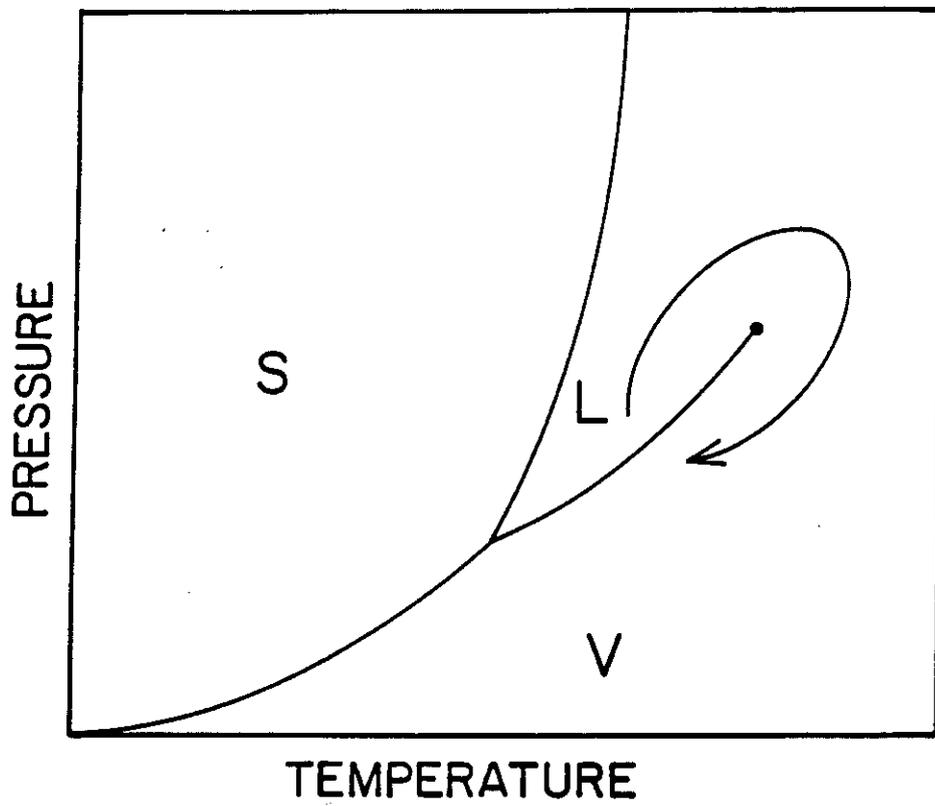
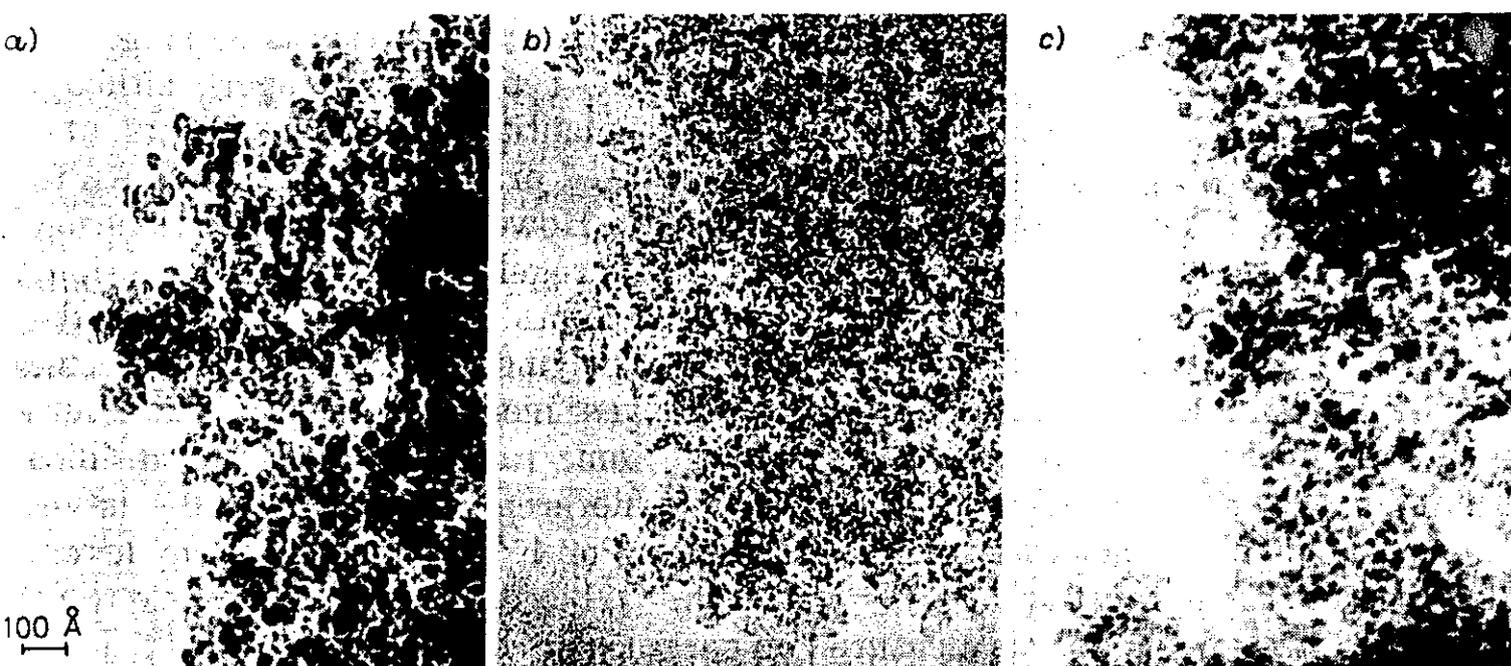
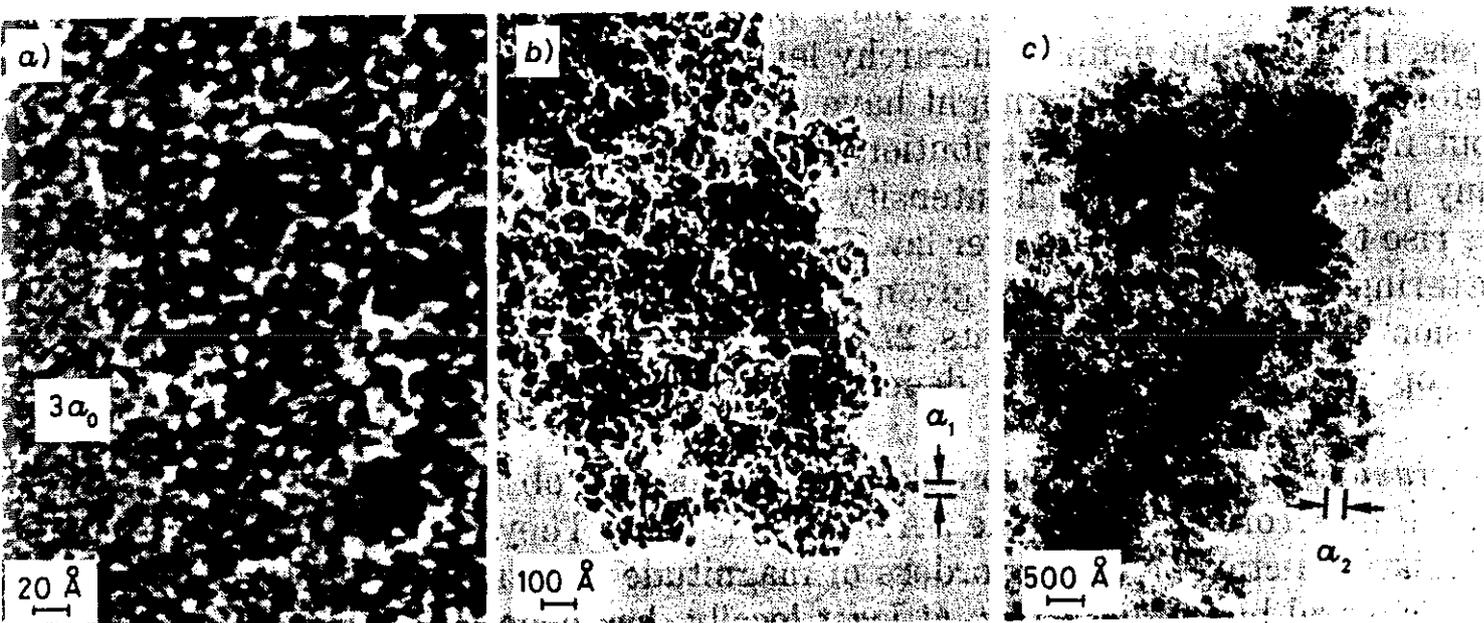


Fig. 9. Schéma thermodynamique du séchage hypercritique pour la synthèse des aérogels de silice.



a. Comparaison des différentes structures pour des densités respectives (de gauche à droite) de 0,12 - 0,19 et 0,36 gcm^{-3} .



b. Différents niveaux de hiérarchie d'organisation pour la structure tridimensionnelle d'un aérogel de densité 0,12 gcm^{-3} .

Fig. 10. Image par microscopie électronique d'aérogels de silice obtenus par catalyse neutre (d'après [Bourret 1988]).

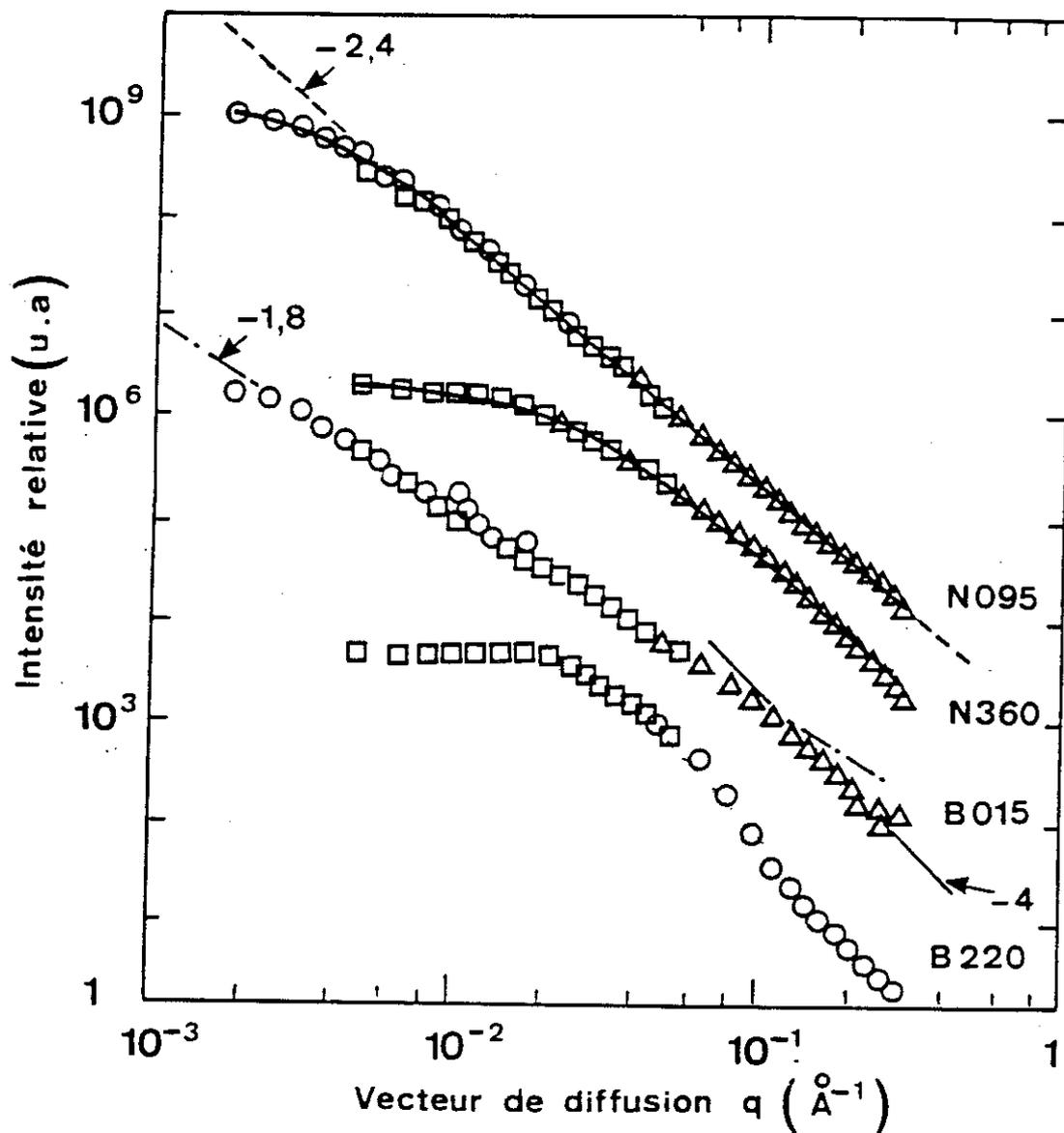


Fig. 11. Intensité des neutrons diffusés aux petits angles en fonction du vecteur d'onde incident pour des aérogels obtenus par catalyse neutre (N) ou basique (B) (d'après [Forêt 1992]). Les différentes densités représentées ($0,095 - 0,36 - 0,015$ et $0,22 \text{ gcm}^{-3}$) permettent de voir sur un même graphe la dimension fractale (2,4 gels N et 1,8 gels B), la loi de Porod en q^{-4} aux grands q des particules de silice et un plateau au-delà du domaine d'extension fractale où l'on retrouve la matière homogène.

B. Structure et caractérisation

1. Dimension fractale

Dans ce processus de croissance, on montre que la structure des aérogels entre la taille a des particules et celle ξ des plus gros clusters ne possède pas une taille caractéristique, mais un continuum de longueurs L caractérisé par une *dimension fractale* D de sorte que si ρ_L est la densité locale du gel [Kapitulnik 1983], $\rho_L \propto L^{D-3}$. Cette dimension fractale peut être mesurée par la diffusion de neutrons aux petits angles [Vacher 1988] et on distingue sur la Fig. 11 trois régions distinctes, en traçant l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde incident [Forêt 1992]. Une première région aux petits q présente un plateau et correspond aux tailles des clusters avec $L > \xi$, une région intermédiaire correspond au domaine d'extension fractale, avec une pente q^{-D} , et une troisième région aux grands q , avec $L < a$ où l'on retrouve la loi de Porod en q^{-4} pour les particules de silice.

Ces expériences permettent d'obtenir une valeur pour la dimension fractale ($D = 2,40 \pm 0,02$ dans ce cas) mais aussi son domaine d'extension. On montre ainsi que pour une même série d'échantillons, c'est à dire dont seule la densité finale ρ change, les gels possèdent une *structure mutuellement auto-similaire*, à savoir qu'ils sont indiscernables dans la région fractale, mais que c'est seulement leur domaine d'extension fractale qui change. Il dépend de leurs densités respectives [Vacher 1988] par la relation :

$$\xi \propto \rho^{1/(D-3)}$$

Ces premières considérations peuvent être exploitées pour la série d'échantillons étudiée par la suite, qui nous a été fournie par le Laboratoire de R. Vacher [LSMV] à Montpellier. Ce sont des aérogels synthétisés en milieu neutre A-NC qui appartiennent à une même série ($\rho = 0,36 - 0,26 - 0,16$ et $0,10 \text{ gcm}^{-3}$) excepté l'échantillon le plus léger de densité $0,08 \text{ gcm}^{-3}$. Ils sont de type filamenteux, et leur domaine fractale supposé s'étend entre 4 \AA et 40 à 450 \AA suivant la densité, soit deux décades. Ces informations (microscopie électronique, mesures aux neutrons) montrent que

- Les aérogels sont fractales sur des longueurs comparables à la longueur de corrélation de la superfluidité
- La structure des aérogels correspond à une topologie très ouverte, avec des inhomogénéités de matière jusqu'aux tailles atomiques, et un réseau de chaînes interconnectées.

Par la suite, lorsque nous parlerons de milieu poreux, et de taille de pore cela correspond à une image simpliste, adaptée au Vycor, mais abusive ici. Ce point sera discuté lorsque

nous donnerons des images microscopiques pour le comportement des aérogels ou la nature du paramètre d'ordre pour la superfluidité.

2. Excitations

L'attrait le plus important de ces milieux poreux concerne en fait la nature des excitations dans ces milieux. En effet, la fractalité de ces milieux a permis de montrer la possibilité d'excitations localisées aux tailles intermédiaires, qui avaient été prédites par Alexander et Orbach [Alexander 1982] pour les verres, les *fractons*. Aussi une grande partie de l'information que nous avons sur le comportement des gels à basse température vient de ces études. Entre autres, on montre [Courten 1989] que dans le régime fractale, la densité d'état de phonons suit une loi $g(\omega) \propto \omega^{\delta-1}$ où δ est la *dimension spectrale*. La fréquence de cross-over [vacher 1990] ω_{co1} avec les modes de vibrations des particules est donnée par $\omega_{co1} \propto a^{-D/\delta}$ et celui ω_{co2} avec la taille du domaine d'extension par $\omega_{co2} \approx \omega_{co1} (\xi/a)^{D/\delta}$. Différentes mesures acoustiques de diffusion Brillouin [Xhonneux 1989], de diffusion Raman [Tsuji 1988] ou de diffusion inélastique de neutrons [Forêt 1992] ainsi que des mesures thermodynamiques [Bernasconi 1992] coïncident sur les valeurs de δ qui vaut typiquement $1,20 \pm 0,05$. Ces excitations peuvent être thermiquement excitées et on peut estimer les températures qui correspondent aux fréquences de cross-over. En prenant une valeur pour a de 12 Å, avec $\xi/a \approx 20$, $v_\xi \approx 220 \text{ ms}^{-1}$ pour la vitesse dans les clusters d'aérogel et $D = 2,4$ pour la dimension fractale, on obtient deux températures T_1 et T_2 pour les cross-overs [Courten 1987] :

$$T_2 \approx 0,05 \text{ K} \quad \text{et} \quad T_1 = T_2 (\xi/a)^{D/\delta} \approx 20 \text{ K}$$

Cela signifie que les mesures thermodynamiques de chaleur spécifique [De Goer 1989] ont été entreprises dans la gamme d'intérêt entre 0,05 et 20 Kelvin [Bernasconi 1992]. J'attire l'attention sur le manque de rigueur dans les définitions données dans la littérature sur les différentes grandeurs, où l'on mélange allègrement taille de particule et rayon de giration, longueur de corrélation et vecteur d'onde... ce qui se traduit par des valeurs numériques différentes.

Ce problème des excitations dans les gels est volontairement détaillé par anticipation sur les résultats de dilatation thermique d'aérogels sans hélium que nous présentons par la suite.

C. Élasticité des aérogels

Parmi les différentes propriétés des aérogels, leur élasticité est très étudiée à travers des mesures statiques [Woignier 1988] ou des mesures dynamiques de vitesse du son. En effet, il apparaît que les gels sont similaires à la silice amorphe en ce sens que sous l'application

d'une contrainte uni-axiale, la vitesse du son diminue, ce qui correspond à un module élastique inhabituel qui diminue quand la contrainte augmente. Aussi, des mesures de diffusion Brillouin^[Xhonneux 1989] montrent que les vitesses du son extrapolées à pression uni-axiale nulle dans une série d'aérogels peuvent s'extrapoler à la silice et que les vitesses c , le domaine d'extension fractale ξ et le module élastique E dans les gels se comportent en loi d'échelle en fonction de leur densité ρ :

$$c \propto \left(\frac{\rho}{\rho_{\text{SiO}_2}} \right)^{1,55}, \quad \xi \propto \left(\frac{\rho}{\rho_{\text{SiO}_2}} \right)^{-1,88} \quad \text{et} \quad 1/E \propto \left(\frac{\rho}{\rho_{\text{SiO}_2}} \right)^{-4,18}$$

où ρ_{SiO_2} est la densité de la silice amorphe. D'après cette forte décroissance du module élastique avec la densité du gel et les valeurs suivantes pour la silice^[Shull 1969] :

* $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,2 \text{ gcm}^{-3}$

* $c_{\text{SiO}_2} = 5600 \text{ ms}^{-1}$

* $-E_{\text{SiO}_2} = 1/(d \ln c / d p) = -1,9 \cdot 10^5 \text{ bars}$

On obtient pour un gel de densité $0,1 \text{ gcm}^{-3}$ un module élastique d'environ $0,5 \text{ bar}$. Cette très faible valeur permet d'espérer des effets de changements de longueur très grands pour des énergies élastiques mises en jeu très petites.

C'est cette particularité des aérogels - pas d'échelle de longueur caractéristique et faible module élastique - qui est à la base du modèle présenté ci-après sur la possibilité d'un couplage entre les changements d'énergie libre d'un gel plein d'hélium à la transition superfluide et la dilatation du gel.

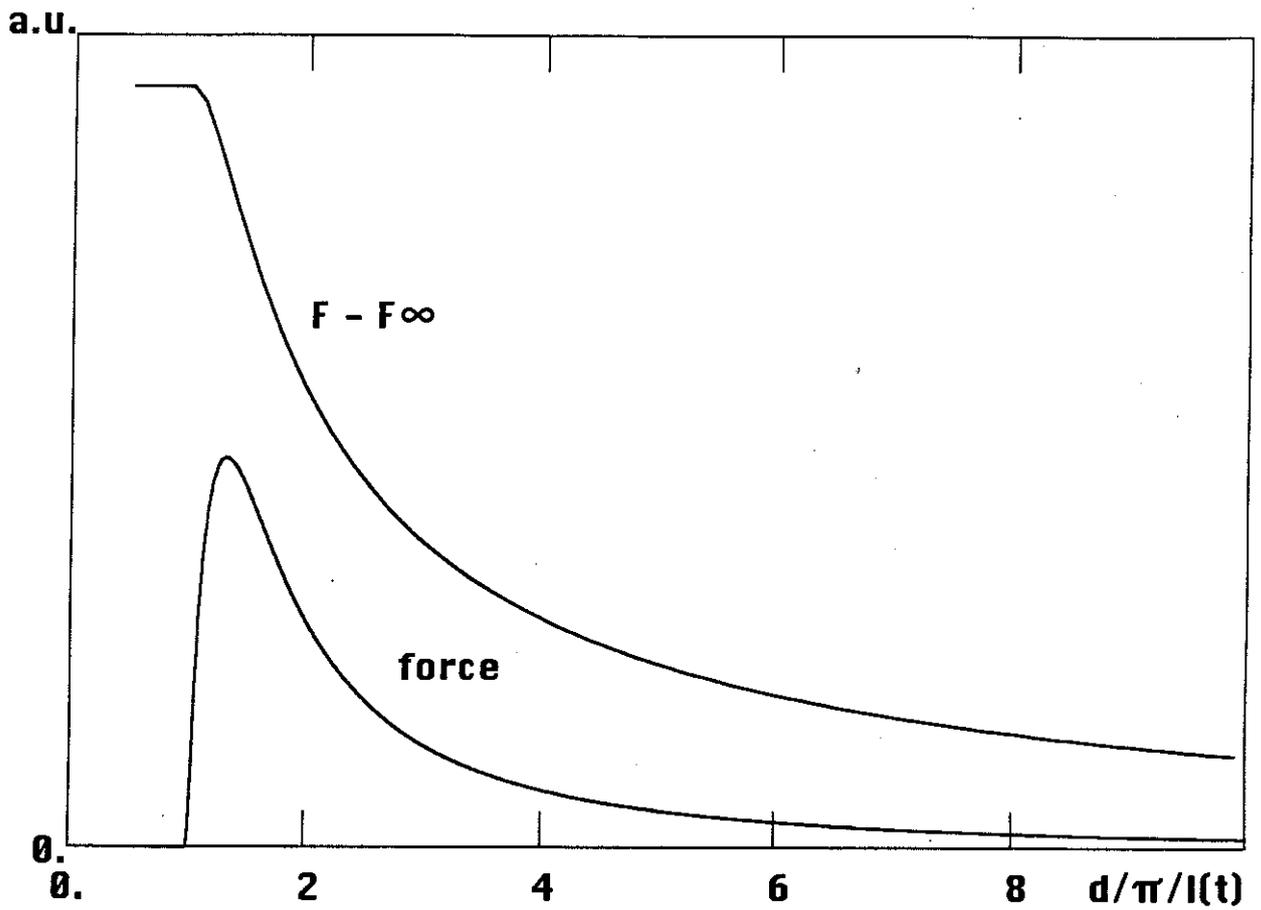


Fig. 12. Excès d'énergie libre du film par unité de volume pris par rapport au fluide libre et force moyenne entre les parois en fonction du paramètre $d/l(t)$.

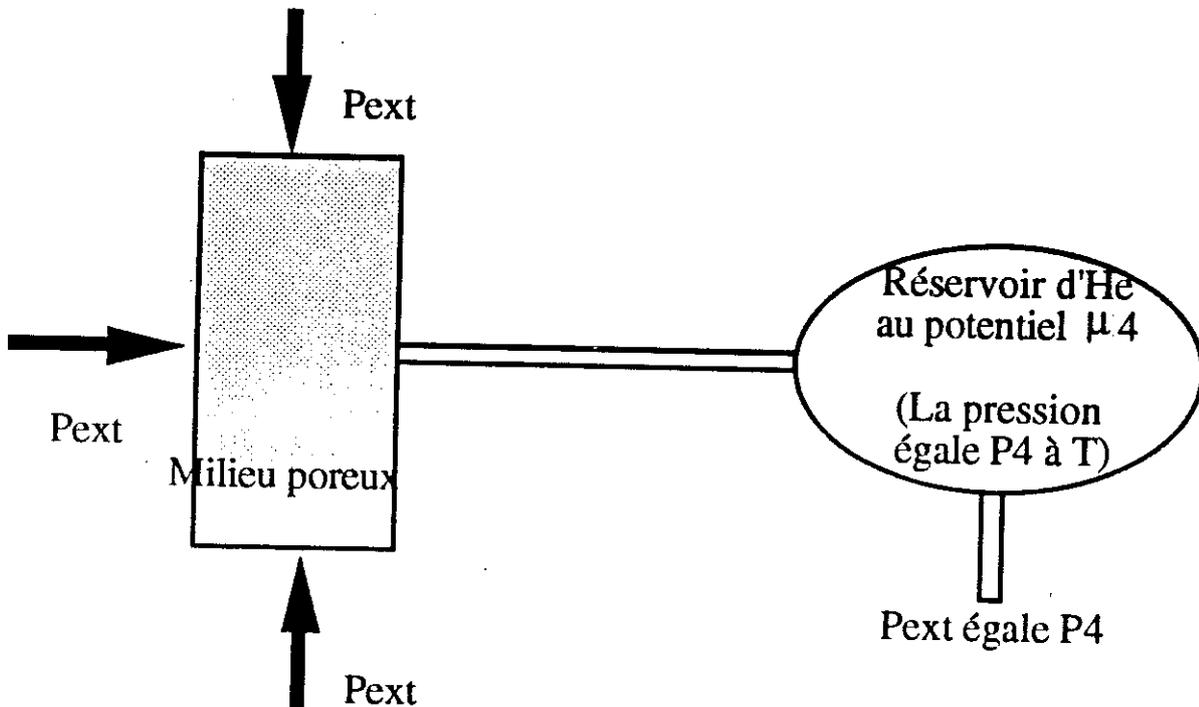


Fig. 13. Schéma de la situation envisagée pour le calcul.

III. Évaluation de l'effet de l'apparition de la superfluidité sur la dilatation d'un aérogel

Dans ce paragraphe, nous allons décrire le modèle que nous proposons pour évaluer l'effet d'un couplage entre l'apparition de la superfluidité et la déformation du gel. Nous avons vu précédemment qu'en raison de la grande compressibilité des aérogels, de faibles énergies élastiques sont mises en jeu dans cette déformation. Nous allons dans ce qui suit comparer cette énergie aux changements d'énergie libre de l'hélium à la transition superfluide.

A. Modèle thermodynamique

Dans la discussion de l'équation de Ginzburg Pitaevskii du premier chapitre, sur le cas d'un film d'hélium coincé entre deux parois distantes de d , on peut évaluer la différence d'énergie libre entre le fluide libre et le fluide confiné en fonction du paramètre $d/l_{GP}(t)$ où $l_{GP}(t)$ est la longueur de cohérence pour la superfluidité. Cela se traduit en une tension de surface qui si on laisse maintenant les murs se déplacer tend à écarter les parois, et réduire le confinement. On a représenté schématiquement sur la Fig. 12 à la fois cet excès d'énergie libre et la force entre les parois.

Cela illustre l'idée suivante : si la présence de parois, ou plus généralement du gel agit sur l'apparition de la superfluidité, c'est la preuve d'un *couplage* entre le paramètre d'ordre qui "s'adapte" au confinement et la géométrie du milieu. Réciproquement, et c'est là l'originalité, si le milieu poreux n'est pas infiniment rigide comme dans le cas des aérogels, il va pouvoir se déformer pour minimiser l'énergie libre totale, ces déformations pour une énergie élastique donnée étant d'autant plus importantes que le module élastique est faible. On espère ainsi observer directement l'effet du couplage entre le gel et l'hélium en mesurant une propriété du gel. De plus, cette mesure ne dépend a priori pas du fluide libre. Pour évaluer un ordre de grandeur de cet effet, il faut un modèle pour calculer les changements d'énergie libre pour l'hélium dans le gel quand la température change. Pour cela, on regarde le grand potentiel correspondant au système hélium plus gel, dans lequel le gel est supposé libre de se déformer et l'hélium libre de sortir ou de rentrer dans le gel, et au contact d'un réservoir qui fixe le potentiel chimique μ_4 avec la pression fixe P_{ext} . La Fig. 13 représente la situation précédente.

Si V est le volume du gel non déformé et E son module élastique, l'énergie élastique pour une déformation à l'échelle macroscopique $\delta V/V$ est donnée par

$$F_{el} = \frac{VE}{2} \left(\frac{\delta V}{V} \right)^2$$

Le grand potentiel contient donc cette énergie élastique plus le grand potentiel pour les N atomes d'hélium dans le gel au potentiel chimique imposé μ_4 .

$$\Omega = \frac{VE}{2} \left(\frac{\delta V}{V} \right)^2 + F_4(N, T, V) - N\mu_4$$

Il faut alors chercher le volume du gel qui minimise ce grand potentiel. Le calcul proposé procède en deux étapes. Dans un premier temps, on garde le volume du gel fixe et on cherche à optimiser le nombre d'atomes dans le gel, avec :

$$\mu_4 = \mu = \left(\frac{\partial F_4}{\partial N} \right)_{T, V}$$

On cherche ensuite le volume du gel avec la contrainte :

$$P_{ext} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, V, \mu_4}$$

On obtient finalement

$$E \left(\frac{\delta V}{V} \right) + \left(\frac{\partial F_4}{\partial V} \right)_{T, N} = - P_{ext}$$

Dans ce modèle, la densité d'énergie libre $f_4 = F_4/V$ est fonction de la densité $\rho = N/V$ de l'hélium, de la température T, et d'une autre grandeur caractéristique du gel, à savoir sa déformation moyenne macroscopique $\epsilon_{macro} = \delta V/V$. Ainsi $f_4 = f_4(T, \rho, \epsilon)$ et on obtient

$$\left(\frac{\partial F_4}{\partial V} \right)_{T, N} = \left(f_4 - \rho \left(\frac{\partial f_4}{\partial \rho} \right)_{T, \epsilon} \right) + \left(\frac{\partial f_4}{\partial \epsilon} \right)_{T, \rho}$$

c'est à dire la somme d'un terme dû à la pression hydrostatique P dans le gel (expérimentalement la même que la pression externe) plus un terme qui traduit le couplage entre l'énergie libre de l'hélium et les déformations du gel. Cette hypothèse faite sur la forme de dépendance de l'énergie libre avec ϵ avec une sorte de milieu effectif n'est pas anodine, puisqu'elle ignore les détails du gel, mais correspond à ce qui est généralement mesuré, par exemple pour le décalage de la température critique T_c qui est un effet moyen. On obtient alors une estimation pour la déformation du gel :

$$\left(\frac{\delta V}{V} \right) = \frac{1}{E} \left(P - P_{ext} - \left(\frac{\partial f_4(T, \rho, \epsilon_{macro})}{\partial \epsilon_{macro}} \right)_{T, \rho} \right)$$

ainsi que le coefficient de dilatation thermique :

$$\alpha_P = \frac{\partial V}{V \partial T} = + \frac{1}{E} \left(\frac{\partial s_4(T, \rho, \epsilon_{macro})}{\partial \epsilon_{macro}} \right)_{T, \rho}$$

où s_4 est l'entropie de l'hélium par unité de volume. Cette relation permet donc de relier la mesure du coefficient de dilatation thermique du gel avec une propriété thermodynamique de l'hélium. On constate que ce coefficient est d'autant plus grand que les gels sont très

compressibles, ce qui rejoint les considérations présentées sur l'élasticité des aérogels. Il reste cependant à quantifier cet effet.

B. Hypothèses

Nous voudrions maintenant savoir prédire quantitativement l'effet du couplage entre les déformations élastiques du gel et l'énergie libre de l'hélium. Pour cela, nous allons discuter trois hypothèses qui permettent de calculer une valeur pour α_p près de la transition superfluide.

1. Élasticité aux différentes échelles de longueur

Dans notre modèle de couplage, il faut connaître les changements d'entropie correspondant à une déformation à l'échelle macroscopique ϵ_{macro} du gel. Cette quantité a l'avantage d'être bien définie, et peut par exemple être mesurée en regardant la déformation du volume du gel sous l'action d'une force extérieure. Pour une contrainte donnée, cette déformation est ainsi inversement proportionnelle au module élastique du gel, qui est très faible. Pour une petite énergie élastique mise en jeu, les déformations effectuées sont alors très grandes. Si on regarde maintenant ce qui se passe à une échelle de longueur microscopique l , et si $\epsilon_{\text{micro}} = \delta l/l$ est la déformation moyenne créée par cette même contrainte. C'est seulement dans l'hypothèse d'une élasticité affine que l'on aura $\epsilon_{\text{micro}} = \epsilon_{\text{macro}}$. Cette hypothèse est donc nécessaire pour nous permettre d'écrire :

$$s_4(T, \rho, \epsilon_{\text{macro}}) = s_4(T, \rho, \epsilon_{\text{micro}})$$

Dans notre cas particulier, on montrera par la suite que l'ordre de grandeur obtenu pour α_p avec cette hypothèse est mauvais, et est à multiplier par un rapport des déformations $\epsilon_{\text{micro}}/\epsilon_{\text{macro}}$ qui est largement inférieur à l'unité. Nous expliquons ceci par un changement du module élastique des gels en fonction de l'échelle de longueur considérée, phénomène associé au caractère fractale des aérogels de silice.

2. Hypothèse dimensionnelle

La deuxième hypothèse repose sur la dépendance de l'entropie avec la température critique. Dans l'hélium en volume libre, l'entropie est une fonction seulement de $T - T_\lambda$. On fait l'hypothèse que cette dépendance reste vraie dans un gel, à condition de remplacer T_λ par la température critique $T_\lambda(\epsilon_{\text{macro}})$ à laquelle la chaleur spécifique diverge :

$$s_4(T, \epsilon_{\text{micro}}) = s_4(T - T_\lambda(\epsilon_{\text{micro}}))$$

Ainsi, l'effet du couplage microscopique est pris en compte dans le décalage de la température critique, ce qui doit conduire au bon ordre de grandeur même si cette hypothèse est difficile à justifier. Si C_p est la chaleur spécifique de l'hélium par unité de volume, on obtient pour le coefficient de dilatation thermique du gel :

$$\alpha_P = - \frac{C_p}{E} \frac{\partial T_\lambda}{T_\lambda \partial \epsilon_{\text{micro}}}$$

Dans le cas de l'hélium en volume libre, on va montrer que cet argument donne le bon résultat pour la dilatation thermique. En effet si t est la température réduite $t = T - T_\lambda(P)$, avec P la pression du liquide, on a la relation entre les dérivées :

$$\left(\frac{\partial s_4}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial s_4}{\partial T} \right)_t - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_t \left(\frac{\partial s_4}{\partial P} \right)_T$$

où l'effet de la pression est pris en compte par la pente de la ligne λ dans le diagramme de phase P-T de l'hélium^[Wilks 1967], i.e. $\partial P/\partial T$ à t fixé. En utilisant la relation de Maxwell

$$\left(\frac{\partial s_4}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

et en introduisant le coefficient de dilatation thermique β_P et le coefficient de chaleur spécifique pour l'hélium C_p :

$$\beta_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{et} \quad C_p = T \left(\frac{\partial s_4}{\partial T} \right)_P$$

on obtient la relation suivante :

$$\beta_P = \frac{\frac{T_\lambda}{T} C_p - T_\lambda \left(\frac{\partial s_4}{\partial T} \right)_t}{T_\lambda V_\lambda \left(\frac{V}{V_\lambda} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\lambda}$$

Si on veut un ordre de grandeur^[Maynard 1976] près du point λ , $T_\lambda/T \approx 1$, $C_p/V_\lambda \approx 10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$, et le deuxième terme de numérateur est petit d'après notre hypothèse pour l'entropie puisque les déformations élastiques du gel n'ont aucune raison d'être critiques à T_λ . Tout dépend donc de la pente de la ligne λ , qui est de -10 mKbar^{-1} soit $dP/dT \approx -10^7 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$, et on trouve finalement $\beta_P \approx -0,04 \text{ K}^{-1}$ ce qui correspond à la réalité^[Mueller 1976].

3. Lien entre température critique et densité du gel

Le troisième problème que nous nous posons maintenant consiste à savoir relier le décalage de la température critique aux changements de densité du gel.

Dans l'hypothèse la plus simple, on va écrire que la température dépend linéairement de la densité ρ_{gel} du gel. Avec une valeur de 5 mK mesurée pour le décalage ΔT_λ de la

transition superfluide d'un gel de densité $\rho_{gel} = 0,1 \text{ gcm}^{-3}$ par rapport à la valeur $T_\lambda = 2,172 \text{ K}$ de l'hélium en volume libre, on aura pour un gel de densité différente :

$$\Delta T_\lambda = 5 \text{ mK} \times \frac{\rho_{gel}}{0,1 \text{ gcm}^{-3}}$$

En remarquant que $\partial \varepsilon_{micro} = - \partial \rho_{gel} / \rho_{gel}$, on aboutit à :

$$\frac{\partial T_\lambda}{T_\lambda \partial \varepsilon_{micro}} = \frac{\rho_{gel} \partial \Delta T_\lambda}{T_\lambda \partial \rho_{gel}} = \frac{5 \text{ mK}}{2,17 \text{ K}} \approx 2 \cdot 10^{-3}$$

Une autre manière d'obtenir ce résultat repose sur la relation en loi d'échelle entre longueur de corrélation et décalage de la température de transition. Si ν est l'exposant de divergence pour la longueur de corrélation ξ à la transition, défini au premier paragraphe :

$$\xi \propto (T - T_\lambda(\varepsilon_{micro}))^{-\nu}$$

On a vu que l'effet du confinement apparaît lorsque ξ est comparable à une longueur caractéristique du milieu, ce qui détermine la température de transition. On en déduit la diminution de la température critique dans le milieu poreux :

$$\Delta T_\lambda = T_\lambda - T_\lambda(\varepsilon_{micro}) \propto l^{-1/\nu}$$

Soit en prenant la dérivée logarithmique :

$$\frac{\partial T_\lambda}{\Delta T_\lambda \partial \varepsilon_{micro}} = \frac{1}{\nu}$$

et finalement en divisant par T_λ :

$$\frac{\partial T_\lambda}{T_\lambda \partial \varepsilon_{micro}} = \frac{\Delta T_\lambda}{\nu T_\lambda} \approx \frac{1}{\nu} \frac{5 \text{ mK}}{2,17 \text{ K}} \approx 3 \cdot 10^{-3}$$

Cet argument est certainement une approximation dans le cas de milieux très ouverts et connectés comme le sont les aérogels de silice mais il donne le bon décalage de la température critique dans les milieux poreux traditionnels.

C. Ordre de grandeur

Il est maintenant facile de donner un ordre de grandeur pour l'effet attendu. En prenant $C_p = 10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ pour l'hélium en volume libre, pour un aérogel de module élastique $E = 10^6 \text{ Pa}$, et un décalage de T_λ mesuré $\Delta T_\lambda \approx 5 \text{ mK}$ on obtient finalement que près du point λ :

$$\alpha_P \approx - 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

Cette valeur très grande par rapport à la dilatation thermique simple de la plupart des solides est due essentiellement au module élastique des gels qui est 10^5 fois inférieur à celui de la silice. On peut donc espérer faire une mesure thermodynamique de l'aérogel qui soit proportionnelle à une quantité thermodynamique critique de l'hélium, à savoir sa

chaleur spécifique. A priori, cet ordre de grandeur doit permettre de mesurer un exposant critique, qui ne dépend que de l'hélium qui est couplé au gel et qui pourra être par la suite comparé aux mesures directes de chaleur spécifique ou de dilatation thermique de l'hélium. De plus, le signe de cet effet est révélateur des mécanismes sous-jacents dans la superfluidité. En effet, l'image habituelle de la superfluidité consiste à dire qu'à la transition, quand la température se rapproche de T_λ par valeurs supérieures, le paramètre d'ordre est confiné par le désordre, et tend à faire grandir la taille des pores. Ce qui signifie que le gel est supposé se dilater quand la température diminue, d'où le signe négatif obtenu pour cet effet. On verra par la suite que c'est exactement le contraire qui est observé !

MANIFESTATIONS DE L'HÉLIUM
SUPERFLUIDE À TRAVERS LA
DILATATION D'UN AÉROGEL

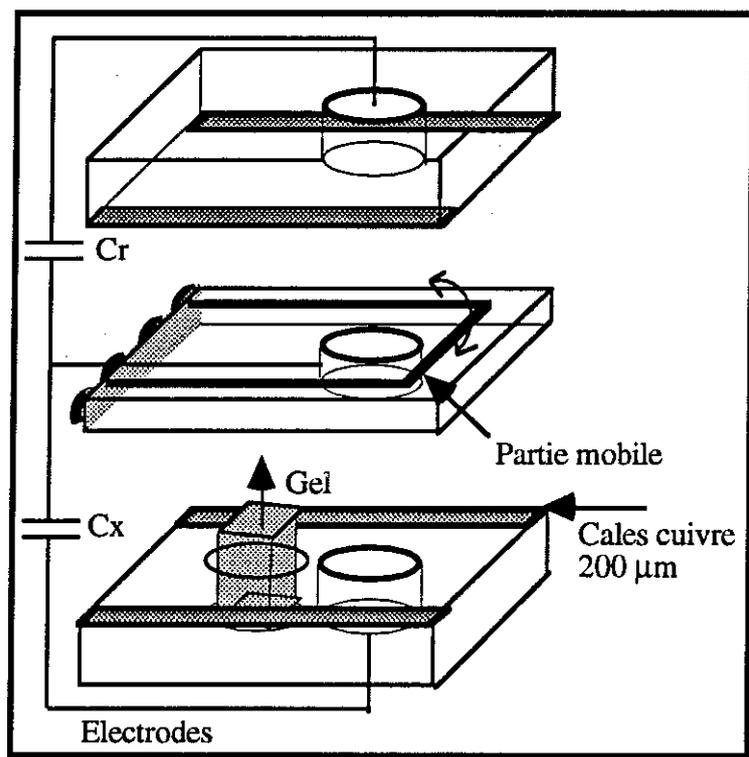
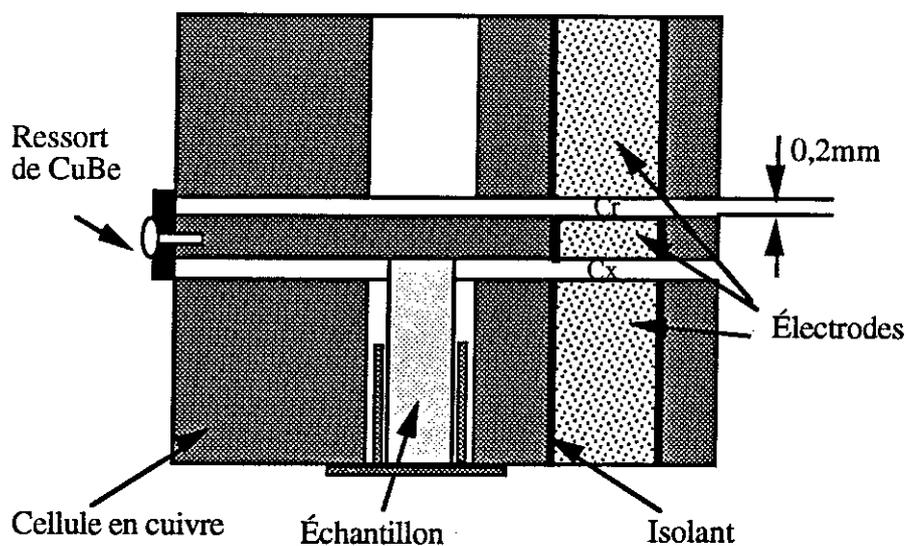


Fig. 1. Schéma du premier dilatomètre capacitif différentiel utilisé pour mesurer les dilatations thermiques des aérogels.
 C_x = capacité inconnue C_r = capacité de référence

En haut : vue d'ensemble illustrant le principe de fonctionnement.

En bas : vue éclatée permettant de voir la géométrie des électrodes.

Dans cette partie, nous nous proposons de vérifier expérimentalement l'existence d'une dilatation thermique très grande d'un aérogel plein d'hélium quatre, associée à la transition superfluide. Pour cela, nous décrivons d'abord les étapes conduisant à la construction d'un dilatomètre capacitif différentiel, ainsi que la mise au point de l'électronique de mesure. Ce dispositif est alors employé à des mesures préliminaires avec un gel plein d'hélium liquide, où nous trouvons que le signal mesuré est dominé par la poussée d'Archimède de l'hélium sur la partie mobile du dilatomètre, et qu'il est inférieur de plusieurs ordres de grandeur à notre évaluation. Ce résultat est obtenu après la construction d'un deuxième dilatomètre indifférent aux changements de densité de l'hélium et possédant une résolution de quelques Angströms sur les changements de longueur du gel. A partir de l'observation d'une pression fontaine qui se développe à l'intérieur poreux à la transition superfluide, nous discutons les caractéristiques de la transition de phase dans le milieu. Nous justifions alors l'intérêt i) - de mesures d'adsorption d'hélium pour caractériser l'élasticité des aérogels, responsable de la faible pente observée pour la dilatation thermique du gel et ii) - de mesures au point critique-liquide gaz de l'hélium pour isoler le rôle joué par la tension de surface dans la dilatation du solide.

I. Premières observations

A. Dispositif expérimental

1. Principe de mesure

Pour mesurer des dilatations thermiques d'échantillons d'aérogel avec une bonne précision, deux *dilatromètres* ont été utilisés, dont le principe commun repose sur une *détection capacitve*. Le premier dilatomètre représenté sur la Fig. 1 est fabriqué en cuivre, avec deux parties rigides solidaires en haut et en bas et une partie mobile entre les deux. Les différentes parties sont séparées entre elles par des cales de 200 μm laissant la partie intermédiaire libre de pivoter autour d'un axe constitué d'une lame souple de cuivre - béryllium. L'échantillon de quelques millimètres de long repose sur un support de cuivre solidaire de la partie basse, et la partie mobile appuie sur son sommet. Des capacités variables sont ainsi constituées entre les électrodes portées par la partie basse et la partie mobile (de capacité C_x) et entre la partie haute et la partie mobile (de capacité C_r). Lorsque le gel se dilate par rapport à la cellule de cuivre, le rapport C_x/C_r change et sa mesure donne accès au changement de longueur de l'échantillon par rapport à la référence de cuivre qui est connue [Kroeger 1977].

Les avantages de cette méthode sont les suivants :

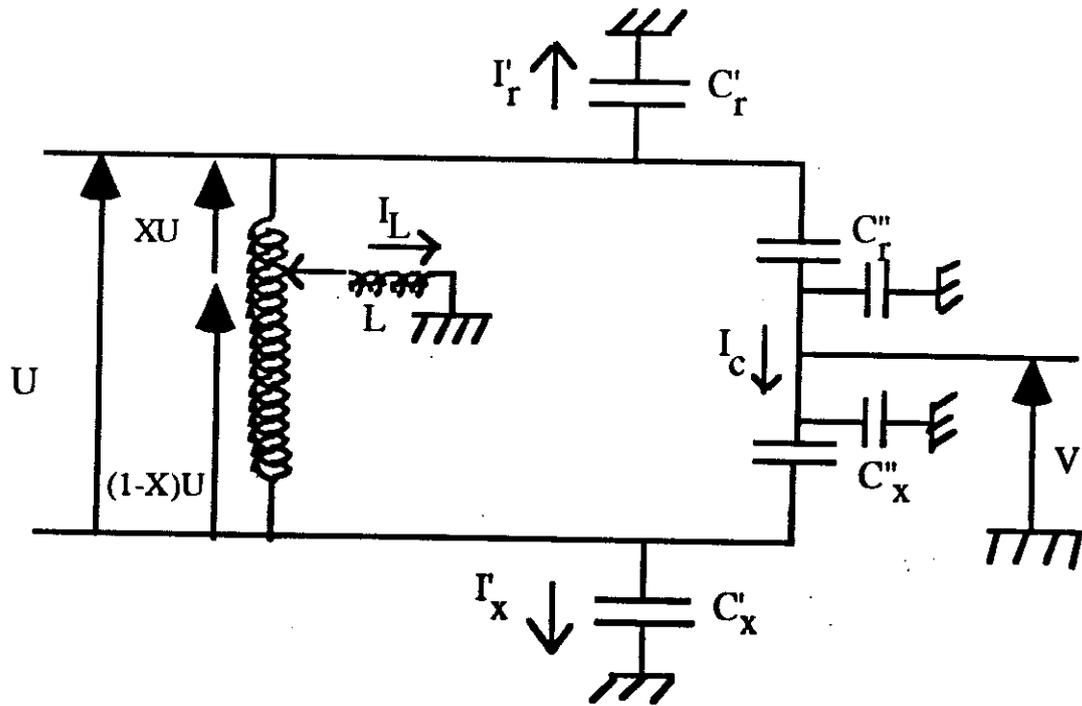


Fig. 2. Schéma de principe du pont capacitif utilisé.

* l'aérogel est libre de se déformer (tenue mécanique minimale : une colle risquerait de pénétrer les pores de l'échantillon), et ne subit pas de contrainte (le poids de la plaque mobile entraîne une déformation élastique négligeable, même avec des gels très mous, et on n'est donc pas sensible au changement de valeur du module de compressibilité avec la température)

* le diélectrique qui intervient est le même pour les deux capacités et le rapport C_x/C_r ne dépend donc pas de celui-ci

* un facteur d'amplification géométrique est obtenu en regardant les petites variations de longueur $\Delta e_x/\Delta e_r$ sur un échantillon macroscopique ($L \approx 10$ mm)

* les déformations du gel sont linéaires avec les changements de capacité :

$$C_x/C_r = \epsilon_r(1 + \sin \theta)/\epsilon_x(1 - \sin \theta)$$

(les corrections géométriques dues à l'angle θ entre l'électrode mobile et l'électrode fixe sont petites)

* les capacités en regard sont planes et entourées d'un anneau de garde mis à la masse pour éviter les effets de bords indésirables.

L'idée de cet anneau de garde est d'avoir, dans la mesure où l'espace qui sépare les deux électrodes en regard est inférieur à la largeur qui sépare chaque électrode de la masse en cuivre qui l'entoure, des lignes de champ qui correspondent à une géométrie plane, sans fuite de champ latérale. L'intérêt est alors d'avoir une capacité qui varie linéairement avec la distance entre électrodes, ce qui facilite les mesures. La limite théorique de ce système est alors déterminée par la résolution obtenue sur la mesure du rapport des capacités.

2. Mesure de capacité

Le pont de mesure capacitif utilisé, commercialisé par la société Barras-Provence™, a été développé par le service électronique du laboratoire. Son schéma de principe est représenté sur la Fig. 2. Il utilise un diviseur inductif de bonne qualité ($\Delta L/L \approx$ quelques fractions de 10^{-7}) en opposition avec la capacité C_x à mesurer mise en série avec la capacité de référence C_r pour équilibrer le pont ainsi réalisé. Un générateur impose une tension alternative de 8 volts sur le circuit primaire d'un autotransformateur d'inductance de sortie L vers la masse. On ajuste le diviseur de telle sorte que le potentiel du point commun entre la capacité de référence et celle à mesurer soit celui de la masse (ou d'un potentiel de polarisation donné). Ainsi, le pont étant équilibré, il ne mesure pas les capacités auxiliaires C''_x et C''_r vers la masse. Cependant, ces capacités en parallèles ont pour effet de diminuer le signal total par le rapport entre la capacité à mesurer et les différentes capacités en parallèle qui dans notre cas est grand (≈ 30). La fréquence de travail de 3 kHz correspond à une gamme où le système à mesurer est peu excité par les

vibrations mécaniques. Cela impose cependant une première limite intrinsèque du pont qui correspond au bruit en tension du F.E.T de la tête de pont $e_b = 1,5 \text{ nVHz}^{-1/2}$, soit $e_b = 80 \text{ nV}$ et pour $e_b/V \approx 80 \cdot 10^{-9}/8 = 10^{-8}$. A cela s'ajoute le bruit en courant d'une résistance en parallèle au F.E.T à son entrée, qui n'est pas infinie mais vaut typiquement $10 \text{ G}\Omega$ à 300 K d'où un bruit :

$$i_b \approx \sqrt{\frac{4 k_B T \Delta f}{Z}} \approx 1,2 \cdot 10^{-15} \text{ A Hz}^{-1/2}$$

Pour les capacités à mesurer de quelques 10 pF en parallèle avec celle du F.E.T, on obtient une capacité totale de 50 pF , et un bruit en tension $e_b \approx 1,3 \text{ nVHz}^{-1/2}$ comparable au précédent. La résistance de polarisation du transistor est choisie grande par rapport à l'impédance des capacités, c'est à dire de quelques $100 \text{ M}\Omega$. Une première limite sur la résolution de la tension de déséquilibre du pont $\Delta U/U = 2,3 \cdot 10^{-8}$ due à l'électronique est ainsi obtenue.

Dans un deuxième temps, on peut regarder la condition d'équilibre du pont, et voir le rôle des capacités parasites vers la masse C'_r et C'_x entre les armatures des capacités non communes et la masse. Pour cela, appliquons la loi des mailles pour chacune des deux capacités vers la masse :

$$jL\omega i_1 + XU - \frac{i'_r}{jC'_r\omega} = 0$$

$$jL\omega i_1 - (1 - X)U - \frac{i'_x}{jC'_x\omega} = 0$$

Soit

$$jL\omega i_1 = \frac{L\omega^2(XC'_r - (1 - X)C'_x)}{1 - L\omega^2(C'_x + C'_r)} U = \alpha U$$

où α est le facteur correctif dû à l'existence de capacités vers la masse.

De la même manière, on peut regarder le courant i_c qui passe par les capacités à mesurer :

$$jL\omega i_1 + XU - \frac{i_c}{jC'_r\omega} - V = 0$$

$$jL\omega i_1 - (1 - X)U + \frac{i_c}{jC'_x\omega} - V = 0$$

A l'équilibre du pont, $V = 0$ et alors

$$(X + \alpha)U = \frac{i_c}{jC'_r\omega}$$

$$(\alpha - (1 - X))U = -\frac{i_c}{jC'_x\omega}$$

D'où finalement

$$\frac{C_x}{C_r} = \frac{X + \alpha}{(1 - X) + \alpha}$$

Or on constate que le facteur α qui dépend de C'_x et C'_r devient petit dans la limite où $L\omega^2(C'_x + C'_r) \gg 1$

Avec $f = 3$ kHz, $L \approx 10^{-6}$ Henry, $C'_x \approx C'_r \approx 100$ pF, on obtient

$$L\omega^2(C'_x + C'_r) \approx 7 \cdot 10^{-8} \ll 1$$

et

$$\frac{C_x}{C_r} \approx \frac{X}{1 - X}$$

La correction à apporter à cette expression due aux capacités vers la masse est donc généralement faible, aussi cette contribution constante sera-t-elle oubliée par la suite, pour nous intéresser uniquement aux sources de bruit possibles pour ce système.

3. Étalonnage et résolution

Les diélectriques des deux capacités étant les mêmes, on obtient une relation immédiate entre le rapport des longueurs e_x , e_r et la valeur X qui équilibre le pont :

$$\frac{e_r}{e_x} = \frac{C_x}{C_r} = \frac{X}{1 - X}$$

avec une résolution ultime possible de $2,5 \cdot 10^{-8}$. Lorsque X s'annule, e_r tend vers 0 et pour X tendant vers 1, e_x s'annule. Pour une course totale de $200 \mu\text{m}$, les changements de la valeur X du *dekatran*, c'est-à-dire du pont de mesure capacitif à décade, sont ainsi de $1/200 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ digit}\mu\text{m}^{-1}$. Par la suite, on va voir qu'à cause des vibrations mécaniques du cryostat (bain pompé, ...) et donc du dilatomètre, la meilleure résolution obtenue pour X est de 10^{-7} soit 7 décades ou 7 digits du dekatran, ce qui correspond tout de même à $0,2 \text{ \AA}$ de changement de longueur ou à $\Delta L/L \approx 2 \cdot 10^{-9}$ de dilatation relative.

Afin d'avoir un étalonnage absolu de la cellule pour les mesures à haute température (i.e. dans la gamme 4 à 80 Kelvin), la dilatation mesurée doit être corrigée de la dilatation du cuivre qui est très régulière et bien connue dans la littérature. Une barre d'erreur pour la correction à apporter a été estimée en mesurant un échantillon de cuivre standard, et en regardant les déviations (En principe, la valeur du pont devrait être constante sur toute la gamme de température pour un dilatomètre parfaitement compensé). En pratique, une déviation systématique qui correspond à 3 % de la dilatation du cuivre est mesurée sur toute la gamme de température et elle servira d'estimation pour les barres d'erreur systématiques. A basse température, c'est à dire pour les mesures à la transition

superfluide, la contribution du cuivre est négligeable ($\beta_P \approx 7 \cdot 10^{-10} \text{ K}^{-1}$ au point λ) par rapport aux effets observés, et on peut regarder directement les changements du dekatran comme étant ceux de l'échantillon. Des mesures ont ensuite été effectuées sur des échantillons de dilatations thermiques très diverses (faibles pour les verres, moyennes pour les métaux Cu, Zn, ... et grandes pour les plastiques Téflon, araldite, ...) pour tester la fiabilité du système.

B. La poussée d'Archimède

1. Méthode expérimentale

Pour effectuer des mesures préliminaires à la transition superfluide, l'ensemble du calorimètre contenant le dilatomètre est rempli d'hélium liquide, de sorte qu'il baigne le gel. D'après le calcul présenté dans notre modèle, l'effet attendu est d'autant plus grand que le gel est mou, aussi avons nous utilisé deux échantillons de faibles densités à savoir 0,08 et 0,16 gcm^{-3} . La température autour de la transition superfluide est stabilisée à l'aide du pont 4 fils qui mesure la résistance de Germanium. Des rampes en température sont ensuite effectuées autour de la transition superfluide supposée dans le gel, à une vitesse d'environ 1 degré par heure.

2. Premiers résultats

Au-dessous d'une température que l'on ne sait pas séparer avec notre résolution expérimentale de la température de transition superfluide T_λ de l'hélium en volume libre, nous observons une dépendance du dekatran avec les gradients de température. Au passage de la transition superfluide et en venant des plus basses températures, une brusque dilatation du gel a lieu, suivie d'un signal avec une faible pente au-dessus du point λ . Une étude systématique de ces comportements a permis de montrer que :

* le signal qui est observé au-dessous de la température de transition superfluide est en fait dû à la pression fontaine qui se développe dans le gel lorsqu'un gradient de température est créé par le balayage de température, par rapport à l'hélium qui se trouve à l'extérieur du gel

* si des changements de longueur du gel sont dus au couplage avec la superfluidité, le coefficient de dilatation thermique du gel est inférieur à 10^{-5} K^{-1} , cette valeur provenant de la dilatation mesurée pour les balayages les plus lents effectués

* à cause de cette faible valeur, le signal observé est dominé par la poussée d'Archimède sur la plaque mobile.

En effet, avec ce premier dilatomètre, bien que la cellule ne soit pas sensible aux changements du diélectrique pour les capacités lorsque la densité de l'hélium change, la plaque mobile est elle sensible à la poussée d'Archimède exercée par l'hélium. A la transition superfluide, la densité de l'hélium change typiquement de 5 % par K, et donc si V est le volume de la plaque de cuivre mobile, la poussée d'Archimède change de $0,05 \times \rho_{\lambda} \times V \times g$. Avec $V \approx 2 \text{ cm}^3$, $\rho_{\lambda} \approx 0,146 \text{ gcm}^{-3}$, $g \approx 10 \text{ ms}^{-2}$ on obtient $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ N}$ ou quelques 10^{-6} par Kelvin. Cela signifie que ce premier dilatomètre mesure essentiellement les changements de densité de l'hélium à l'extérieur du gel, ce qui n'était pas vraiment notre but !

A la fin de cette étude préliminaire, on arrive donc à la conclusion que le signal que nous observons à la transition superfluide est dominé par les changements de densité de l'hélium à l'extérieur du gel, et que si un effet de couplage existe avec la dilatation du gel, celui-ci est inférieur à 10^{-5} K^{-1} . Pour ne pas abandonner immédiatement après cette défaite, nous avons essayé pendant une période relativement longue d'approfondir les deux pistes qui s'offraient à nous, à savoir découvrir ce qui semble erroné dans les hypothèses du calcul et en même temps mettre au point un nouveau dilatomètre plus sensible. Nous reviendrons sur ce point dans la troisième partie lorsque nous discuterons des propriétés élastiques des aérogels, mais auparavant, nous présentons les résultats à la transition superfluide obtenus avec un nouveau dilatomètre à système compensé.

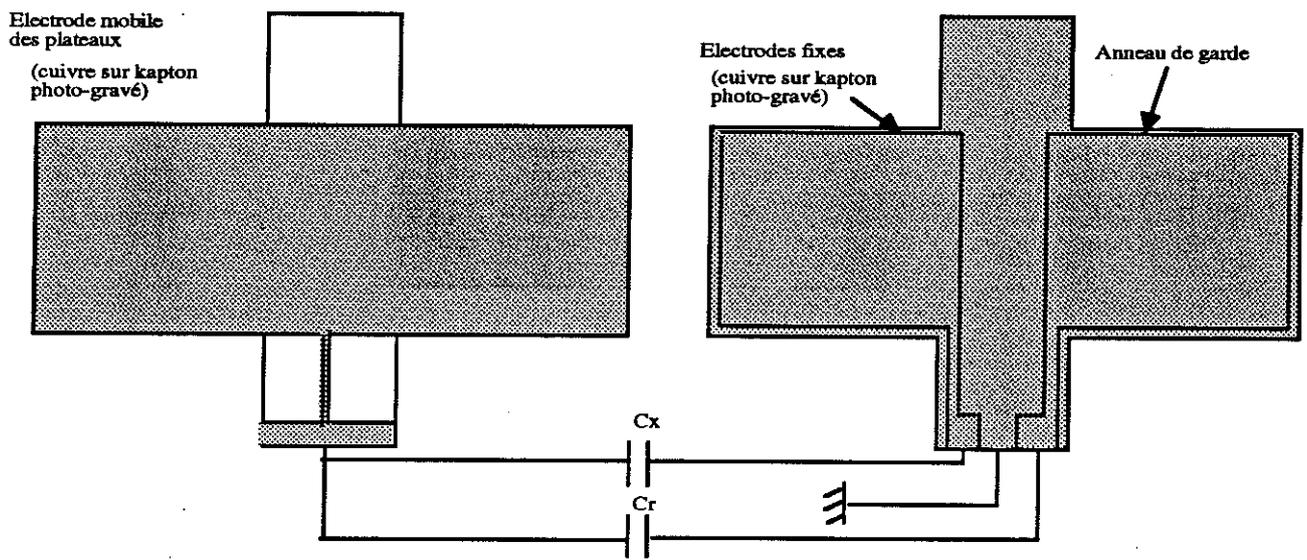
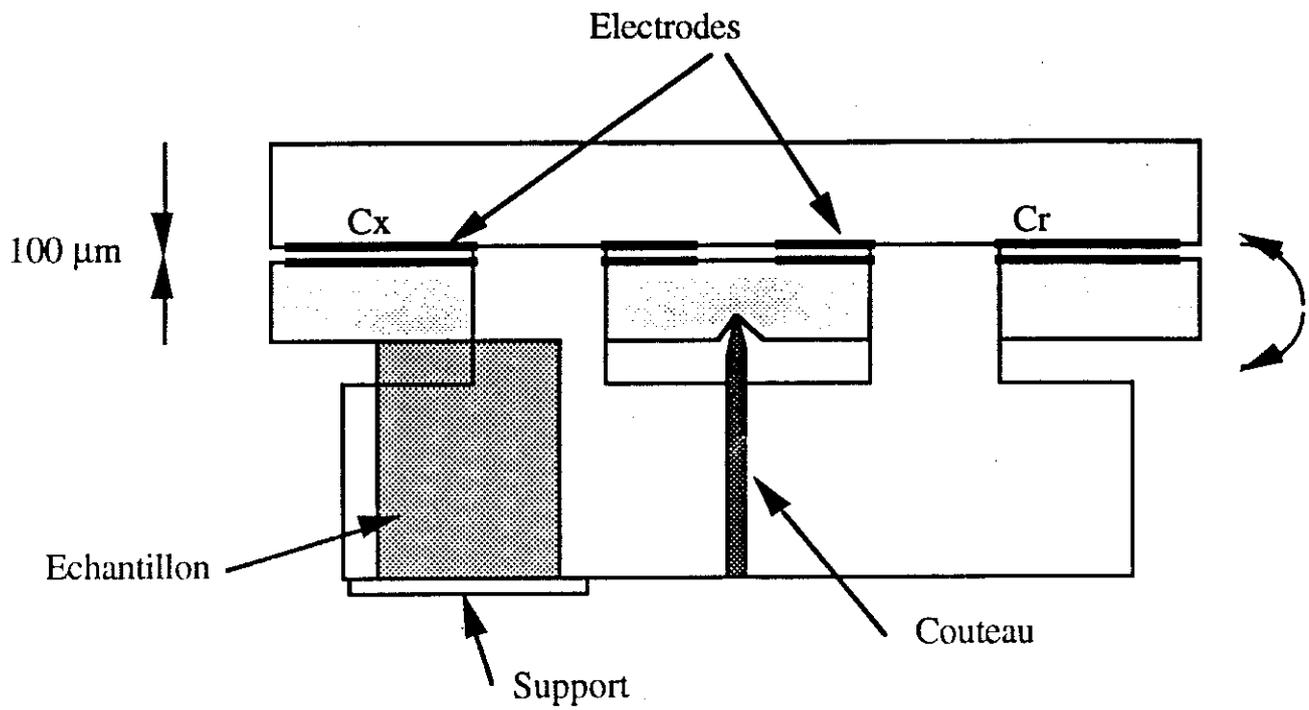


Fig. 3. Schéma du deuxième dilatomètre capacitif différentiel utilisé possédant un système compensé et détail des électrodes pour le dilatomètre compensé.

II. La pression fontaine

A. Le dilatomètre compensé

1. Réalisation

La nécessité d'avoir un dilatomètre qui ne soit pas sensible aux changements de densité de l'hélium à l'extérieur du gel nous a conduit à réaliser un *système compensé*, dont le schéma de principe est représenté sur la Fig. 3. L'échantillon repose sur un support solidaire de la cellule, et un côté d'une plaque en équilibre sur deux pointeaux appuie à son sommet, comme dans le principe d'une balance Roberval. L'ensemble de la cellule étant en cuivre, une dilatation relative de l'échantillon par rapport au cuivre se traduit par une rotation de la plaque et un déséquilibre des plateaux. Une mesure capacitive différentielle est alors effectuée entre deux condensateurs constitués par les électrodes liées aux plateaux de la balance et deux autres électrodes fixes en regard. Les électrodes en cuivre dont la géométrie est représentée sur la figure sont isolées de la cellule par une feuille de kapton™ de 200 μm collée sur le cuivre, avec des surfaces en regard de 4 cm^2 . Elles sont gravées dans un film de cuivre de faible épaisseur, et l'extérieur des électrodes est relié à la masse, constituant l'anneau de garde. Pour un espacement initial d'une centaine d'Angströms, les capacités sont d'environ 15 picoFarads, et des variations de 10^{-7} digit sont résolues en l'absence de vibrations mécaniques, soit près de la limite ultime du dekatran présentée précédemment.

Dans ce nouveau système entièrement compensé, il suffit d'un très faible poids pour faire reposer un plateau de la bascule sur l'échantillon, et la différence de poussée d'Archimède entre les deux plateaux devient inférieure à notre résolution expérimentale. Avec cette résolution, on espère ainsi montrer - s'il existe - l'effet critique sur la dilatation de l'aérogel.

2. Ensemble expérimental

Le dilatomètre est enfermé dans une cellule en cuivre rendue étanche par un joint indium et reliée à l'extérieur du cryostat par deux capillaires qui servent à la fois au remplissage en hélium et/ou aux mesures de pression. La cellule prévue pour supporter des pressions d'hélium jusqu'à 20 bars est reliée par une fuite thermique faible à un écran intermédiaire (non étanche) stabilisé en température assurant une constante de temps de couplage de 20 minutes. L'ensemble est au contact d'une cheminée refroidie par la détente d'hélium pompé à travers un capillaire relié au bain du cryostat, assurant une température minimale

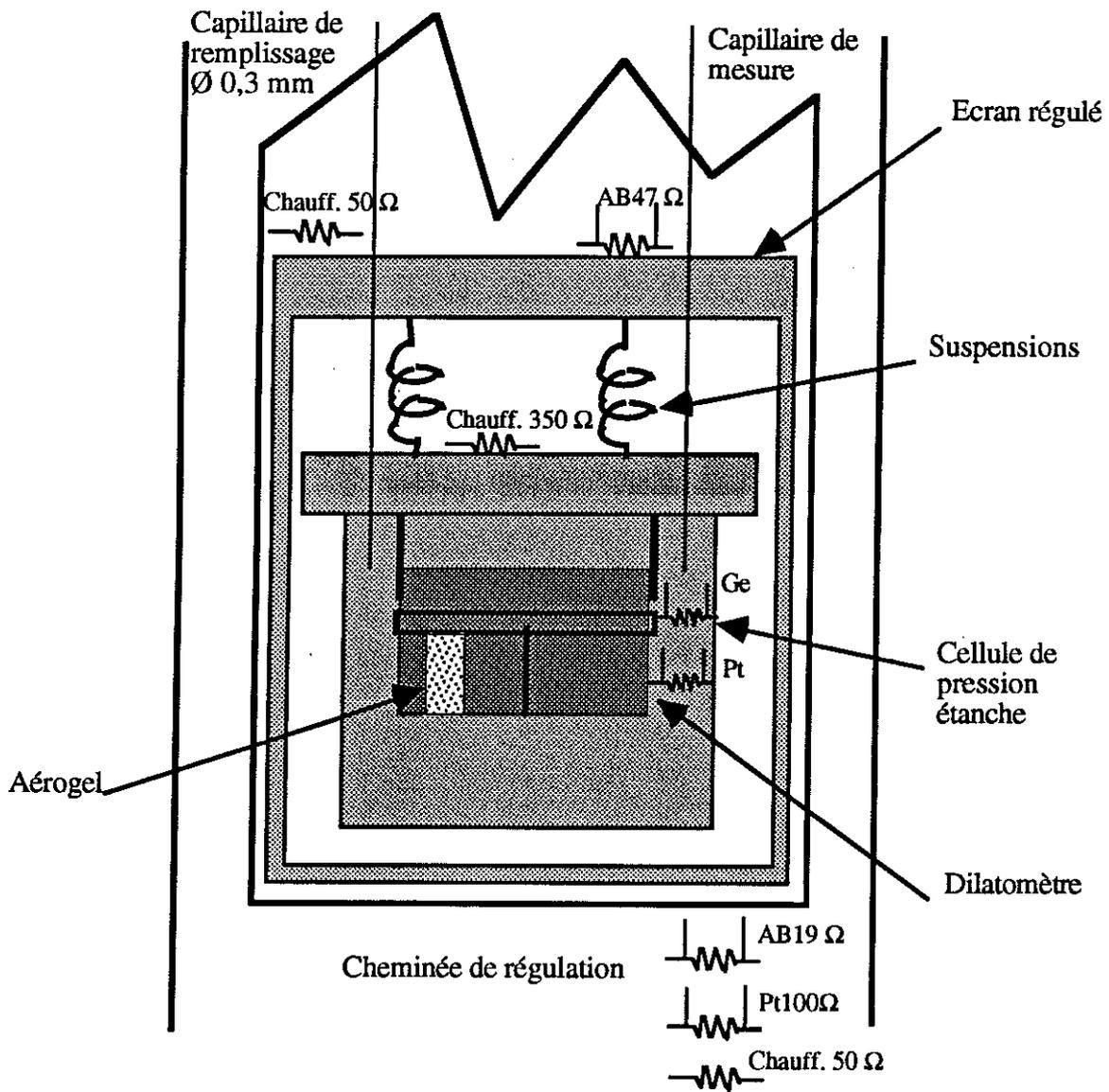


Fig. 4. Schéma de l'ensemble expérimental.

de l'ordre de 1,2 Kelvin. Le schéma d'ensemble du montage expérimental est indiqué sur la Fig. 4.

La régulation de température se fait de la manière suivante : la température du cryostat est stabilisée à un environ 1 mK près à l'aide d'un pont de mesure 4-fils à une valeur légèrement inférieure à la température la plus basse de la rampe en température. Une température de consigne est alors imposée en régulant, à l'aide d'un ohmmètre régulateur associé à un ordinateur PX16™, une résistance de type Allen Bradley 47 ohms solidaire de l'écran intermédiaire. Le chauffage de régulation réalisé en fil de Constantan de un dixième de millimètre de diamètre entoure l'écran ce qui lui assure une température homogène, avec des fluctuations typiques d'une centaine de micro Kelvin. La température au niveau de la cellule est donnée par une résistance au germanium solidaire du dilatomètre immergée dans l'hélium et mesurée par un pont 4 fils. Un dernier chauffage de type jauge de contrainte de 350 Ohms en Pt-W relié à une source de courant est enfin placé à l'extérieur de la cellule, dont l'utilité apparaîtra par la suite.

Un ordinateur Apple™ II GS sert à la fois à l'acquisition des données (mesure de pression, des résistances, du dekatran) à travers des convertisseurs analogiques - digitaux 16 bits, et également à commander des rampes de température à l'ordinateur PX16 ainsi que la source de courant programmable.

L'ensemble du cryostat est solidaire d'une masse en béton séparée du sol par trois amortisseurs pneumatiques reliés à une réserve de gaz par des tuyaux dont les impédances sont calculées pour obtenir un amortissement critique des vibrations mécaniques. L'environnement du cryostat a été également optimisé pour limiter ces vibrations, qui se sont avérées un obstacle majeur tout au long des expériences.

3. Étalonnage des thermomètres

L'étalonnage des thermomètres est un point crucial pour les mesures d'exposants critiques, puisqu'un premier objectif va être de savoir séparer la température critique T_c de l'hélium dans l'aérogel de celle T_λ de l'hélium à l'extérieur. Cette différence étant de quelques millièmes de Kelvin, il ne semble pas raisonnable d'avoir un étalonnage absolu de la résistance de Germanium reproductible sur une période de plusieurs années. Aussi avons nous effectué lorsque nécessaire un nouvel étalonnage de cette résistance en fonction de la courbe de pression de vapeur de l'hélium, afin d'avoir à la fois la bonne pente pour la relation entre température et résistance, et également un point fixe à travers la température T_λ . Pour cela, la cellule est remplie d'hélium à pression de vapeur saturante. On effectue ensuite une rampe en température autour du point λ en mesurant à

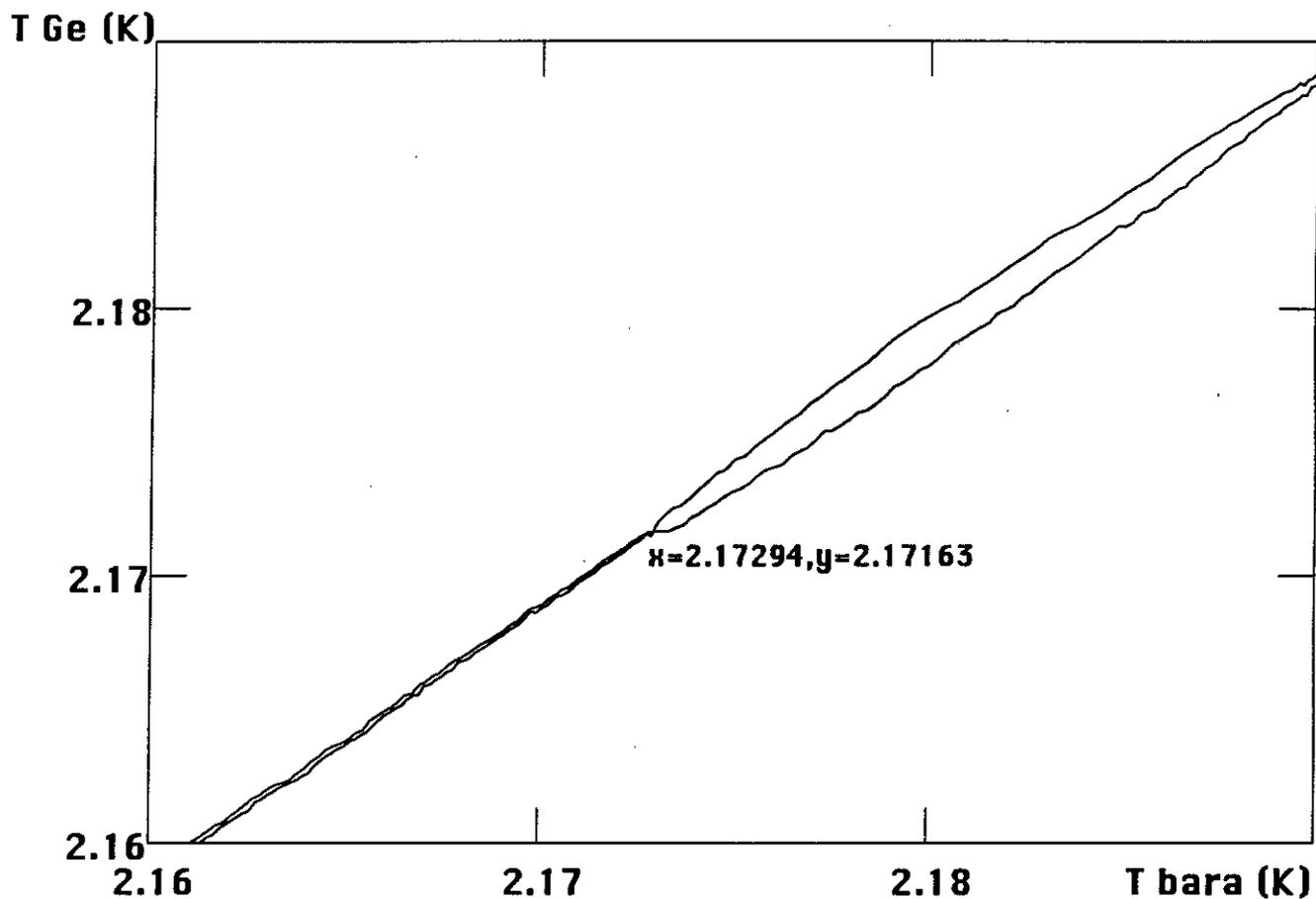


Fig. 5. Courbe d'étalonnage des températures du thermomètre au germanium contre le thermomètre à pression de vapeur. Les coordonnées du point central sont celles de la température de transition superfluide dans chaque système.

la fois la pression et la température. Sur la Fig. 5 est représentée la courbe d'étalonnage de la température de la résistance au germanium étalonnée sur une gamme large entre 1,2 et 20 K en fonction de la température tirée de la courbe de pression de vapeur saturante. La pente de cette courbe qui n'est pas exactement 1 permet de corriger les écarts relatifs entre les deux températures, et le point singulier sert à détecter la transition superfluide. En effet, l'hystérésis qui commence à apparaître en ce point entre les courbes à la descente et à la montée en température est la signature de la température T_λ . Au-dessous de cette température, l'hélium est supraconducteur de la chaleur, et il n'y a pas de gradient thermique entre la température du cuivre et celle de l'hélium dans la cellule. Au-dessus, les vapeurs d'hélium sont à la température de la boîte en cuivre où s'effectue la régulation de température alors que la température de l'hélium dans la cellule atteint très lentement l'équilibre. La température mesurée par le thermomètre de germanium est alors en retard sur la consigne, d'où l'ouverture d'une hystérésis thermique qui dépend de la vitesse de balayage. On obtient à partir de ce point un étalonnage absolu pour notre thermomètre à environ 100 microK pour T_λ , ce qui est meilleur que celui donné par la mesure de pression de vapeur seule ($0,1 \text{ torr} \times 10 \text{ mKtorr}^{-1}$ soit $\pm 1 \text{ mK}$).

On peut maintenant s'intéresser à la résolution en température accessible près du point λ . Celle-ci n'est pas limitée par la résolution du pont 4-fils qui est inférieure à 10^{-2} ohm sur 10 000 ohms soit moins de 1 microK mais par les fluctuations de température. En effet, à cause de la conduction thermique de la chaleur par le superfluide à travers les capillaires fins ($\varnothing = 0,3 \text{ mm}$) de cupronickel, le découplage thermique entre la cheminée et la cellule est imparfait. Ainsi malgré la grande chaleur spécifique de l'hélium près du point λ , les fluctuations de température obtenues sont d'environ une dizaine de micro Kelvin.

B. Manifestation de l'effet fontaine

A l'aide de cet étalonnage de température et des mesures du dekatran, il est possible d'obtenir une *courbe brute* de variation du dekatran avec la température. Pour obtenir la dilatation thermique $\Delta L/L$ montrée sur la Fig. 6, on utilise alors l'étalonnage du dilatomètre de $5 \cdot 10^{-3} \text{ dek}/\mu\text{m}$ et la mesure approximative faite sur la longueur du gel à température ambiante. Cet étalonnage est obtenu à l'aide d'un micromètre mécanique mis à la place de l'échantillon, et où l'on regarde l'équilibre du pont capacitif (ou dekatran) en fonction des déplacements de la plaque mobile. La valeur du dekatran varie ainsi de 0 à 1 pour des déplacements de 0 à 200 μm , soit $5 \cdot 10^{-3} \text{ dek}/\mu\text{m}$.

Pour les différentes courbes, nous avons fait le choix de rampes continues très lentes en température, en effectuant un aller-retour pour passer le point critique en une douzaine d'heures. Cette méthode a plusieurs avantages par rapports à des points discontinus :

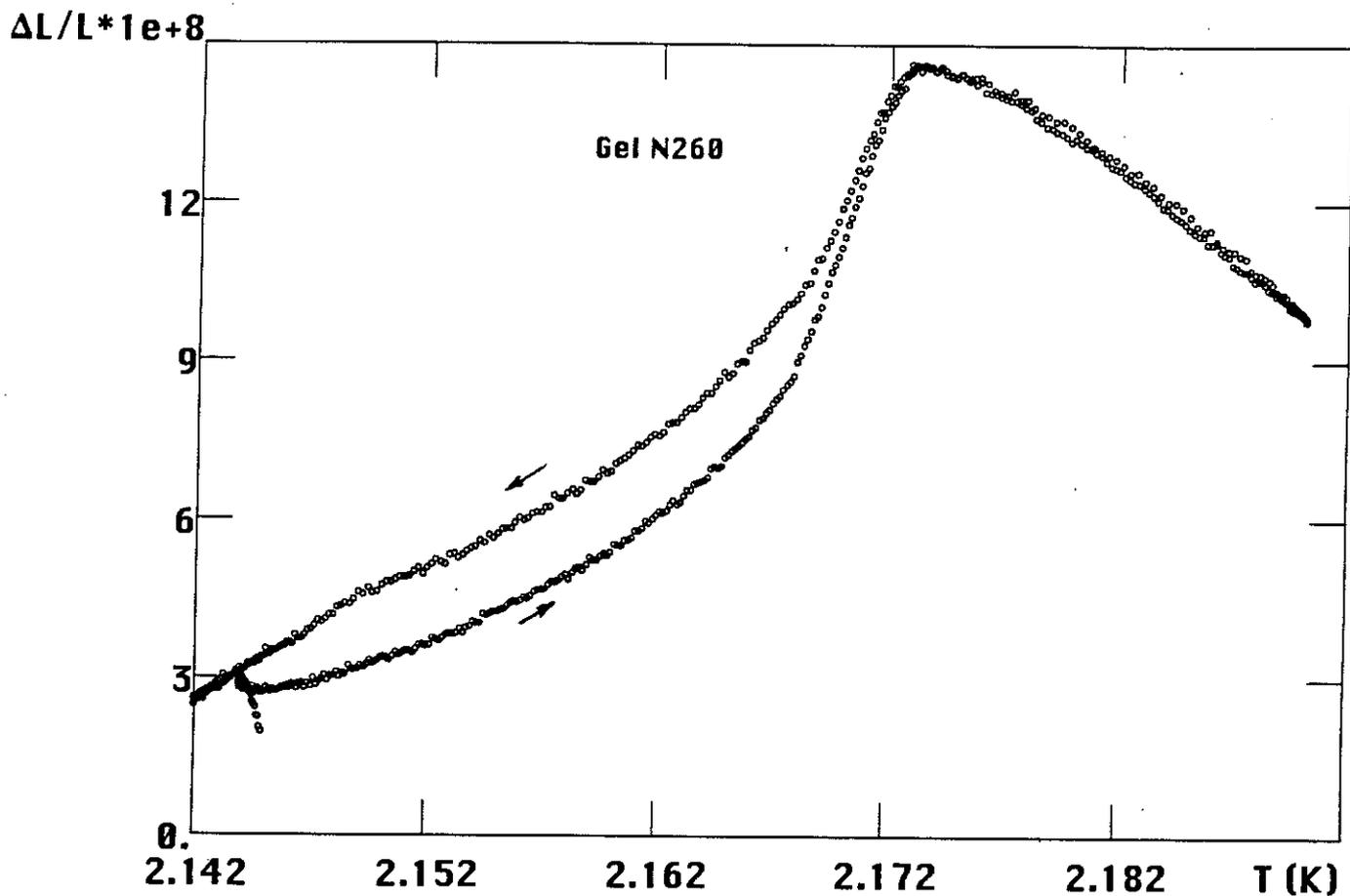


Fig. 6. Variation de longueur avec la température pour l'aérogel de densité $0,26 \text{ gcm}^{-3}$, et de longueur 8,2 mm. A titre indicatif, une graduation verticale correspond typiquement à 2,5 Å de dilatation.

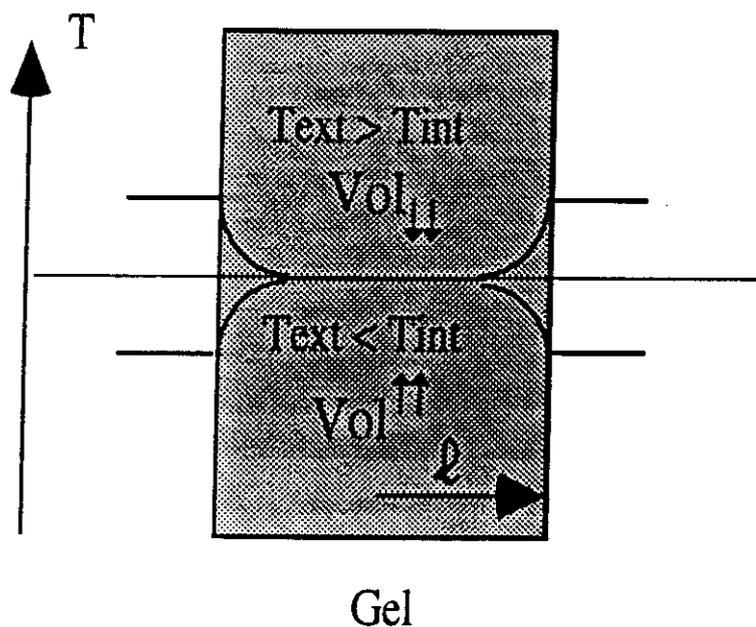


Fig. 7. Schéma illustratif pour la pression fontaine.

- possibilité de détecter un saut anormal de l'électrode du à une vibration mécanique ou une dérive systématique
- accès aux constantes de temps caractéristiques du système pour la température
- possibilité de fixer l'amplitude des effets dus à la pression fontaine.

On remarque en effet deux parties très différentes au-dessus et au-dessous d'une température qu'on montrera être reliée à la température de transition T_c de l'hélium dans le gel. Au-dessus de T_c tout l'hélium est normal à l'intérieur du gel et la seule nécessité expérimentale de modifier lentement la température est déterminée par la grande résistivité thermique de l'hélium normal. Au-dessous de T_c une hystérésis importante s'ouvre même avec des gradients de température très faibles pour effectuer la rampe ($dT/dt \approx 2 \mu Ks^{-1}$). Ce phénomène s'interprète par l'apparition d'une pression fontaine dans le gel. En effet, si S et V sont l'entropie et le volume molaire de l'hélium, et si μ_i et μ_e sont respectivement les potentiels chimiques de l'hélium à l'intérieur et à l'extérieur du gel, on a la relation thermodynamique suivante à l'équilibre^[Wilks 1967] :

$$\mu_i - \mu_e = 0 = -S\Delta T + V\Delta P$$

où ΔT et ΔP correspondent aux gradients de température et de pression entre l'hélium dans le gel et l'hélium en volume libre. D'où :

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{S}{V}$$

Comme seul le fluide normal transporte l'entropie, on voit que la création d'une différence de température induit une différence de pression dont l'amplitude va dépendre de la possibilité pour le fluide normal de s'écouler et d'évacuer l'entropie. Les schémas de la Fig. 7 résument les deux situations expérimentales avec la température extérieure qui augmente ou qui diminue et qui se traduit par des gradients de pression dans le gel qui le font respectivement se contracter ou se dilater.

La question est alors de savoir si l'on ne peut pas tirer profit de cet effet pour montrer que ce que l'on observe expérimentalement sur la dilatation du gel est lié à l'hélium dans l'aérogel et non pas à un artefact expérimental comme c'était le cas pour la poussée d'Archimède sur le premier dilatomètre. En effet, l'existence de cette pression fontaine est conditionnée par la présence d'hélium superfluide dans le gel, ce qui n'est possible qu'au-dessous de T_c . Une étude systématique de cet effet doit donc nous permettre de séparer cette température T_c de la température de transition T_λ de l'hélium à l'extérieur du gel, avec comme indication préalable que ces deux températures sont certainement très proches.

Pour tester cette idée, nous avons donc superposé à la rampe continue en température des oscillations de chaleur périodiques de quelques centaines de microWatt sur l'extérieur de

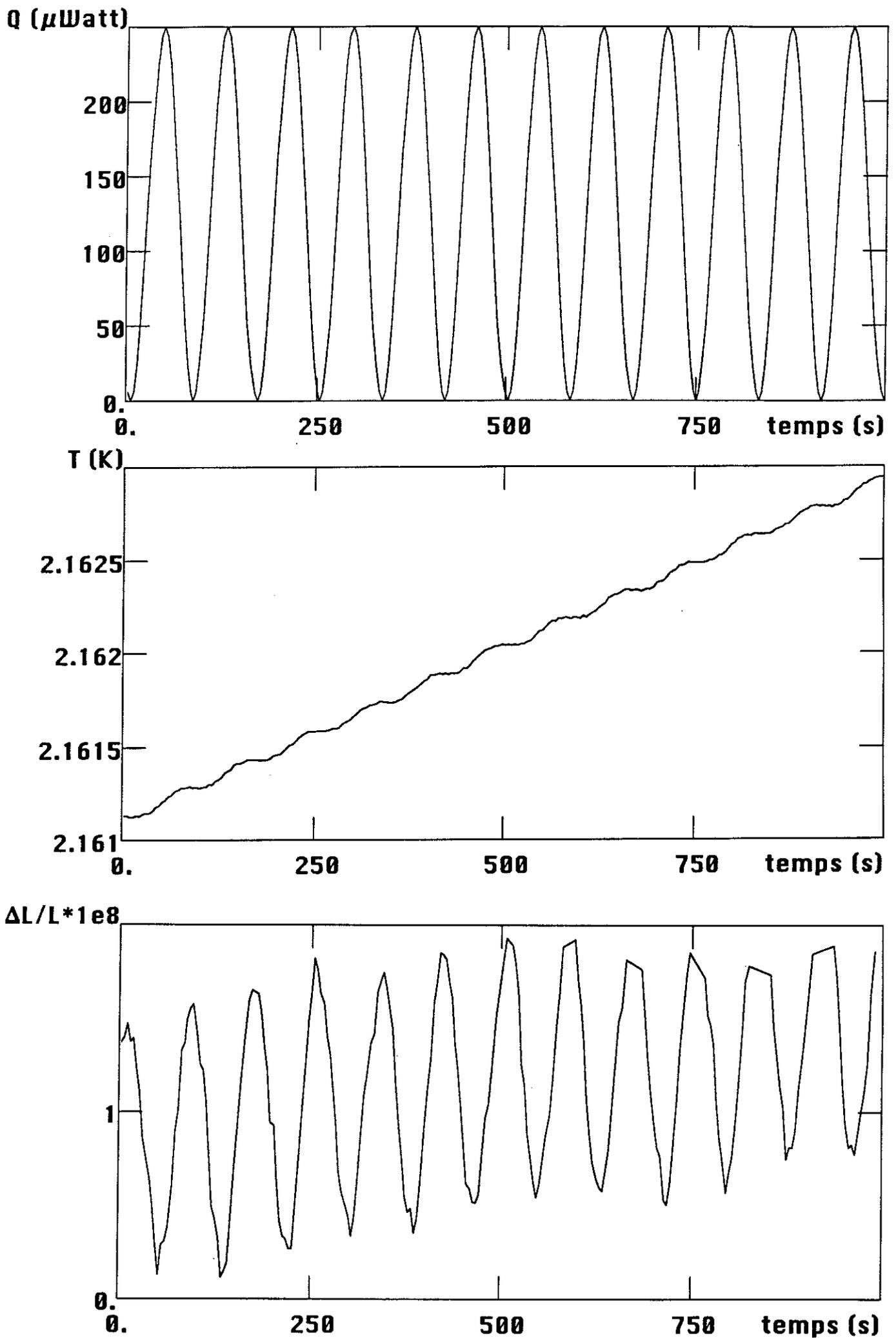


Fig. 8. Oscillations de température de l'hélium et de longueur du gel créées par des oscillations de chaleur $Q(t)$ de 250 μWatts sur la cellule.

la cellule en cuivre, afin de regarder la réponse du système. En détectant numériquement par la suite de manière synchrone les variations de température à l'extérieur du gel et les changements de longueur aux différentes températures, on obtient un signal dont l'amplitude est proportionnelle à l'effet de la pression fontaine.

C. Exploitation

La Fig. 8 montre les oscillations de longueur du gel et de température créées par des oscillations de chaleur $Q(t) = Q_0 \cos(\omega t + \phi)$ où $Q_0 = 125$ microWatt, avec une période de 20 points (un point de mesure correspond à 4 secondes). On posera pour la suite $\omega = 2\pi/(20 \times 4)$ rads⁻¹. On a également représenté les oscillations de température correspondantes. En analysant l'amplitude de la partie en phase et en quadrature de dekatran ou de la température avec les oscillations de chaleur, et en moyennant ces valeurs sur un nombre déterminé de périodes (typiquement 1 à 4), on obtient les courbes de la Fig. 9. On voit que dans la région superfluïde, le signal du dekatran est en phase avec les variations de Q , alors que la température est en quadrature avec Q . Au-dessus de la température de transition superfluïde, les oscillations dues à la pression fontaine dans le gel cessent, alors que les oscillations de température de l'hélium normal à l'extérieur du gel ont une phase qui est déterminée par la constante de temps de thermalisation finie.

Regardons maintenant de manière quantitative la relation qui doit exister entre l'amplitude des oscillations de température et celles de la dilatation du gel, dans un modèle linéaire. Pour cela, on appelle l la demie longueur du gel, que l'on divise en tranches élémentaires d'épaisseur dx . La pression fontaine sur cette tranche de gel est ainsi :

$$\frac{dP}{dx} = \frac{S}{V} \frac{dT}{dx}$$

Le flux de chaleur par unité de surface j_Q qui correspond au transport de l'entropie par le fluide normal dépend de la viscosité η de l'hélium, et du diamètre δ des canaux :

$$j_Q = - \frac{\delta^2 TS}{\eta V} \frac{dP}{dx} = - \frac{\delta^2 TS}{\eta V} \frac{S}{V} \frac{dT}{dx}$$

d'où pour l'équation de diffusion

$$\dot{T} = - \frac{1}{C_p} \frac{dj_Q}{dx} = \frac{\delta^2 TS}{\eta V C_p} \frac{S}{V} \frac{d^2 T}{dx^2}$$

que l'on peut réécrire

$$\dot{T} = D \frac{d^2 T}{dx^2}$$

avec

$$D = \frac{\delta^2 TS}{\eta V C_p} \frac{S}{V}$$

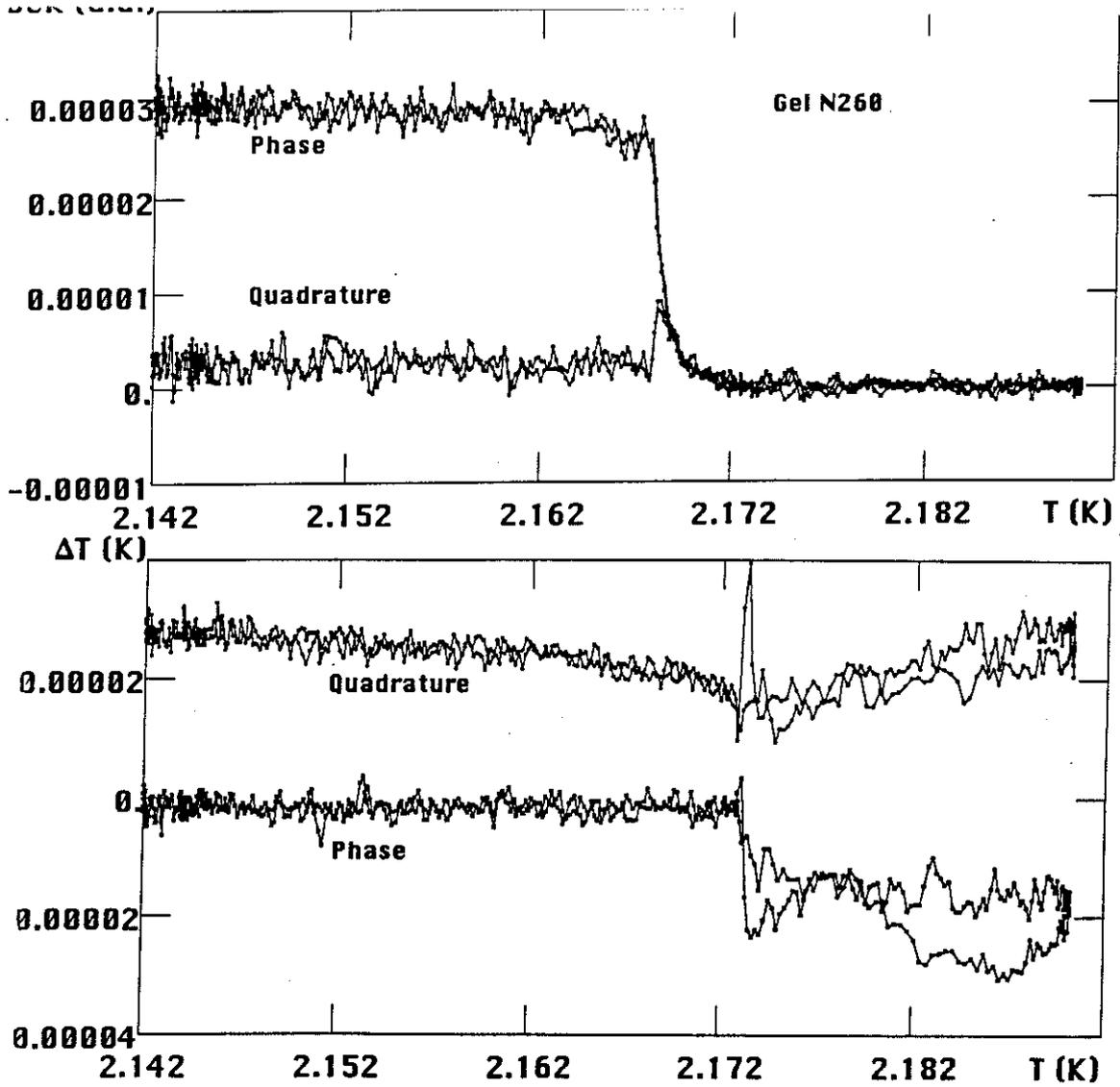


Fig. 9. Amplitude en phase et en quadrature des oscillations de longueur du gel et de température de l'hélium avec les oscillations de chaleur.

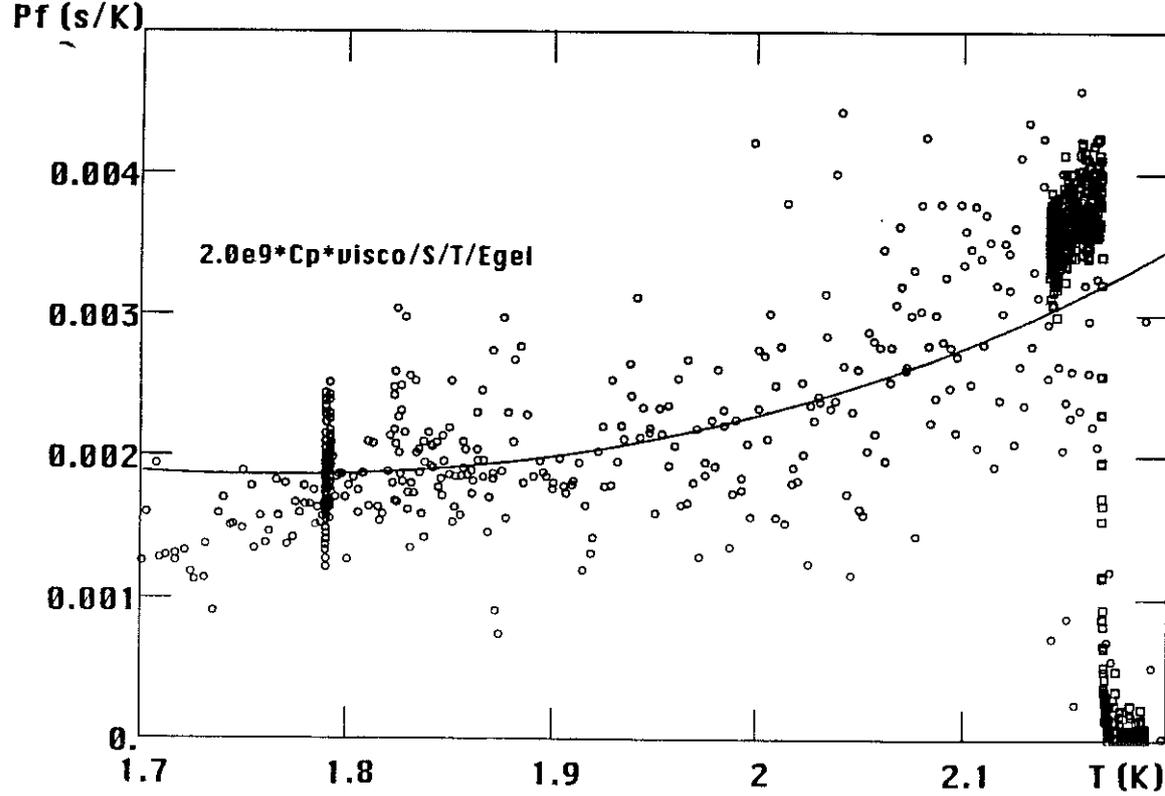


Fig. 10. Amplitude de la pression fontaine pour le gel N260 (i.e. $P_f = (dl/l)/(\omega T_e)$) en fonction de la température. La courbe continue correspond à des valeurs de la littérature pour la fonction $(C_p \eta V)/(S E_{gel} T)$ où l'on a pris $E_{gel} = 36 \cdot 10^5 \text{ Jm}^{-3}$. Le coefficient de proportionnalité devant cette expression correspond à la valeur du facteur géométrique $\varrho^2/(4\delta^2)$.

Si E est le module élastique du gel, on obtient dans cette approximation des déformations pour le gel qui dépendent du gradient de température entre l'intérieur et l'extérieur du gel :

$$\frac{dl}{l} = \frac{1}{E} \frac{S}{V} (T_i - T_e)$$

Il faut alors résoudre l'équation de diffusion pour la température. En cherchant des solutions du type $T(x) = A \exp(kx) + B \exp(-kx)$ et avec les conditions aux limites $T(l) = T_e$; on obtient dans l'hypothèse où $kl \ll 1$

$$T(x) - T_e = \frac{i\omega}{2D} (x^2 - l^2) T_e$$

Cette hypothèse est importante et est justifiée par le fait que l'on mesure effectivement des oscillations du dekatran en quadrature avec la température à l'extérieur du gel. Cela signifie que sans même connaître précisément la valeur de la constante de diffusion D on peut affirmer que la longueur de pénétration des oscillations de température est plus grande que celle du gel, ce qui justifie les schémas qualitatifs présentés sur l'effet de la pression fontaine, avec une onde qui pénètre. Cette condition est en fait équivalente à imposer le fait que les différences de températures entre l'extérieur et l'intérieur du gel sont petites : $(T(x) - T_e)/T_e \ll 1$.

On obtient finalement pour la dilatation de l'aérogel :

$$\frac{dl}{l} = C_p \frac{\eta V}{ST\delta^2} \frac{-i\omega l^2}{4E} T_e$$

ce qui fait le lien entre dilatation et oscillation de température.

Sur la Fig. 10 on a représenté le rapport entre dl/l et ωT_e pour trois rampes réalisées avec des oscillations de chaleur d'amplitudes différentes ($Q_0 = 125, 250$ et $500 \mu\text{Watt}$) et donc pour des valeurs différentes de dT/dt . La courbe continue qui correspond à la fonction $(C_p \eta V)/(SE_{\text{gel}} T)$ pour des valeurs tirées de la littérature permet de déterminer la valeur du coefficient numérique sans dimension $l^2/4\delta^2$. Dans cette formule, C_p est la chaleur spécifique de l'hélium en $\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$, S/V l'entropie en $\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$, T en Kelvin, la viscosité en Poiseuille et E le module élastique du gel pris égal à $36 \cdot 10^5 \text{Jm}^{-3}$.

On obtient ainsi un coefficient numérique $l^2/4\delta^2 = 2 \cdot 10^9$, qui en prenant une valeur de l de 5 mm conduit à des diamètres de canaux d'environ 560 Å. Cette manière de modéliser le gel comme une série de canaux est certainement très loin de la structure réelle du milieu poreux, mais notre seul objectif ici est d'avoir un ordre de grandeur pour les problèmes de vitesse critique. En utilisant le même modèle géométrique pour les problèmes de conduction de la chaleur et d'écoulement du fluide, on s'affranchit ainsi du traitement explicite du cas de la diffusion à travers une matrice poreuse.

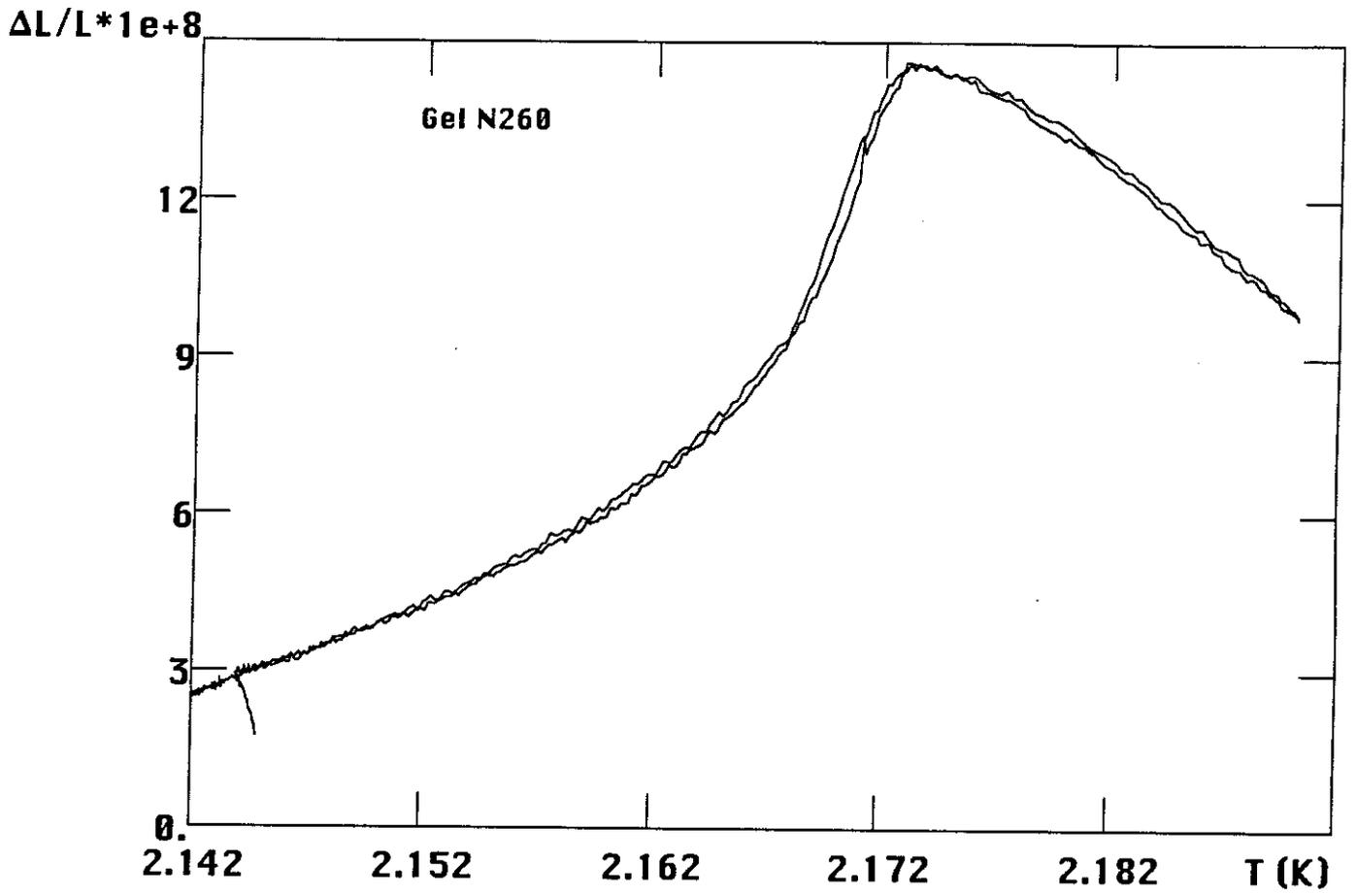


Fig. 11. Courbe de dilatation pour le gel N260 corrigée de l'effet de la pression fontaine dans la région superfluide.

A travers cette analyse, et avec ces oscillations de chaleur, on peut donc déduire à toute température l'amplitude des effets de pression fontaine si l'on connaît la dérivée de la température par rapport au temps. Ce type de traitement a été réalisé sur la Fig. 11 où l'on constate qu'il permet de corriger l'effet de la pression fontaine dans la région superfluide. On a volontairement laissé le début de la rampe sur cette figure qui permet de voir que ce traitement n'est certainement pas applicable au début de la rampe, quand les changements de température qui le précède sont grands. Afin de discerner si cela est lié à la vitesse d'écoulement critique de l'hélium dans le gel, on peut faire une estimation des variations de température dT/dt correspondant à ce seuil.

En effet, près de la transition superfluide, le rapport entre la densité superfluide et celle de fluide normale devient faible, et donc le transport d'entropie par le fluide normal doit être compensé par un courant violent de superfluide en sens inverse de sorte que :

$$v_s = - \frac{\rho_n}{\rho_s} v_n$$

D'après la relation $j_Q = TSv_n$ et la connaissance de dT/dx , on obtient une relation entre la vitesse critique et la fréquence des oscillations critiques ω_c :

$$v_{sc} = \frac{\rho_n}{\rho_s} \omega_c T_{el} \frac{C_p}{TS}$$

En prenant une valeur expérimentale $v_{sc} = 10 \text{ cms}^{-1}$ comme vitesse critique mesurée pour des matériaux avec des diamètres de canaux identiques ; on peut alors regarder l'amplitude et la fréquence nécessaire des oscillations de chaleur qui correspondent à cette vitesse critique et la comparer aux valeurs employées.

On trouve ainsi que cette vitesse critique serait atteinte pour des oscillations de température 10^5 fois plus rapides.

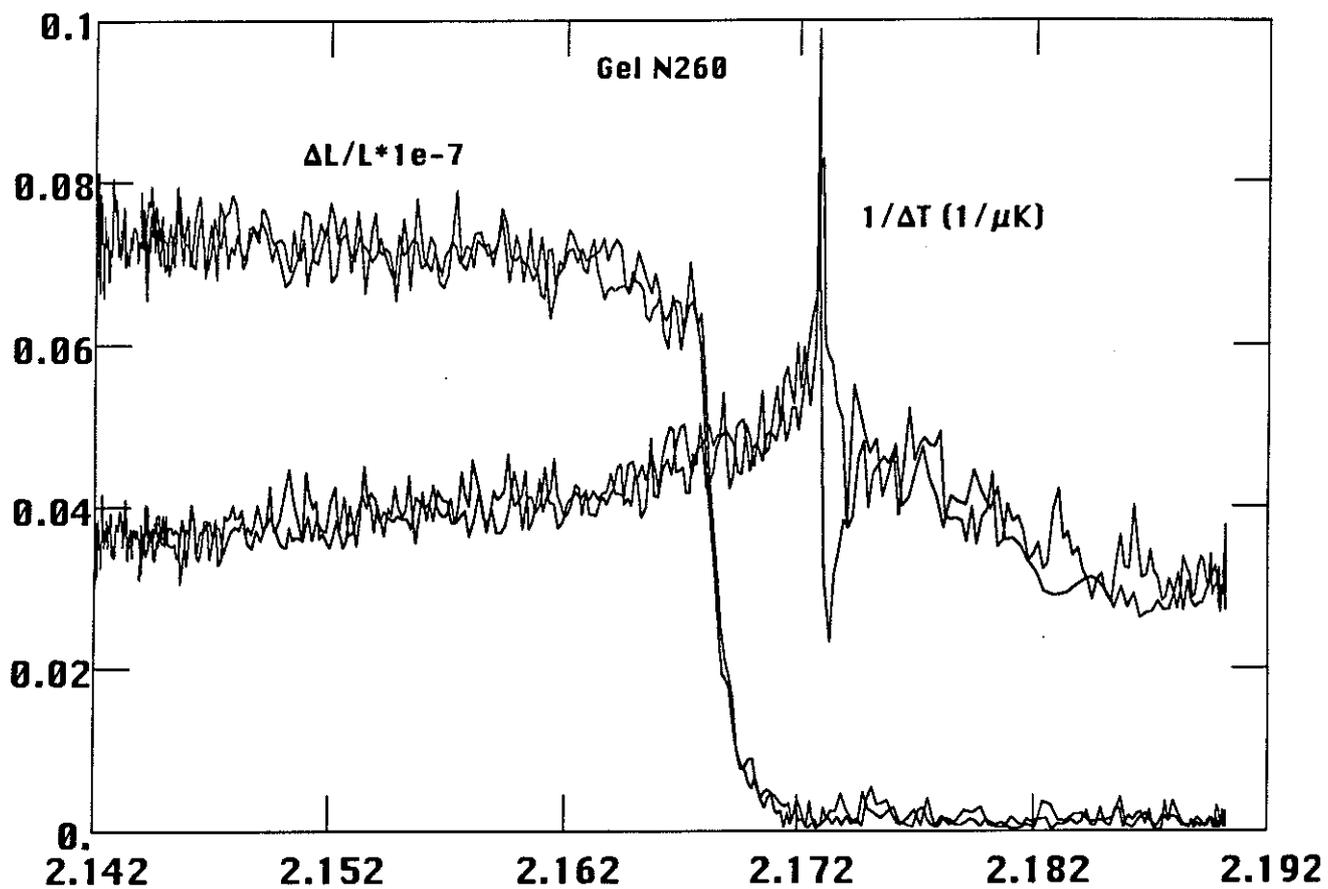


Fig. 12. Amplitude totale des oscillations de longueur du gel en fonction de la température près de la transition superfluide et comparaison avec l'inverse de la température mesurée sur l'hélium à l'extérieur du gel.

III. Interprétation des résultats

A partir des mesures de pression fontaine, on va montrer qu'il est possible d'obtenir une courbe corrigée et ainsi mettre en évidence la singularité recherchée. Nous discuterons ensuite sa forme et de la ressemblance qui existe avec les mesures de densité de l'hélium en géométrie libre, nous proposerons de nouvelles mesures pour confirmer ou infirmer cette similitude.

A. Détermination de la température de transition superfluide

Un intérêt de cet effet de la pression fontaine est d'indiquer l'endroit où a lieu la transition superfluide dans le gel. Sur la Fig. 12 est représenté le comportement de l'amplitude totale des oscillations de longueur du gel en fonction de la température près de la transition superfluide. Or on voudrait distinguer la température où s'arrêtent ces oscillations de la température de transition T_λ de l'hélium en volume libre. Comme on impose dans la pratique des oscillations de chaleur à l'hélium, les oscillations de température correspondantes sont d'autant plus faibles que la chaleur spécifique de l'hélium est grande, à savoir que l'on s'approche de T_λ . En traçant l'inverse de l'amplitude des oscillations de température en fonction de la température, on obtient donc une quantité singulière à T_λ de l'hélium en volume libre, que l'on peut distinguer d'une température T_c à laquelle diminuent les oscillations de longueur. Pour le gel considéré dans ce cas dont la densité est de $0,26 \text{ gcm}^{-3}$, on trouve un abaissement de la température de transition de $T_\lambda - T_c = 3 \text{ mK}$. Il est à noter que si cette valeur correspond à un changement brutal dans la réponse du système à des oscillations de température, aucun critère sûr ne permet d'en déduire la vraie température de transition superfluide dans le gel. Il se peut par exemple s'attendre que très près de T_c , même avec des oscillations de température très faibles, on puisse atteindre la vitesse critique d'écoulement pour le superfluide, le rapport ρ_n/ρ_s devenant très grand.

B. Traitement des données

Différentes étapes de traitement sont opérées après une mesure brute de dilatation thermique d'un aérogel. Tout d'abord, nous avons observé systématiquement dans nos mesures une dérive faible et constante de la dilatation des gels avec le temps de quelques angströms par heure. Cette conclusion est tirée de l'étude de divers échantillons pour des vitesses de balayage différentes mais le fait que cette dérive est constante permet d'en

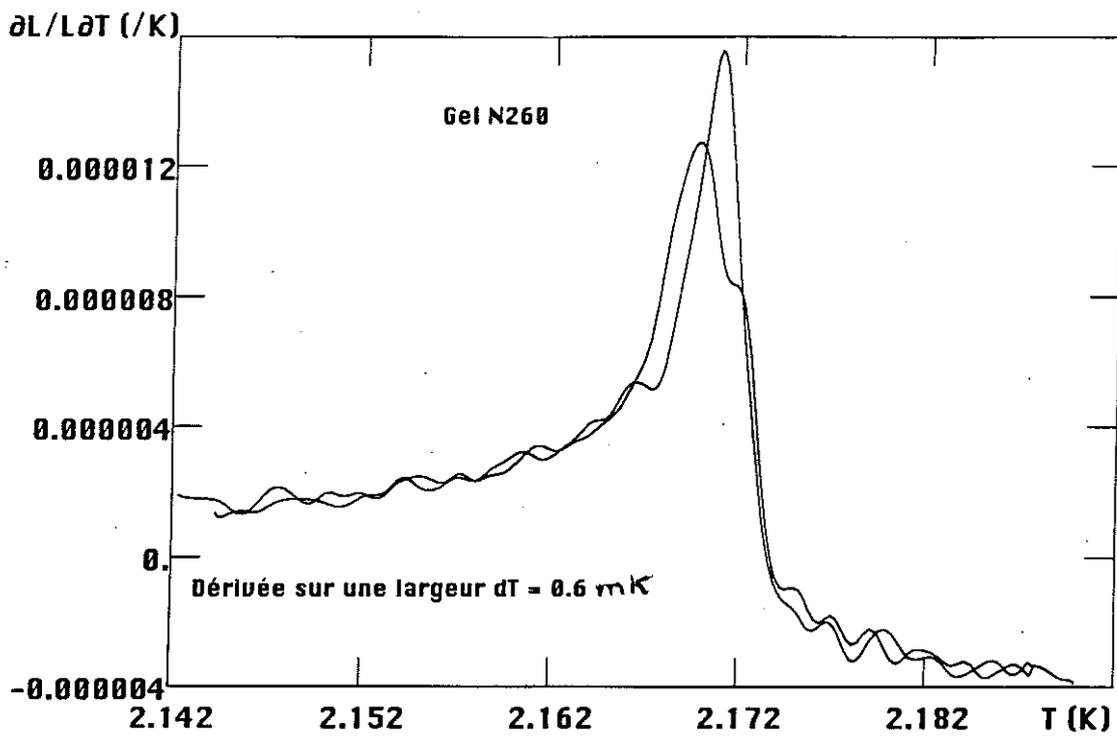
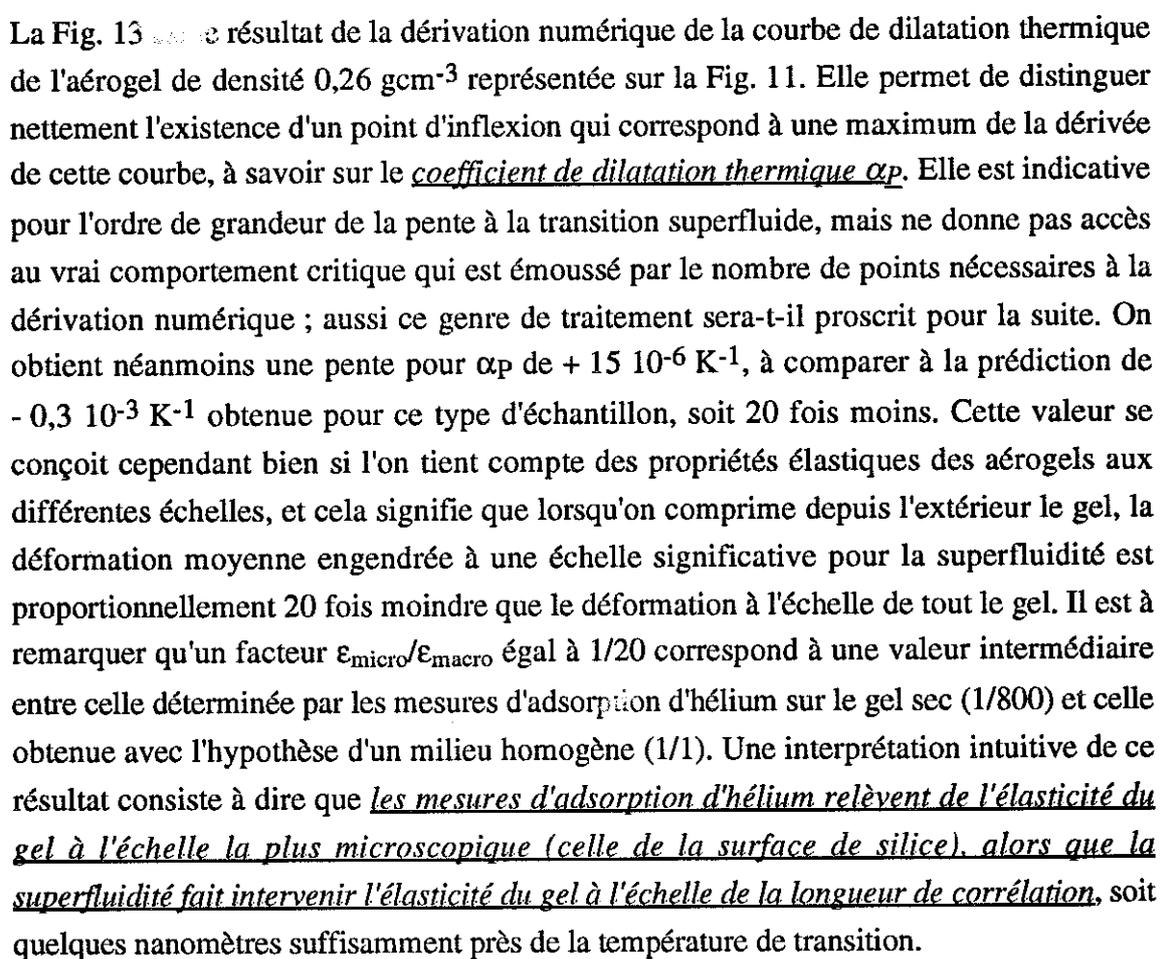


Fig. 13. Coefficient d'expansion thermique du gel obtenu par dérivation numérique pour le gel de densité $0,26 \text{ gcm}^{-3}$. La largeur prise pour la dérivée correspond à $0,6 \text{ mK}$ en abscisse.

corriger les courbes de dilatation. Il suffit pour cela de mesurer à température fixée la dérive du système et d'opérer sur les données la correction nécessaire. Le recouvrement des courbes aller et retour en température dans la région normale garantit alors le bon fonctionnement de la méthode. Nous n'expliquons cependant pas l'origine physique de cette dérive (Dérive du dilatomètre ? Relaxation dans la silice ?).

Le deuxième point concerne les corrections de pression fontaine. S'il est possible de quantifier précisément l'amplitude des effets de pression fontaine sur la dilatation du gel en créant des oscillations de température superposées à une rampe continue, il faut ensuite réaliser la correction numérique adaptée. En effet, si l'amplitude des oscillations du gel est monotone loin au-dessous de T_λ , elle diminue sur une certaine largeur avant de s'annuler à la température T_c liée à la transition superfluide dans le gel. Nous avons tenu compte de cet effet en autorisant une annulation en $T - T_c$ des amplitudes d'oscillations à l'approche de T_c . Ce type de correction a été effectué sur l'ensemble des courbes présentées par la suite, mais cache certainement le problème de la bonne détermination d'une température critique pour le gel.

C. Mise en évidence d'une singularité

La Fig. 13  est le résultat de la dérivation numérique de la courbe de dilatation thermique de l'aérogel de densité $0,26 \text{ g cm}^{-3}$ représentée sur la Fig. 11. Elle permet de distinguer nettement l'existence d'un point d'inflexion qui correspond à une maximum de la dérivée de cette courbe, à savoir sur le coefficient de dilatation thermique α_p . Elle est indicative pour l'ordre de grandeur de la pente à la transition superfluide, mais ne donne pas accès au vrai comportement critique qui est émoussé par le nombre de points nécessaires à la dérivation numérique ; aussi ce genre de traitement sera-t-il proscrit pour la suite. On obtient néanmoins une pente pour α_p de $+ 15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, à comparer à la prédiction de $- 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ obtenue pour ce type d'échantillon, soit 20 fois moins. Cette valeur se conçoit cependant bien si l'on tient compte des propriétés élastiques des aérogels aux différentes échelles, et cela signifie que lorsqu'on comprime depuis l'extérieur le gel, la déformation moyenne engendrée à une échelle significative pour la superfluidité est proportionnellement 20 fois moindre que la déformation à l'échelle de tout le gel. Il est à remarquer qu'un facteur $\epsilon_{\text{micro}}/\epsilon_{\text{macro}}$ égal à $1/20$ correspond à une valeur intermédiaire entre celle déterminée par les mesures d'adsorption d'hélium sur le gel sec ($1/800$) et celle obtenue avec l'hypothèse d'un milieu homogène ($1/1$). Une interprétation intuitive de ce résultat consiste à dire que les mesures d'adsorption d'hélium relèvent de l'élasticité du gel à l'échelle la plus microscopique (celle de la surface de silice), alors que la superfluidité fait intervenir l'élasticité du gel à l'échelle de la longueur de corrélation, soit quelques nanomètres suffisamment près de la température de transition.

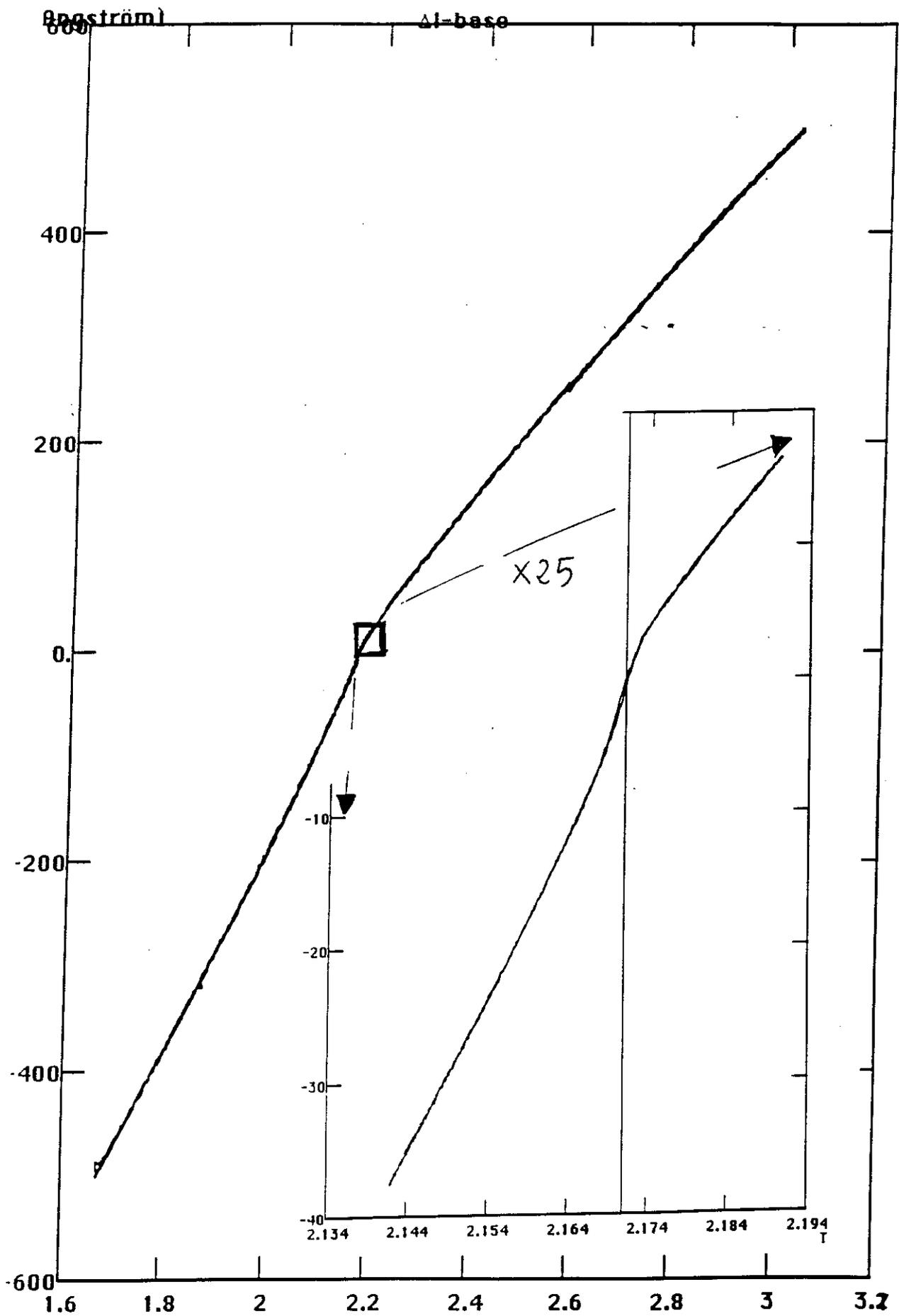


Fig. 14. Singularité et loi d'échelle pour le gel N260.

D. Lois d'échelle et exposants critiques

On peut chercher à isoler un comportement critique et des lois d'échelle dans la dilatation des gels induite par la superfluidité. Tout d'abord, on observe sur la courbe de dilatation thermique un point d'inflexion, avec un maximum pour la pente α_p . Si l'on prend comme critère pour l'extension de la région critique la largeur à mi-hauteur pour α_p , on obtient $t = \Delta T/T_c \approx 2,5 \cdot 10^{-3}$. Ce qui correspond à une région critique très étroite ! Suffisamment au-dessous ou au-dessus de T_c , les pentes changent très peu, et si l'on prend comme autre critère pour la largeur de la singularité la largeur du pic de α_p à deux fois la valeur de ces pentes, la région critique définie possède à peu près la même largeur. Ce résultat est déterminant, puisqu'on verra que les mesures directes de chaleur spécifique de l'hélium dans les aérogels apparaissent pour l'essentiel comme deux pentes dissymétriques mais régulières de part et d'autre de la transition, qui se prolongent jusqu'à T_c , sans faire apparaître de région critique, mais avec seulement un point de raccordement.

L'existence dans les deux cas (dilatation du gel ou mesures de chaleur spécifique de l'hélium) d'une *loi d'échelle* pour la transition de phase peut également être vérifiée. Pour cela, on veut montrer que pour des échelles de température suffisamment différentes, l'aspect des courbes de dilatation thermique n'est pas modifié. De manière pratique, on retranche aux courbes de dilatation une courbe de pente régulière sur laquelle se détache alors le comportement singulier. Ce traitement a été effectué sur la Fig. 14 et les deux courbes correspondent au même gel mais avec des échelles dilatées par un facteur de grossissement. Leur similitude traduit ainsi le comportement en loi d'échelle pour la transition de phase, avec une renormalisation des grandeurs critiques.

DÉFORMATIONS ÉLASTIQUES DES
AÉROGELS ET ADSORPTION

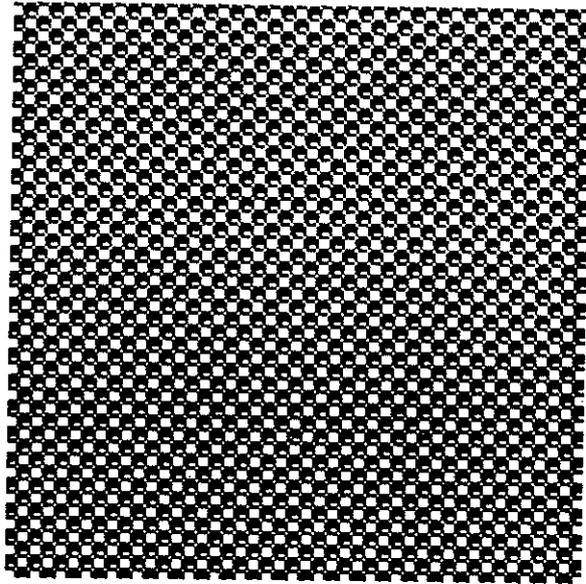


Fig. 1. Cas de sphères.

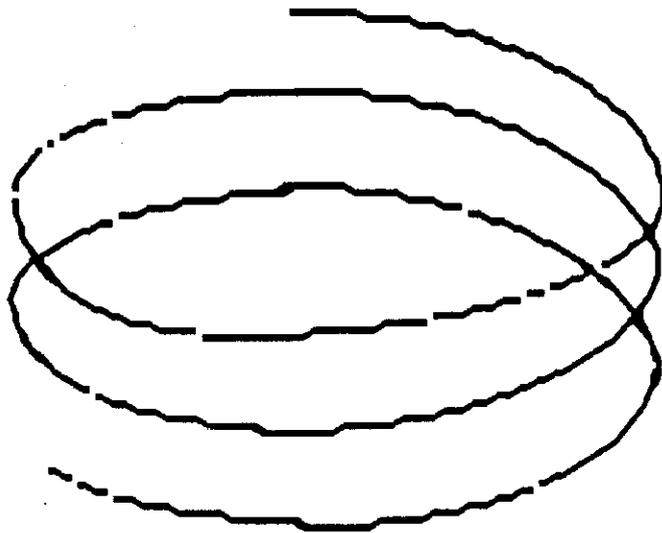


Fig. 2. Cas d'un ressort.

Pour comprendre le désaccord quantitatif de deux ordres de grandeur entre les mesures pour la dilatation du gel à la transition superfluide et l'évaluation donnée par le modèle présenté dans la première partie, il est important d'en connaître plus sur les propriétés élastiques des aérogels. En effet, l'hypothèse géométrique selon laquelle le rapport $\epsilon_{\text{micro}}/\epsilon_{\text{macro}}$ des déformations aux petites échelles par rapport aux déformations aux grandes échelles est de l'ordre de un n'est confirmé par aucune mesure. Or si ce rapport est inférieur à 10^{-2} , cela suffit à donner une limite supérieure pour l'effet de la dilatation de l'aérogel ($\alpha_p = -10^{-5} \text{ K}^{-1}$) en deçà de la résolution du premier dilatomètre. C'est donc cette hypothèse que nous allons discuter dans un premier temps. Nous présentons ensuite deux expériences qui dépendent a priori de cette grandeur - i) des mesures de dilatation thermique pour les gels secs (i.e. sans hélium à la surface) - ii) des mesures de dilatation thermique causée par l'adsorption d'un film d'hélium d'épaisseur inférieure à la monocouche. Le résultat de cette dernière expérience nous permet alors de chiffrer ce rapport.

I. Discussion sur les propriétés élastiques des aérogels

A. Le facteur géométrique de déformation

Pour visualiser la signification du rapport $\epsilon_{\text{micro}}/\epsilon_{\text{macro}}$, deux exemples très simples peuvent être considérés :

- pour une assemblée de sphères creuses - Fig. 1 - soumises à une déformation macroscopique $\delta V/V$ se contractant de manière isotrope, si v est le volume d'une sphère microscopique :

$$\frac{\delta v}{v} = \frac{\delta V}{V}$$

d'où

$$\frac{\epsilon_{\text{micro}}}{\epsilon_{\text{macro}}} = 1$$

Dans la limite opposée d'un ressort - Fig. 2 -, on s'attend à ce que $\epsilon_{\text{micro}}/\epsilon_{\text{macro}}$ puisse prendre des valeurs très inférieures à l'unité. En effet, une très faible énergie élastique est mise en jeu lors d'une compression du ressort, qui fait intervenir le module de compressibilité macroscopique. En revanche, les déformations à l'échelle microscopique font intervenir le module élastique du solide, et sont proportionnellement bien inférieures d'où

$$\frac{\epsilon_{\text{micro}}}{\epsilon_{\text{macro}}} \Rightarrow 0$$

Dans une structure comme les aérogels, une détermination a priori de ce facteur est rendue difficile, puisqu'elle fait intervenir l'élasticité de milieux non homogènes.

B. Élasticité d'une structure fractale

L'élasticité des aérogels est étudiée au niveau macroscopique par les mesures de module élastique^[Xhonneux 1989], qui peut s'extrapoler à celui de la silice lorsque les densités deviennent de plus en plus grandes :

$$E \propto \left(\frac{\rho}{\rho_{\text{SiO}_2}} \right)^{4,18}$$

Cette propriété tend à montrer la présence d'une structure sous-jacente de silice dans les gels qui apparaît parce que la longueur de corrélation fractale est très petite. La loi de puissance trouvée pour la dépendance en densité est expliquée par un processus de percolation pour l'élaboration des aérogels. Si on considère la gélification comme la création de plus en plus de liens entre des particules élémentaires, on obtient à partir du seuil de percolation un réseau dont la densité augmente en même temps que sa rigidité, ce qui est le cas pour les aérogels. Cependant, les modèles microscopiques les plus simples qui tentent d'expliquer les propriétés élastiques des gels s'avèrent inefficaces pour rendre compte en particulier du changement des propriétés élastiques en fonction de l'échelle de longueur considérée ; des particules de silice au gel fractale. Citons par exemple les modèles^[Gronauer 1985] basés sur la présence de particules de silice massives reliées entre elles par des ponts plus fins ou encore faisant intervenir^[de Goer 1989] la flexion de barres avec différentes longueurs et diamètres suivant le niveau hiérarchique. Il s'avère ainsi difficile de connaître l'élasticité à une échelle donnée.

On peut cependant supposer que les ingrédients d'un modèle microscopique font intervenir à la fois des problèmes de flexion et d'étirement de la structure. Cette supposition se fonde sur des mesures de spectroscopie Raman^[vacher 1990] qui montrent qu'à l'intérieur du domaine fractale, il existe un cross-over entre ces différents modes, les modes de flexion dominant aux grandes échelles. Des résultats existent pour ces problèmes sur des amas de percolation^[Kantor 1984] ou des structures fractales^[Sheng 1985], mais ne nous permettent pas de déterminer le coefficient $\epsilon_{\text{micro}}/\epsilon_{\text{macro}}$.

C. Vers une détermination expérimentale

À défaut de savoir modéliser ce rapport de déformations, il est possible de le mesurer à travers des expériences indépendantes de la superfluidité. Naïvement, on s'attend à ce qu'il intervienne dès lors qu'on regarde les conséquences à l'échelle macroscopique d'un effet microscopique qui affecte la longueur de gel. C'est ce que nous allons vérifier en nous intéressant à la dilatation thermique des aérogels secs.

II. Dilatation thermique des aérogels secs

A. Généralités

La physique de la *dilatation thermique des solides* se trouve dans le terme anharmonique cubique du potentiel d'interaction entre atomes, qui se rajoute au terme harmonique du spectre des phonons du réseau. Lorsque la température augmente, les déplacements des atomes dans le puits de potentiel augmentent, ainsi que la position moyenne entre atomes. Pour connaître la dilatation qui en résulte dans une direction donnée du solide, il faut alors sommer sur tous les modes de vibration pour avoir la contribution totale à la dilatation. Cela signifie que la dilatation thermique est proportionnelle à la densité d'états de phonons, et au nombre total d'atomes à travers la température de Debye $k_B\theta_D = \hbar\omega_D$:

$$\int_0^{\omega_D} \frac{\omega^2}{c^3} d\omega = \frac{N_{at}}{V} 8\pi^3$$

où c est la vitesse du son dans le solide de volume V . Dans le cas des aérogels de silice, leur dilatation thermique n'a jamais été mesurée, ce qui n'est pas le cas de leur chaleur spécifique ou de leur conductivité thermique à très basse température qui ont suscité récemment un large intérêt^[Bernasconi 1992].

B. Mesures.

Les mesures de dilatation thermique des différents aérogels fournis par le Laboratoire de Science des Matériaux Vitreux de Montpellier sont effectuées entre la température de l'hélium liquide et celle de l'azote liquide. Avant d'effectuer les rampes en température, un bon vide secondaire ($P < 10^{-6}$ torr) est réalisé à 300 K afin de limiter les effets dus à l'adsorption de molécules étrangères^[De Goer 1989]. La température absolue de l'échantillon est déterminée à environ 1 % par la mesure par un pont 4 fils de type BarrasTM d'une résistance de platine au-dessus de 20 K et d'une résistance de Germanium au-dessous de 20 K. Les changements relatifs de longueur, mesurés par rapport à la longueur à 4,2 K et corrigés de la contribution du cuivre sont représentés sur la Fig. 3 pour les différents échantillons dont les densités varient de 0,36 à 0,08 gcm⁻³. A titre de comparaison, les dilatations du cuivre et de la silice amorphe sont également représentées.

Lors de la descente puis de la remontée en température qui sont effectuées à une vitesse d'environ 10 K par heure, une *hystérésis* des dilatations est observée, causée par des temps de thermalisation grands des gels (leur conductivité thermique est l'une des plus

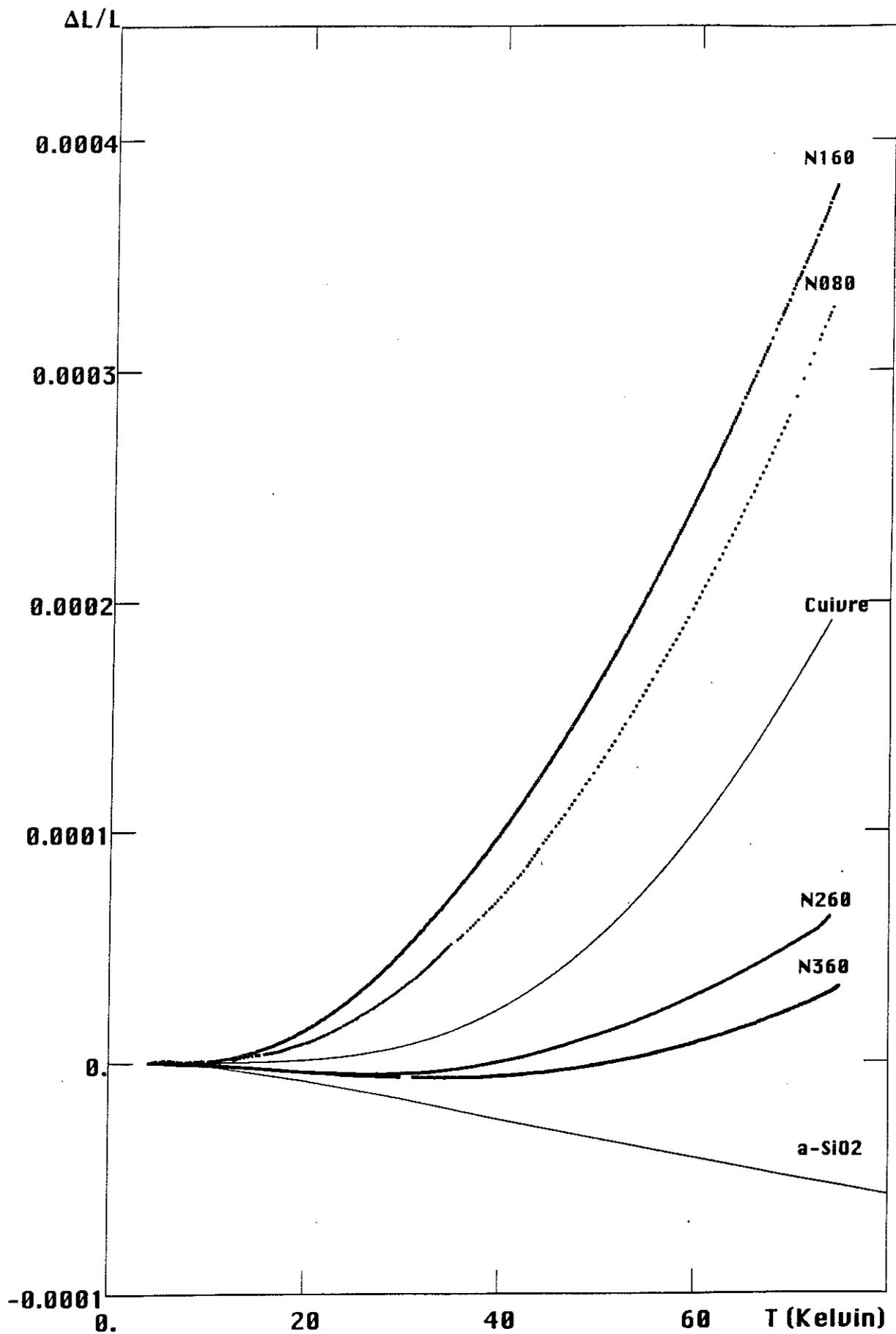


Fig. 3. Dilatations thermiques d'aérogels de différentes densités mesurées par rapport à la longueur à 4,2 Kelvin en fonction de la température. A titre de comparaison, on a aussi fait figurer les dilatations du cuivre et de la silice amorphe (non mesurées).

faibles connues pour un solide, en l'absence de gaz d'échange). Pour corriger cet effet, et obtenir une courbe unique, nous avons introduit une constante de temps de diffusion thermique, qui permet d'après les courbes à la descente et à la montée en température de connaître la courbe d'équilibre. Cette correction est présentée en annexe, et comme vérification, on a mesuré que deux rampes aller-retour effectuées à des vitesses différentes donnaient la même courbe après correction, ce qui valide cette hypothèse. Ce sont ces courbes corrigées qui sont représentées et l'on remarque qualitativement que la dilatation thermique des gels est d'autant plus grande qu'ils sont peu denses. De plus, quand leur densité augmente, le coefficient de dilatation thermique devient négatif à l'instar de la silice amorphe, ce qui est un comportement très particulier, que nous interpréterons dans la partie suivante. Le caractère non systématique pour le gel de densité $0,08 \text{ gcm}^{-3}$ s'explique par le procédé de préparation différent.

C. Interprétation

A suffisamment haute température, les modes de vibrations qui dominant correspondent à de courtes longueurs d'onde. Dans le cas des aérogels de silice, il suffit que la température soit au-dessus de la température de cross-over avec le régime des fractons, pour que les excitations soient dominées par les *modes de vibration des particules de silice*^[Vacher 1988], c'est-à-dire les "billes" de silice élémentaires qui ont précédé la gélification. Cette température dépend évidemment de la taille des particules, mais est typiquement de l'ordre de 5 Kelvin^[Bernasconi 1992]. Dans la gamme de mesure entre 4 et 80 Kelvin, on peut donc essayer de relier les mesures de dilatation thermique avec une densité d'état de ces excitations. Dans le modèle de Debye, on écrit que l'énergie libre du gel contient un terme d'énergie élastique, ainsi qu'un terme pour les phonons :

$$F = \frac{EV}{2} \left(\frac{\delta V}{V} \right)^2 + N_V k_B \Theta(\rho) f_V \left(\frac{T}{\Theta(\rho)} \right)$$

où E est le module élastique du gel, V son volume, N_V le nombre d'atomes en volume dans la particule et f_V une fonction qui compte le nombre de phonons à la température relative $T/\Theta(\rho)$. De plus, on fait l'hypothèse que toute la dépendance avec la densité du gel ρ de la contribution des phonons peut s'écrire sous la forme d'une température de Debye $\Theta(\rho)$, qui ne rejoint celle de la silice massive qu'aux plus fortes densités. En minimisant l'énergie libre par rapport au volume, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\delta V}{V} &= - \frac{1}{E} \frac{V d\Theta}{\Theta dV} \left\{ \frac{F_V - T \frac{\partial F_V}{\partial T}}{V} \right\} \\ &= \frac{U_V \Gamma_V}{VE} \end{aligned}$$

où U_v est l'énergie totale des phonons et Γ_v un paramètre de Grüneisen qui dépend généralement faiblement de la température :

$$\Gamma_v = - \frac{V d\Theta}{\Theta dV}$$

On montre ainsi que la dilatation thermique suit la loi de Debye en T^4 pour $T \ll \Theta$. Or ce genre de dépendance est incompatible avec nos résultats et les barres d'erreur que nous avons et contradictoire avec les changements du signe de la dilatation avec la densité des gels, pour des structures atomiques similaires. Ce désaccord est lié au fait que pour les phonons qui se propagent dans les particules de silice, de dimension microscopique, le nombre d'atomes en surface peut être comparable au nombre d'atomes dans les particules. Il faut donc sommer^[Baltes 1973] sur tous ces modes de vibrations pour obtenir la contribution totale à la dilatation thermique. Un raisonnement similaire à celui des modes de volume donne alors une densité d'état pour un mode de surface d'énergie v en $g(v) \propto v$ qui s'ajoute à celle en v^2 .

La contribution à l'énergie libre de ces modes est alors :

$$F_s = S \left(\frac{k_B \Theta(\rho)}{hc} \right)^2 k_B \Theta(\rho) f_s \left(\frac{T}{\Theta(\rho)} \right)$$

où c est la vitesse du son dans les particules (≈ 2 fois moindre que dans la silice amorphe^[Pelous 1990] en raison d'une certaine porosité), S la surface des particules et f_s une fonction de T/Θ .

$$\begin{aligned} &= N \left(\frac{S}{V} \right) hc k_B \Theta(\rho) f_s \left(\frac{T}{\Theta(\rho)} \right) \\ &= N \frac{1}{ak_{\max}} k_B \Theta(\rho) f_s \left(\frac{T}{\Theta(\rho)} \right) \end{aligned}$$

avec k_{\max} le vecteur d'onde de coupure dû à la taille finie des particules, et la longueur a la taille d'une particule.

D. Conséquences sur la dilatation microscopique

Si l'on dérive le terme F_s par rapport au volume V du gel, on obtient un terme d'énergie libre par unité de volume, et un terme supplémentaire entropique $-TS_s$ dû à la dérivée fonctionnelle par rapport à la température de Debye. En introduisant la relation thermodynamique $U_s = F_s + TS_s$, on obtient :

$$\frac{\partial F_s}{\partial V} = -\Gamma_s \frac{U_s}{V} + 2\Gamma_s \frac{F_s}{V} + \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \frac{F_s}{V}$$

où U_s est l'énergie totale des "ripples" ou ondes à la surface S et où le terme $\partial S/S\partial \epsilon$ donne le rapport entre les variations relatives de surface aux petites échelles (c'est à dire de la surface des particules) et de la variation de volume macroscopique du gel, soit :

$$\frac{\partial S}{S\partial \epsilon} = \frac{2}{3} \frac{\epsilon_{\text{micro}}}{\epsilon_{\text{macro}}}$$

En reportant ceci dans la minimisation par rapport au volume de l'énergie libre totale du gel, on obtient :

$$\boxed{\frac{\delta V}{V} = -\frac{1}{EV} \left(-\Gamma_v U_v + \Gamma_s U_s + 2\Gamma_s F_s + \frac{2}{3} \frac{\epsilon_{\text{micro}}}{\epsilon_{\text{macro}}} F_s \right)}$$

L'expression explicite pour les fonctions U_v , U_s et F_s est donnée ci-après :

$$\begin{aligned} U_v &= 9N_v k_B \Theta(\rho) \left(\frac{T}{\Theta(\rho)} \right)^4 \int_0^{\Theta/T} \frac{z^3}{e^z - 1} dz \\ &= 3 \frac{N_v k_B}{\Theta(\rho)^3} 3T^4 \int_0^{\Theta/T} \frac{z^3}{e^z - 1} dz = 3 \frac{N_v k_B}{\Theta(\rho)^3} f_1 \end{aligned}$$

où f_1 est la fonction utilisée pour la courbe de dilatation. De même, on montre que pour le terme de surface

$$\begin{aligned} U_s &= 3 \times 9^{1/3} \frac{N_s}{a} k_B \Theta(\rho) \left(\frac{T}{\Theta(\rho)} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{z^3}{e^z - 1} dz \\ U_s &= 3 \frac{N_s k_B}{a \Theta(\rho)^2} 9^{1/3} T^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{z^3}{e^z - 1} dz = 3 \frac{N_s k_B}{a \Theta(\rho)^2} f_2 \end{aligned}$$

et enfin pour le terme d'énergie libre :

$$\begin{aligned} F_s &= 3 \times 9^{1/3} \frac{N_s}{a} k_B \Theta(\rho) \left(\frac{T}{\Theta(\rho)} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} z \ln \left(\frac{e^z}{e^z - 1} \right) dz \\ &= 3 \frac{N_s k_B}{a \Theta(\rho)^2} 9^{1/3} T^3 \int_0^{\Theta/T} z \ln \left(\frac{e^z}{e^z - 1} \right) dz = 3 \frac{N_s k_B}{a \Theta(\rho)^2} f_3 \end{aligned}$$

Dans la distribution en énergie, la température de Debye dans la borne supérieure de l'intégrale $T/\Theta(\rho)$ est laissée libre et est supposée la même pour les contributions de surface et de volume.

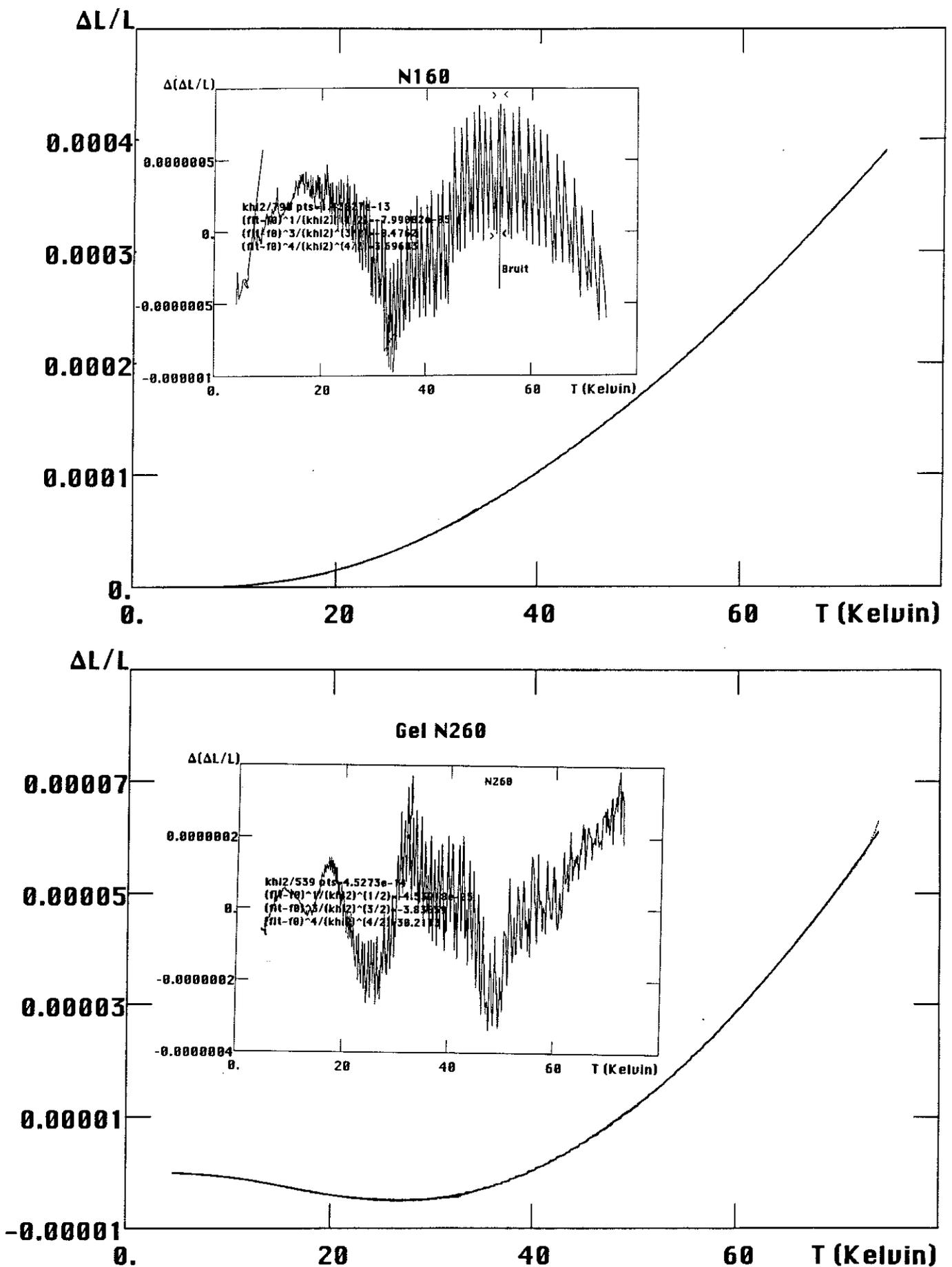


Fig. 4. Dilatation thermique d'aérogels de silice pour deux densités différentes $0,16$ et $0,26 \text{ gcm}^{-3}$ et comparaison avec notre modèle (courbes continues). Les écarts systématiques sont généralement inférieurs à l'épaisseur du trait à cette échelle. En encart figurent les déviations du modèle par rapport aux mesures qui sont de l'ordre du bruit expérimental.

Sur la Fig. 4 est représenté le résultat du modèle pour deux gels de densités différentes, que l'on peut comparer avec une loi classique en T^4 . Pour le gel de densité $\rho = 0,16 \text{ gcm}^{-3}$ on trouve ainsi une température de Debye de 72 K. Cette température pour de gels de différentes densités est bien déterminée à l'opposé des coefficients de Grüneisen des fonctions du modèle. En effet, les contributions de surface et de volume dans la dilatation sont de signes différents, ce qui se traduit par des barres d'erreurs importantes sur ces coefficients (Grüneisen, taille des particules, ...). Cependant, on notera qu'un tel modèle est capable de rendre compte du comportement très inhabituel de la silice amorphe avec une dilatation négative puis positive quand la température augmente, et il semble que la silice est une extrapolation à grande densité du cas des aérogels.

La borne inférieure de l'intégrale doit a priori être coupée à une température minimum pour rendre compte de la taille finie des particules, mais la correction apportée est négligeable par rapport à la valeur nulle. De plus, des déviations du modèle à basse température devraient être significatives en indiquant le cross-over entre les modes de particules avec les modes de plus grande longueur d'onde. La dilatation thermique devenant cependant faible à cette température, aucune conclusion ne peut être tirée à cette échelle de résolution.

Il s'avère que l'interprétation de ces résultats est donc essentiellement une détermination de la température de Debye et plus généralement des modes de vibration en fonction de la densité des aérogels. Le fait que la somme de ces contributions de surface et de volume pour des gels denses se rapproche de la silice amorphe montre que les excitations dans la silice sont semblables aux excitations dans les gels. Comme cela a déjà été remarqué par d'autres mesures, en ce qui concerne la densité d'état, et la dimension spectrale pour la région des fractons, la silice amorphe est proche des aérogels. Cela ne signifie pas qu'une géométrie fractale se retrouve dans la silice.

Pour revenir au problème de la détermination d'une valeur pour le facteur géométrique $\epsilon_{\text{micro}}/\epsilon_{\text{macro}}$, nous concluons que ces mesures de dilatation d'aérogels vides y sont proportionnelles, mais qu'une détermination précise est rendue délicate. Ceci n'est pas le cas lorsqu'on regarde la dilatation causée par l'adsorption de gaz à la surface d'un gel comme dans ce qui suit.

III. Étude systématique de l'effet d'adsorption

A. Présentation

De nombreux auteurs ont remarqué que les propriétés thermodynamiques^[de Goer 1989] ou acoustiques des aérogels à basse température dépendent de la présence de gaz dans la cellule expérimentale. La possibilité d'*adsorber* des molécules étrangères (essentiellement d'azote et de gaz rares) est d'ailleurs utilisée pour déterminer les surfaces spécifiques des gels. Il n'existe pas (à notre connaissance) d'expérience sur les aérogels cherchant à regarder quantitativement l'effet de l'adsorption sur le gel. Il faut pour cela connaître précisément l'énergie des sites d'adsorption à la surface du substrat. Or la silice amorphe est connue pour présenter une surface particulièrement rugueuse et hétérogène à l'échelle atomique.

Dans les premières mesures que nous avons effectuées sur la dilatation thermique des aérogels, nous avons rapidement remarqué que cette dilatation dépendait beaucoup de la présence d'hélium comme gaz d'échange dans la cellule, qui se traduit par une dilatation supplémentaire de l'échantillon quand la température diminue. Nous avons par la suite associé cet effet à l'adsorption de gaz à la surface de l'aérogel. Cet effet avait déjà été remarqué par divers auteurs^[Meehan 1927] sur des verres poreux ou du charbon lors de l'adsorption de molécules polaires ou non polaires^[Yates 1954]. Les mesures qui sont présentées dans la deuxième partie correspondent à des quantités de gaz adsorbées inférieures en moyenne à la monocouche. Au-delà, les phénomènes de contraction causés par la tension capillaire à saturation ont été observés, mais non étudiés^[Bangham 1938]. Nous nous intéressons ensuite à l'origine physique de l'effet de l'adsorption sur le gel, qui est de *diminuer la tension de surface* et donc de faire se dilater le gel dans le cas de l'adsorption de molécules non polaires. Les modèles développés jusqu'à présent pour relier quantitativement les déformations élastiques à la quantité de gaz adsorbée ne s'appliquent qu'à une géométrie très simple^{[Folman 1957][Sereda 1967]}. Nous développons dans le cas des aérogels un modèle tenant compte de l'hétérogénéité de la surface et dérivons une relation entre déformation et adsorption qui fait intervenir le rapport des déformations microscopiques aux déformations macroscopiques. Nous montrons ainsi dans la troisième section que ce rapport $\epsilon_{\text{micro}}/\epsilon_{\text{macro}}$ peut-être inférieur à 1 %.

B. Les mesures

Pour mesurer la corrélation entre adsorption et dilatation, le dilatomètre est enfermé dans un calorimètre en cuivre de faible volume ($V_c = 33,14 \text{ cm}^3$), et relié à l'extérieur par deux

capillaires de cupronickel fins ($\varnothing_{\text{interne}} = 1,5 \text{ mm}$) à une réserve de gaz ($V_b = 577 \text{ cm}^3$). Un des deux capillaires sert à injecter des quantités connues de gaz depuis la température ambiante vers le calorimètre, et l'autre capillaire sert à mesurer la pression d'équilibre du gaz à l'aide d'un baratron de type MKS™ également à température ambiante. En raison de la très grande surface spécifique des aérogels (quelques 500 m^2 par gramme de gel soit environ 20 m^2 de surface pour un échantillon de $0,5 \times 0,5 \times 1 \text{ cm}^3$) la contribution à l'adsorption des surfaces de cuivre est négligée. Le système est optimisé pour limiter les volumes morts qui ont été étalonnés à température ambiante. Le protocole expérimental d'une expérience typique est le suivant : la réserve de gaz est remplie avec 100 torrs de pression de ^4He à température ambiante ($T_w = 295 \text{ K}$). L'échantillon est pompé pendant 48 heures dans un bon vide secondaire ($P < 10^{-6} \text{ torr}$) puis refroidi ($T_c = 35 \text{ K}$). Des rampes régulières $35 \text{ K} \Leftrightarrow 4,2 \text{ K}$ sont alors effectuées en introduisant successivement différents nombres de volumes étalonnés ($V_e = 4,08 \text{ cm}^3$) pris sur la réserve de gaz. La durée totale d'une rampe aller - retour pour une quantité donnée de gaz est d'environ 24 heures. Le nombre de volumes introduits (entre 0 et 64) correspond environ à une monocouche et dépend de l'échantillon. En même temps que les mesures de température et de capacité (= de dilatation) sont effectuées, la pression est mesurée par le baratron de volume mort $V_m = 48,5 \text{ cm}^3$ avec une résolution relative pour les mesures les plus précises de 0,1 % ou $2 \cdot 10^{-2} \text{ torr}$. L'intérêt de ce processus est le suivant :

- * les volumes morts à chaud sont faibles (le volume du baratron + le volume des capillaires vers le cryostat soit $48,5 + 34,3 \text{ cm}^3$) ce qui limite les erreurs sur la détermination du nombre de molécules non adsorbées, puisqu'au plus 3 % des atomes se retrouvent dans ces volumes
- * les gradients thermiques entre la partie chaude et la partie froide sont limités aux capillaires de cupronickel et correspondent à de faibles volumes (10 cm^3)
- * l'adsorption se fait uniformément en abaissant la température.

Ce dernier point est en effet essentiel : en introduisant le gaz à 35 Kelvin où l'énergie thermique de l'hélium est grande, très peu d'atomes sont adsorbés. En refroidissant lentement, les atomes peuvent diffuser dans le poreux et s'adsorber uniformément à sa surface de telle sorte que les expériences sont reproductibles et se recouvrent à une hystérésis thermique près entre la descente et la montée. Cette manière de procéder est très différente des expériences d'isothermes d'adsorption où à T fixée des quantités de gaz sont progressivement introduites, et qui conduisent à des mesures largement non reproductibles. En effet, à basse température, les molécules de gaz en excès vont aller en priorité s'adsorber sur les sites les plus extérieurs au gel qui correspondent à des minimums locaux d'énergie et vont diffuser très lentement jusqu'à trouver un minimum absolu. Ce processus activé par la température donne des constantes de temps très grandes pour l'hélium vers 4 Kelvin qui rend cette procédure rédhitoire.

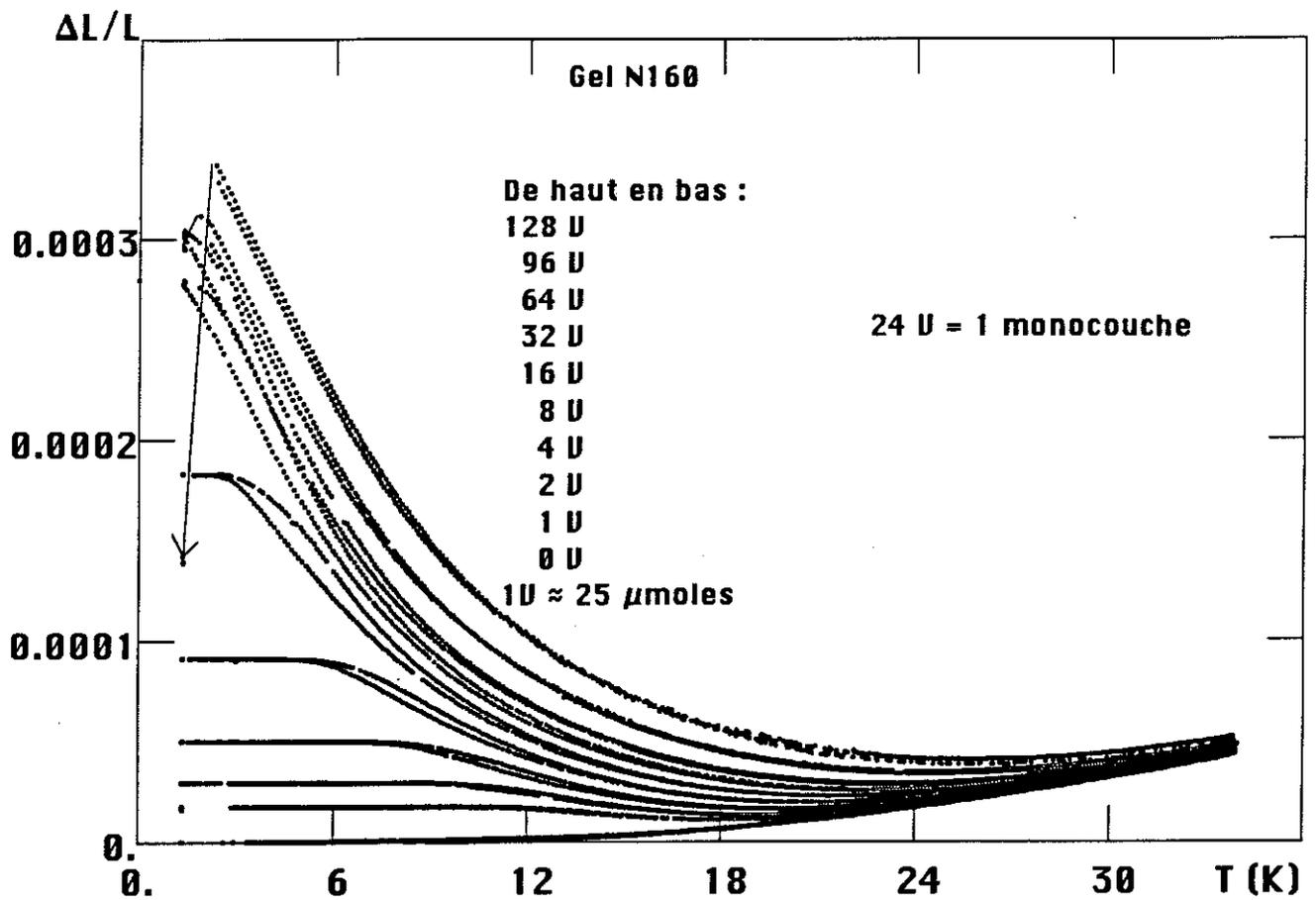


Fig. 5. Dilatation linéaire $\Delta L/L$ de l'aérogel $d = 0,16 \text{ gcm}^{-3}$ en fonction de la température. De bas en haut le nombre de moles de gaz dans la cellule entre deux courbes successives est environ doublé. Les hystérésis observées correspondent aux descentes puis remontées continues en température. Les flèches indiquent les effets brusques de contraction dûs à la condensation capillaire dans le gel à basse température.

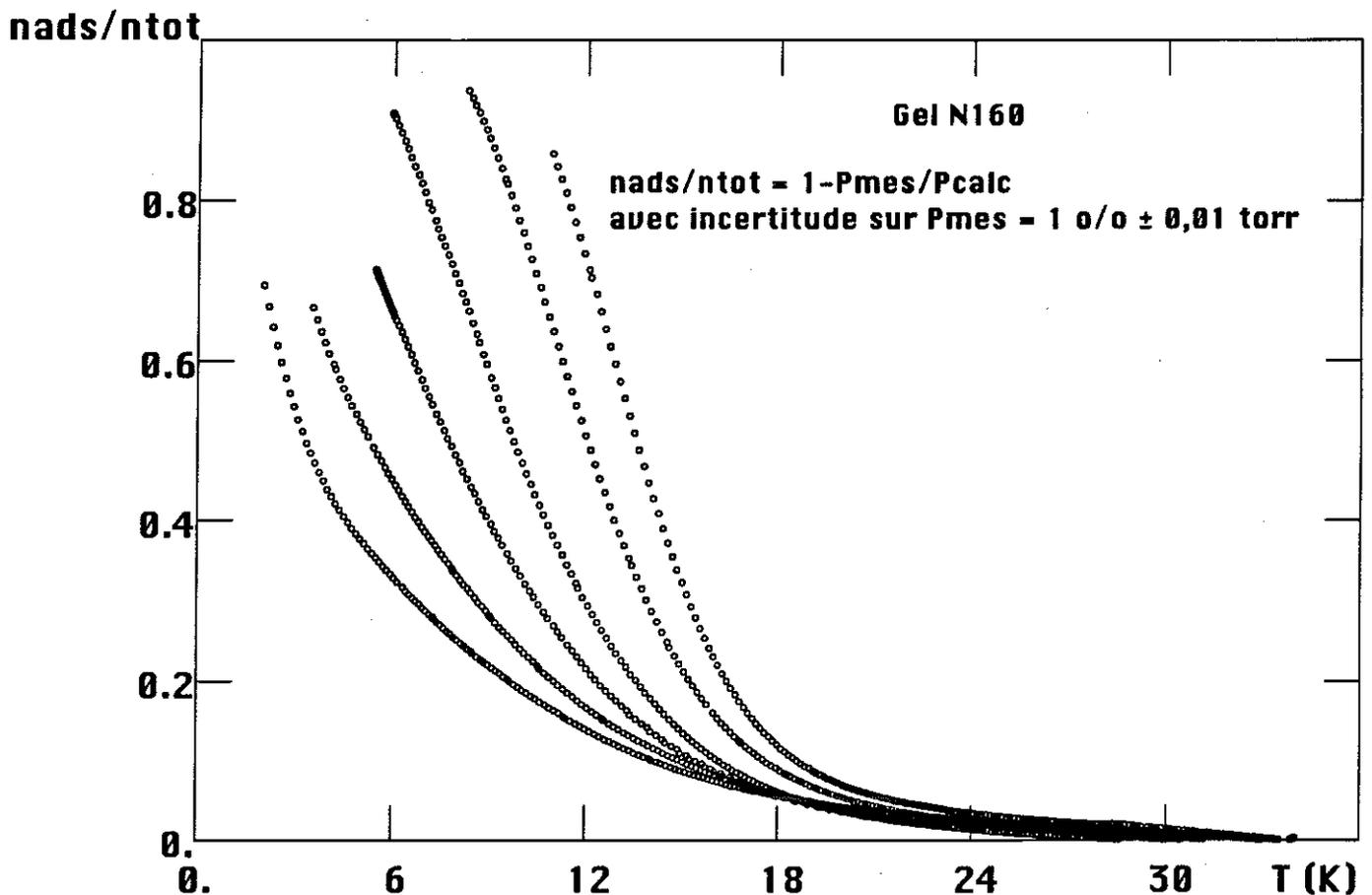


Fig. 6. Fraction du nombre de moles d'hélium adsorbées $n_{adsorbé}/n_{total}$ en fonction de la température pour le gel de densité $d = 0,16 \text{ gcm}^{-3}$. De droite à gauche, les quantités de gaz introduites dans la cellule sont doublées.

Des mesures préliminaires ont également montré la nécessité de tenir compte des corrections liées aux *effets thermomoléculaires* pour les pressions chaudes p_w mesurées. En effet, en raison de la petitesse des capillaires de cupronickel par rapport au libre parcours moyen des atomes, des surestimations systématiques sont commises pour la mesure de pressions froides p_c faibles. Ces corrections sont donc effectuées à partir de la connaissance des températures chaudes et froides et du rayon r des capillaires ($\varnothing_{\text{effectif}} = 1,3 \text{ mm}$), d'après l'équation empirique de Weber-Schmidt [Watkins 1967] :

$$y = \frac{r p}{13,42} \left(\frac{273,15}{T} \right)^{1,147}$$

$$\log \frac{p_w}{p_c} = \frac{1}{2} \log \frac{T_w}{T_c} + 0,18131 \log \frac{y_w + 0,1878}{y_c + 0,1878}$$

$$+ 0,41284 \log \frac{y_w + 1,8311}{y_c + 1,8311} - 0,15823 \log \frac{y_w + 4,993}{y_c + 4,993}$$

où r est en μm , T en Kelvin et les pressions en μm de Hg.

Les mesures de dilatation thermique sont présentées sur la Fig. 5 pour un gel de densité $d = 0,16 \text{ gcm}^{-3}$, de volume $V = 5 \times 5 \times 8,2 \text{ mm}^3$ et de module élastique $E \approx 20 \text{ bars}$. D'une courbe à l'autre, le nombre d'atomes dans le système est environ multiplié par deux. A basse température, c'est à dire pour les taux de couverture les plus importants, on remarque essentiellement un effet de dilatation du gel, puis au-delà de la monocouche des effets importants de contraction apparaissent. Ces deux étapes correspondent respectivement à une expansion du gel liée à un abaissement des contraintes à la surface, puis à une contraction induite par les forces de tension capillaire quand l'hélium condense dans la microstructure. Les quantités d'hélium adsorbées n_{ads} en fonction de la température - Fig. 6 - sont déduites de la connaissance du nombre de moles de gaz introduites n_{tot} et des mesures de pression P_{mes} de sorte que si P_{calc} est la pression calculée :

$$\frac{n_{\text{ads}}}{n_{\text{tot}}} = 1 - \frac{P_{\text{mes}}}{P_{\text{calc}}}$$

avec comme incertitude pour les pressions mesurées 1% en relatif et $\pm 0,01 \text{ torr}$ en pression absolue. Sur les résultats qui suivront, les courbes de plus mauvaise résolution correspondent à des mesures anciennes, entachées d'incertitudes plus grandes, mais qui avec notre manière de procéder en considérant en même temps l'ensemble des mesures donnent les bonnes énergies pour l'adsorption.

De manière schématique, deux éléments entrent en compétition dans ce processus qui empêchent l'adsorption d'être totale. Soit une température T fixée :

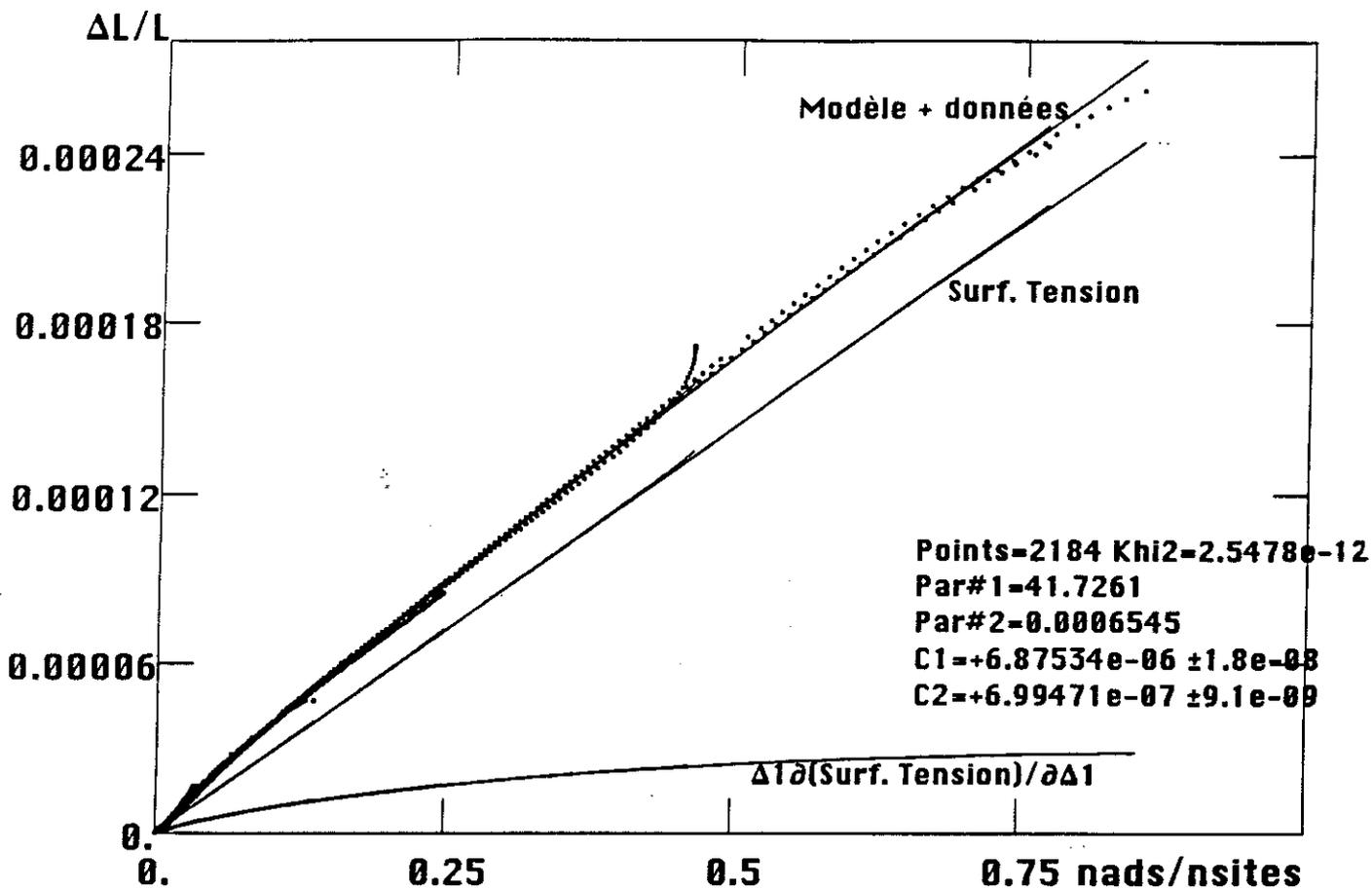


Fig. 7. Dilatation du gel $d = 0,16 \text{ gcm}^{-3}$ en fonction du nombre de moles d'hélium adsorbées. Les points correspondent à l'ensemble des mesures de dilatation pour différentes quantités de gaz introduites. Les courbes continues résultent du modèle (voir texte) pour les efforts de surface.

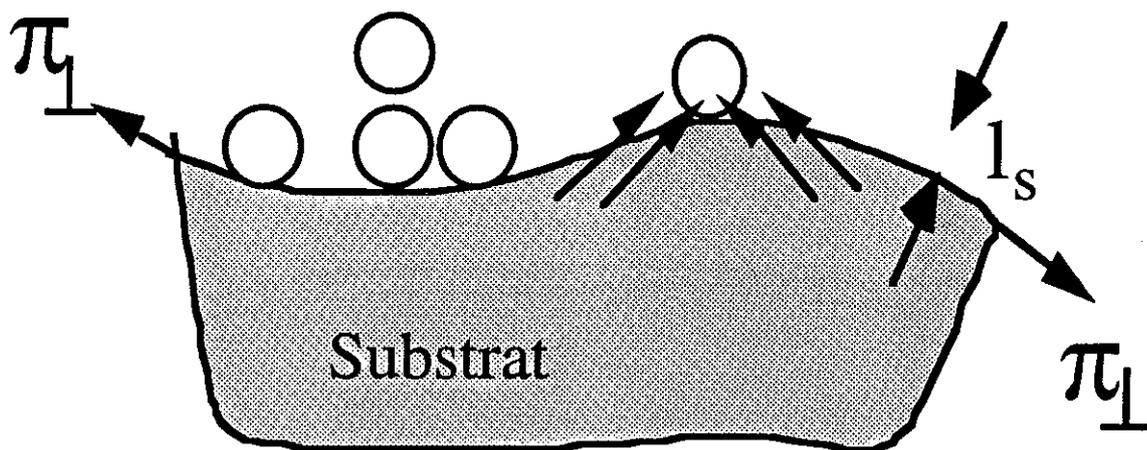


Fig. 8. Schéma de la surface envisagée.

- si la pression du gaz est faible par rapport à la pression de saturation p_0 : même pour des sites de grande énergie sur le substrat, comme le potentiel chimique du gaz est loin de celui du liquide, tous les sites ne seront pas forcément occupés
- réciproquement si p se rapproche de p_0 , la tendance à l'adsorption augmente, mais les sites disponibles qui restent sont de moindre attrait.

Si l'on trace comme sur la Fig. 7 le comportement de la dilatation en fonction du nombre de moles d'hélium adsorbées par le poreux, ramené au nombre de sites d'adsorption n_{sites} , on constate une correspondance directe, justifiant la supposition que la dilatation est due à des modifications de tension surface lors de l'adsorption. Les courbes continues correspondent au modèle présenté par la suite, qui a permis aussi de déterminer n_{sites} .

Pour rendre compte de cet effet spectaculaire dans son ordre de grandeur, il faut dans un premier temps comprendre la relation qu'il existe entre adsorption et tension de surface. Ce problème est abordé dans le paragraphe suivant. Un modèle d'adsorption pour interpréter quantitativement ces résultats est présenté par la suite.

C. Effet de l'adsorption d'hélium

Le traitement de ce problème de physisorption s'inspire du formalisme de P. Nozières^[Nozières 1989]. Considérons la surface S d'un solide isotrope au contact avec des atomes de gaz au potentiel chimique μ et appelons l_s l'épaisseur de la couche adsorbée à la surface de séparation, suivant les notations du schéma de la Fig. 8 (le détail du mécanisme menant à l'adsorption sera détaillé par la suite). La surface présente un excès d'énergie libre par unité de surface f_s et l'équilibre thermodynamique se traduit par l'égalité des potentiels chimiques dans la phase adsorbée et la phase gazeuse. Soit $\rho_s = N/S$ la densité d'atomes à la surface. L'équivalent du grand potentiel Ω/V dans l'adsorbat est la tension de surface

$$\gamma_s = \Omega_s/S = f_s - \mu\rho_s$$

En adsorbant des atomes de gaz, la tension de surface diminue ce qui se traduit par un changement des contraintes exercées dans le plan de la surface (nous allons voir cependant que tension de surface et efforts de surface ne sont pas équivalents dans ce cas). La création de déformations à la surface pourra alors engendrer des déformations élastiques pour l'ensemble du solide.

Pour formaliser cet argument introduisons le tenseur des contraintes π_{ij} et le tenseur des déformations u_{ij} qui lui est associé. Si l'on prend l'axe z comme direction de la normale à la surface, par symétrie, tous les éléments avec $i \neq j$ sont nuls ; les éléments diagonaux restant étant $\pi_{zz} = \text{cte}$ et $\pi_{xx} = \pi_{yy} = \pi_{\perp}$. En écrivant ceci, l'hypothèse est faite qu'il n'y a

pas de terme de cisaillement π_{zx} puisque la phase adsorbée est liquide. (Ceci est en fait une simplification, la première couche adsorbée qui est plutôt solide amorphe sur ce type de substrat). Les seuls termes qui subsistent dans le tenseur des déformations sont :

$$u_{xx} = u_{yy} = u_{\perp}$$

Pour relier la contrainte de surface π_{\perp} à γ_s , nous pouvons déformer la surface à nombre d'atomes adsorbés constant. Le travail à effectuer $\delta W = \pi_{\perp} \delta u_{\perp}$ s'écrit alors :

$$\frac{1}{S} \delta(Sf_s) = \delta f_s + f_s \frac{\delta S}{S} = \delta f_s + f_s \delta u_{\perp} = \delta W$$

et pour le nombre d'atomes :

$$\frac{1}{S} \delta(S\rho_s) = \rho_s \frac{\delta S}{S} + \delta\rho_s = \rho_s \delta u_{\perp} + \delta\rho_s = 0$$

la tension de surface devient alors :

$$\begin{aligned} \gamma_s &= f_s - \mu\rho_s = \pi_{\perp} - \frac{\partial f_s}{\partial u_{\perp}} + \mu \frac{\partial \rho_s}{\partial u_{\perp}} \\ &= \pi_{\perp} - \frac{\partial \gamma_s}{\partial u_{\perp}} \end{aligned}$$

dont on déduit la *relation de Shuttleworth*^[Shuttleworth 1949] :

$$\boxed{\pi_{\perp} = \gamma_s + \frac{\partial \gamma_s}{\partial u_{\perp}}}$$

Les notions d'effort de surface et de tension de surface diffèrent donc d'une quantité $\partial\gamma_s/\partial u_{\perp}$ qui représente les variations de tension de surface dues à la déformation du substrat. On peut facilement se convaincre d'après la Fig. 7 de la nécessité de ces deux termes. On verra en effet que la tension de surface est proportionnelle au nombre de molécules adsorbées, or on constate que la relation entre dilatation et adsorption n'est pas linéaire, d'où la nécessité d'un terme additionnel. Cette contribution dérivée de la première joue un rôle majeur aux faibles adsorptions, puis augmente très peu quand on se rapproche de la monocouche (n_{ads}/n_{sites} tend vers un).

Bien que nous ayons échoué à trouver une relation microscopique entre la dilatation volumique du solide et les efforts de surface, une version thermodynamique peut cependant être donnée simplement. Le grand potentiel pour le système composé de l'adsorbant (le gel) et de l'adsorbat (l'hélium) s'écrit

$$\Omega = \frac{EV}{2} \left(\frac{\delta V}{V} \right)^2 + S \gamma_s$$

où le premier terme correspond à l'énergie élastique pour déformer le volume V du solide d'une quantité $\delta V/V$, E étant le module d'Young du solide, et le second terme la tension de surface ramenée à l'ensemble du gel. En minimisant le potentiel thermodynamique par rapport au volume, la déformation à l'équilibre du solide est

$$\frac{\delta V}{V} = -\frac{1}{E} \left(\frac{S}{V} \right) \left[\gamma_s + \frac{S \partial \gamma_s}{\partial S} \right] \left(\frac{V \partial S}{S \partial V} \right)$$

soit

$$\boxed{\frac{\delta V}{V} = - \frac{1}{E} \left(\frac{\partial S}{\partial \epsilon_{\text{macro}}} \right) \frac{S}{V} \pi_{\perp}} \quad \text{où} \quad \frac{\partial S}{\partial \epsilon_{\text{macro}}} = \frac{V \partial S}{S \partial V} = \frac{2}{3} \frac{\epsilon_{\text{micro}}}{\epsilon_{\text{macro}}}$$

Ce qui intervient dans la dilatation est donc bien la contrainte de surface. On retrouve également ici le facteur géométrique $\epsilon_{\text{micro}}/\epsilon_{\text{macro}}$ de déformation du solide aux échelles microscopiques par rapport aux déformations à l'échelle macroscopique que nous voulions déterminer. On comprend alors les conditions pour lesquelles une dilatation de l'ensemble du solide sera facilement observée :

- i/ les sites d'adsorptions par unité de volume sont nombreux
- ii/ le solide est suffisamment "mou" à savoir E est faible
- iii/ le coefficient géométrique $\epsilon_{\text{micro}}/\epsilon_{\text{macro}}$ est de l'ordre de 1

Les conditions i et ii sont réalisées pour les aérogels, avec des surfaces de quelques 500 m² par gramme et des valeurs de E de quelques bars. La manière dont le troisième point est abordé ici est discutable. En effet, comme le mécanisme d'adsorption et de dilatation se produit à l'échelle microscopique, il n'y a pas de raison pour que tout le gel ne soit pas dilaté en proportion, et ainsi $\epsilon_{\text{micro}}/\epsilon_{\text{macro}}$ vaut un. Cependant dans l'équation que nous avons écrite, et qui sert de définition pour $\epsilon_{\text{micro}}/\epsilon_{\text{macro}}$, ce rapport prend en compte tout le problème de l'élasticité, et contient donc implicitement le rapport entre modules élastiques aux différentes échelles, ... L'avantage de cette notation est de ne faire intervenir qu'une quantité inconnue, à savoir $\epsilon_{\text{micro}}/\epsilon_{\text{macro}}$ pour toute la physique du gel, le module élastique macroscopique étant connu.

Le mécanisme physique de l'adsorption peut maintenant être précisé. Dans le cas de l'hélium, le potentiel d'attraction de Van der Waals entre atomes est très faible par rapport à la silice plus facilement polarisée. Cela signifie que l'hélium va aller s'adsorber à la surface du gel très facilement. La physisorption (il n'y a pas de réaction chimique à la surface du substrat) dépend alors des énergies mises en jeu sur le substrat. A titre d'exemple pour des plans de graphite, cette énergie est typiquement de 150 Kelvin en première couche, 30 Kelvin en deuxième couche puis diminue avec la distance. Dans le cas de milieux poreux avec des surfaces non homogènes, la courbure locale de la surface autorise des potentiels très divers. Un modèle microscopique doit donc tenir compte de cette distribution d'énergie. De plus, il devrait tenir compte au-delà d'une monocouche de la diminution du potentiel de la surface due aux atomes déjà adsorbés.

Les modèles les plus simples considèrent donc soit les adsorptions faibles (type Langmuir : moins d'une monocouche), soit des fortes épaisseurs, en considérant le potentiel "lissé" par les premières couches (Frenkel ...) ou les deux comme le modèle qui est développé par la suite.

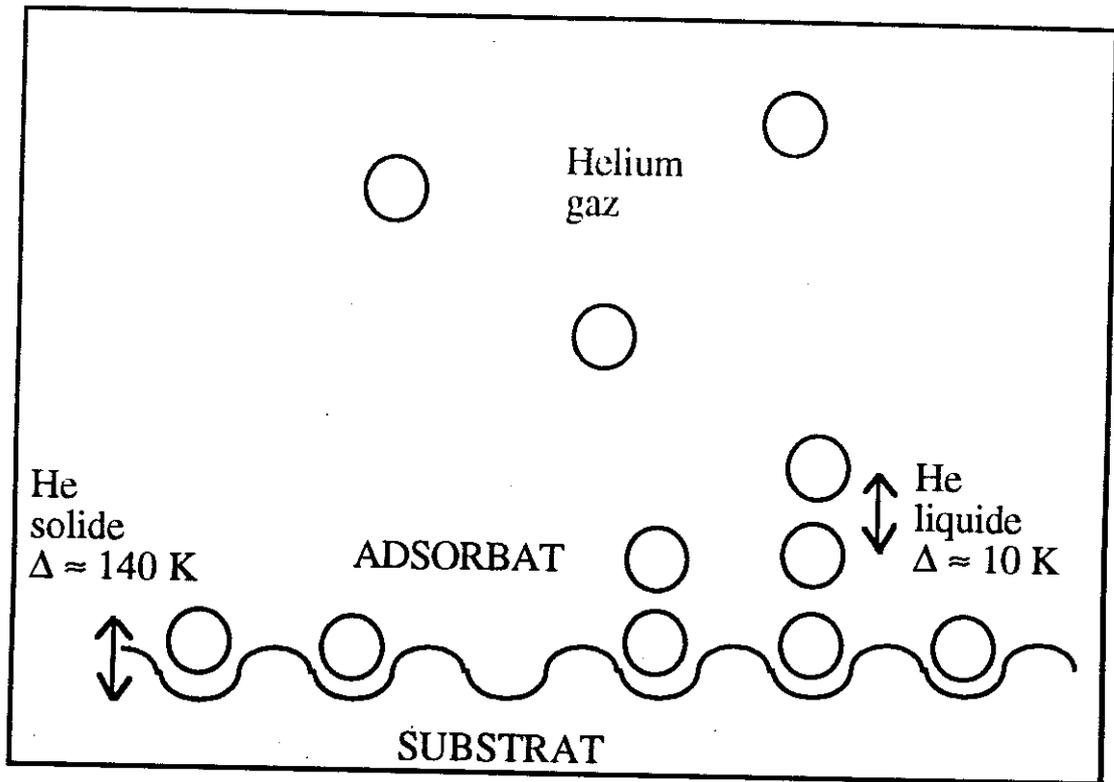


Fig. 9. Illustration du modèle B.E.T.

IV. Modèle pour déterminer la valeur du facteur géométrique

A. Nécessité d'un modèle

D'après les considérations précédentes il est possible de relier la dilatation du gel à la *tension de surface* à condition d'avoir un modèle pour l'adsorption [Young 1967]. La quantité de gaz adsorbée N_{ads} sur le substrat est déterminée par la température et le nombre et l'énergie des sites d'adsorption sur le gel. Il faut donc un modèle pour calculer le potentiel thermodynamique lié à l'adsorption, dont on extrait à la fois la tension de surface et la quantité de gaz adsorbée.

Le modèle de Brunauer-Elmmer-Teller [Brunauer 1938] est pris comme point de départ pour cette analyse. Il a l'avantage d'être simple et suffisamment général pour donner la forme des principales isothermes d'adsorption. Dans ce modèle, on caractérise le substrat par le nombre de sites qu'il offre à l'adsorption, et par l'énergie $-\Delta_1$ de chacun de ces sites pour les atomes d'hélium. Une fois qu'un site est occupé, comme l'illustre la Fig. 9, un puis plusieurs autres atomes peuvent venir se superposer au(x) premier(s) et sont considérés comme appartenant au liquide, avec une énergie de liaison égale au potentiel chimique du liquide massif $\mu_{liq} = -\Delta \approx -10$ K.

On remarque immédiatement la carence physique d'un tel modèle : la probabilité est grande d'adsorber un atome dans une nouvelle couche, alors que les précédentes ne sont pas remplies, négligeant ainsi les interactions latérales entre atomes du liquide. De plus, on ne considère qu'une seule énergie pour tous les sites du substrat. Un modèle de champ moyen de type Bragg-Williams peut-être entrepris pour palier au premier inconvénient, mais il ne s'avère pas nécessaire dans le cas de l'adsorption à la surface des gels, pour des quantités adsorbées de moins d'une couche. Le second argument est quant à lui plus limitatif, puisque la tension de surface (et donc la dilatation des gels) doit fortement dépendre du type de la distribution réelle des énergies de site du substrat. Dans le cas le plus simple (une énergie pour tous les sites), la fonction de partition pour chaque site supposé indépendant s'écrit :

$$\xi = 1 + \exp[\beta(\Delta_1 + \mu)] \left(\sum_{n=0}^{+\infty} \exp[\beta n(\Delta + \mu)] \right)$$

où n est le nombre d'atomes dans la colonne de liquide et μ le potentiel chimique des atomes d'hélium. Le grand potentiel Ω pour un site est alors donné par :

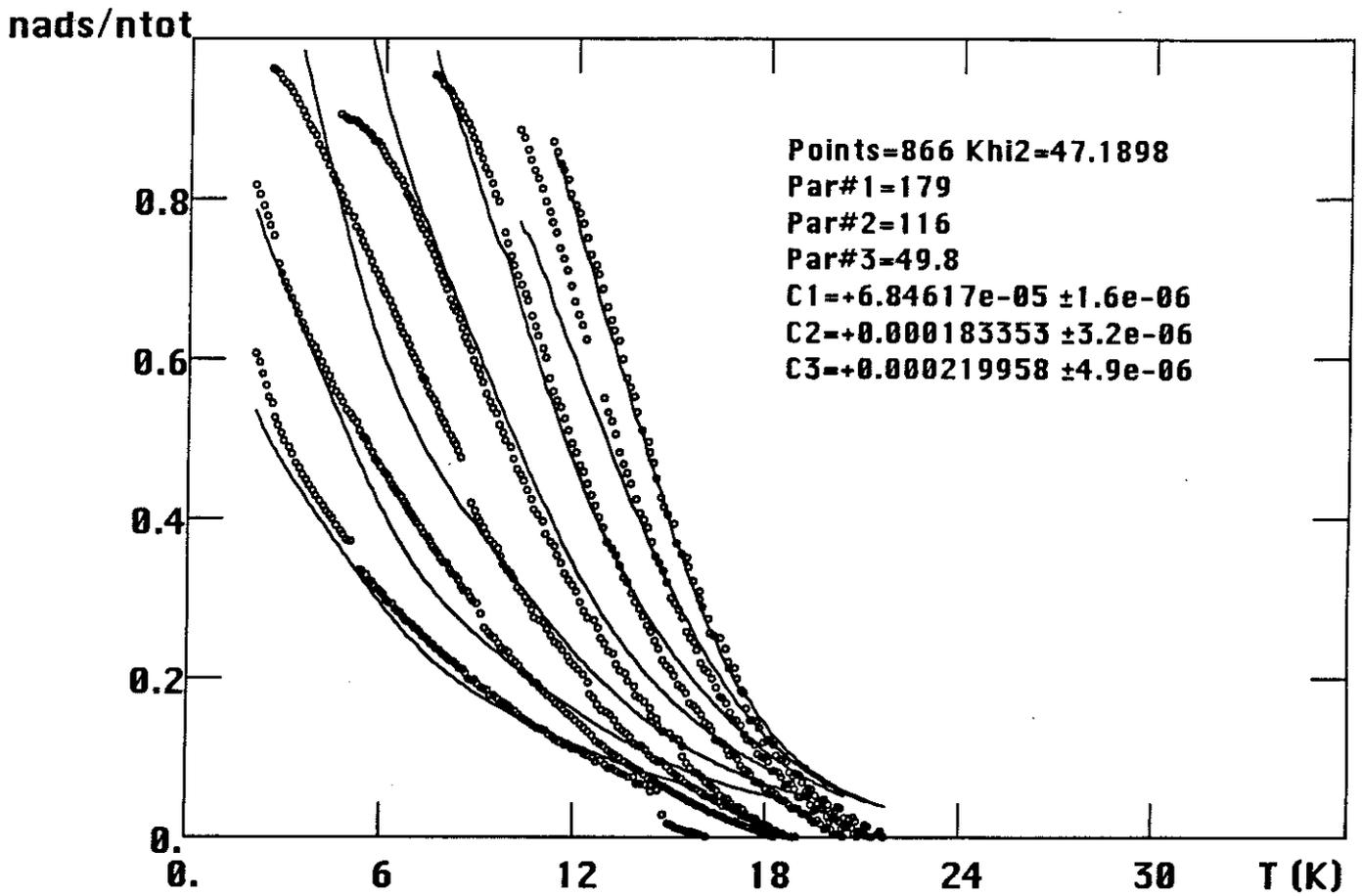


Fig. 10. Détermination du nombre de moles de sites disponibles et des énergies d'adsorption à partir des mesures de pression dans le modèle à trois bandes.

$$\frac{\Omega_{\text{site}}}{T} = -\ln \xi = -\ln \left(\frac{1 + cx}{1 - x} \right)$$

avec

$$x = \exp[\beta(\Delta + \mu)] \text{ et } c = \exp[\beta(\Delta_1 - \Delta)] - 1$$

En dérivant cette expression par rapport au potentiel chimique, on obtient le nombre moyen \bar{n} d'atomes dans la colonne :

$$\bar{n} = \frac{cx}{1 + cx} + \frac{x}{1 - x}$$

où le premier terme se rapporte à la première couche et le second au liquide. Si N_{tot} est le nombre total d'atomes dans le calorimètre, v le nombre de sites disponibles, l'équation de conservation pour les atomes d'hélium s'écrit

$$N_{\text{gaz}} = N_{\text{tot}} - N_{\text{ads}} \quad \text{avec} \quad N_{\text{ads}} = v\bar{n}$$

On peut alors écrire les gaz parfaits pour les atomes dans la cellule de volume V_c , à la pression p et à la température T :

$$pV_c = N_{\text{gaz}}k_B T$$

ainsi qu'une relation avec la pression de vapeur saturante $p_o(T)$ pour le potentiel chimique μ des atomes :

$$\mu - \mu_l = k_B T \ln \frac{p}{p_o}$$

ce qui permet d'obtenir la relation suivante :

$$\exp[\beta(\Delta + \mu)] = x = \frac{p}{p_o(T)}$$

Toutes les conditions sont alors réunies pour pouvoir déterminer de manière auto consistante en fonction de la température et du nombre de moles d'hélium dans la cellule la quantité de gaz adsorbée :

- connaissant la pression, on détermine x et donc le nombre de moles adsorbées
- connaissant le nombre de moles adsorbées, on calcule la pression de gaz restant.

Ce modèle doit donc permettre de déterminer à partir des mesures de pression les paramètres du modèle B.E.T, à savoir le nombre de sites sur l'aérogel, et également l'énergie de ces sites. On va voir que cette procédure très courante dans la détermination de surfaces spécifiques nécessite cependant dans le cas des aérogels une distribution d'énergie pour les sites, qui n'est jamais prise en compte dans les isothermes d'adsorption ! Cela signifie que deux isothermes d'adsorption réalisées à deux températures différentes donnent des surfaces différentes. Dans notre manière de

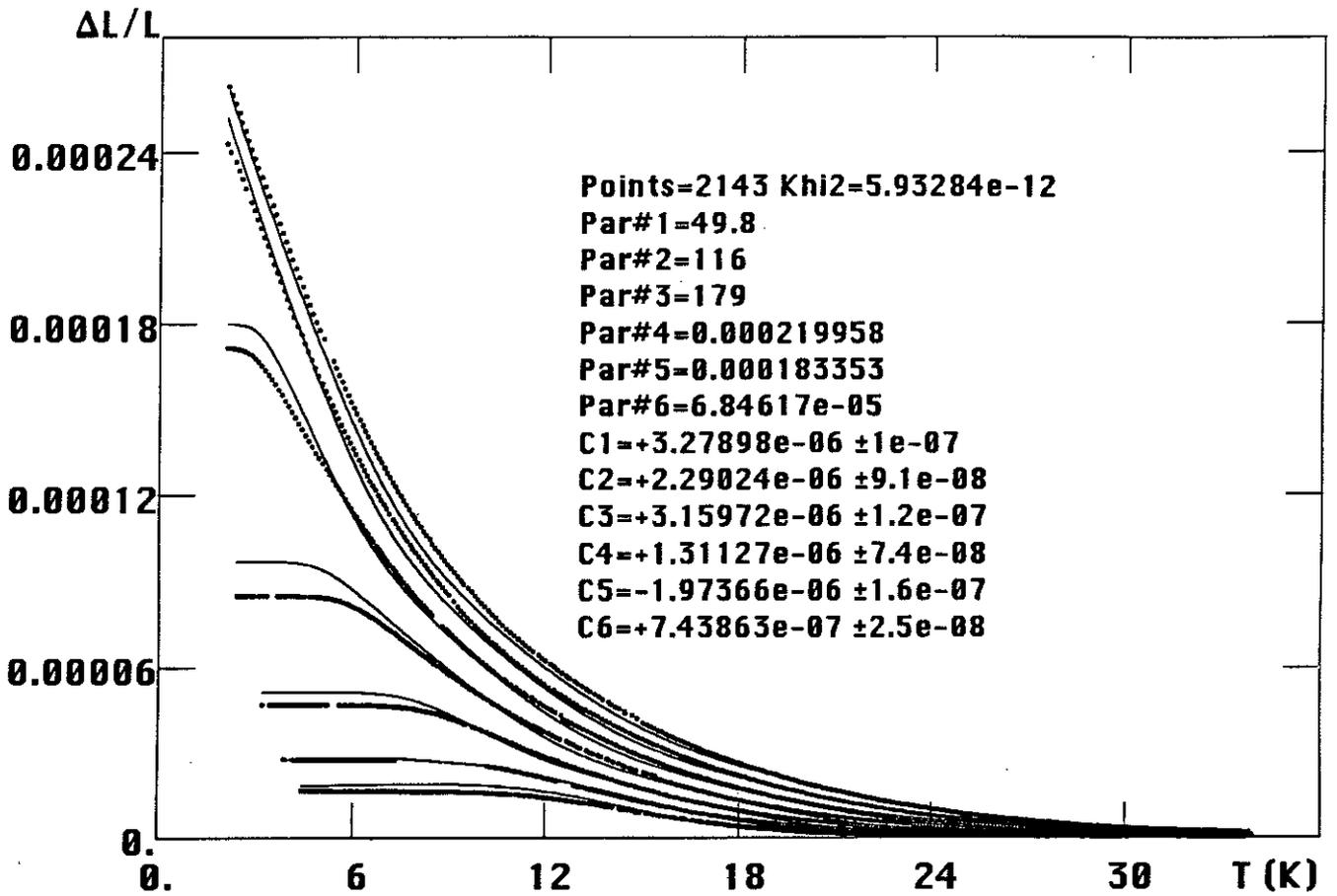


Fig. 11. Comparaison du modèle à trois bandes avec les courbes expérimentales de dilatation pour le gel de densité $d = 0,16 \text{ gcm}^{-3}$.

procéder où toutes les énergies significatives des sites d'adsorption sont balayées en température, on a accès à la distribution exacte en nombre et en énergie des sites, qui est loin d'être un pic de Dirac comme dans le modèle B.E.T le plus simple. L'autre avantage de ce modèle est de pouvoir maintenant relier les efforts de surface à la quantité de gaz adsorbée, en faisant intervenir les mêmes paramètres pour le modèle B.E.T à savoir nombre de sites et distribution d'énergie. Il sera alors possible de vérifier la consistance interne du modèle, ce qui rend la mesure simultanée des pressions et de la dilatation de l'aérogel si intéressante.

B. Calcul des efforts de surface

Dans l'expression reliant la dilatation aux efforts de surface :

$$\frac{\delta V}{V} = -\frac{1}{E} \left(\frac{S}{V} \right) \left\{ \gamma_s + \frac{S \partial \gamma_s}{\partial S} \right\} \left(\frac{V \partial S}{S \partial V} \right)$$

la tension de surface γ_s est reliée à $\Omega_{/site}$ par :

$$\gamma_s = \left(\frac{k_B}{\sigma} \right) \Omega_{/site}$$

où σ est la surface d'un site. Pour le deuxième terme du crochet :

$$\begin{aligned} \frac{S \partial \gamma_s}{\partial S} &= \left(\frac{k_B}{\sigma} \right) \left\{ \Delta_1 \frac{c x}{1 + c x} \frac{S \partial \Delta_1}{\Delta_1 \partial S} \right\} \\ &= \left(\frac{k_B}{\sigma} \right) \left\{ \Gamma_{/site} \frac{S \partial \Delta_1}{\Delta_1 \partial S} \right\} \end{aligned}$$

où l'on a posé

$$\Gamma_{/site} = \Delta_1 \frac{c x}{1 + c x}$$

La signification physique du terme $S \partial \Delta_1 / \Delta_1 \partial S$ est claire : il donne la variation de l'énergie d'un site lorsque la surface se déforme, et on verra que cette quantité est toujours proche de un.

En fait trois approches différentes ont été adoptées aux vues des premiers résultats, avec des formes différentes pour la distribution d'énergie des sites. Dans le cadre du modèle B.E.T, tous les sites ont la même énergie Δ_1 . Or il est physiquement difficile d'imaginer que les énergies des sites ne sont pas distribuées sur une surface de grande rugosité, aussi un modèle avec la possibilité de sites d'énergies différentes est présenté.

Nous avons donc considéré un modèle B.E.T étendu qui autorise une distribution en énergie de site sous la forme d'une bande qui part d'une énergie de liaison qui est celle du

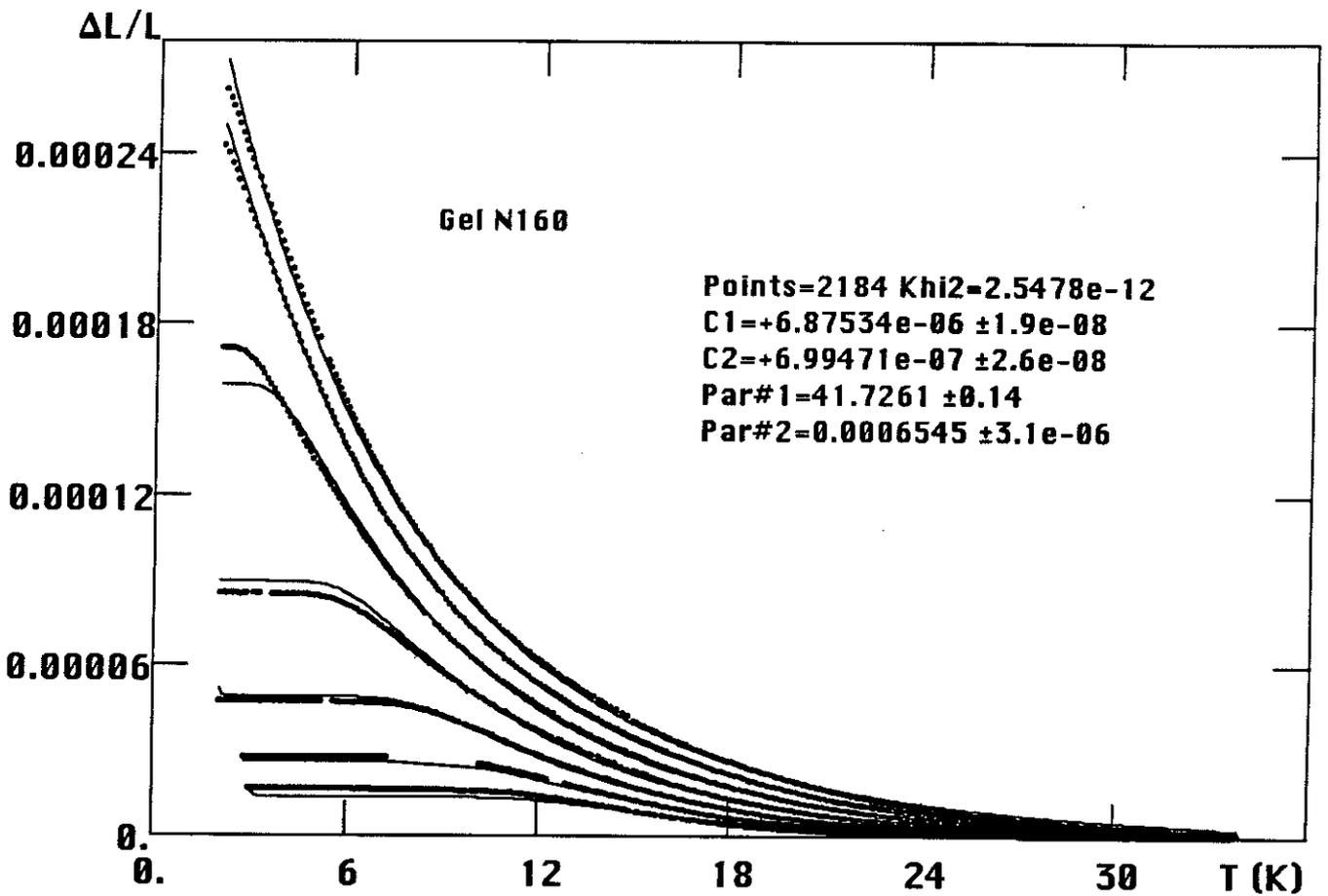


Fig. 12. Comparaison du modèle exponentiel avec les courbes expérimentales de dilatation pour le gel de densité $d = 0,16 \text{ gcm}^{-3}$.

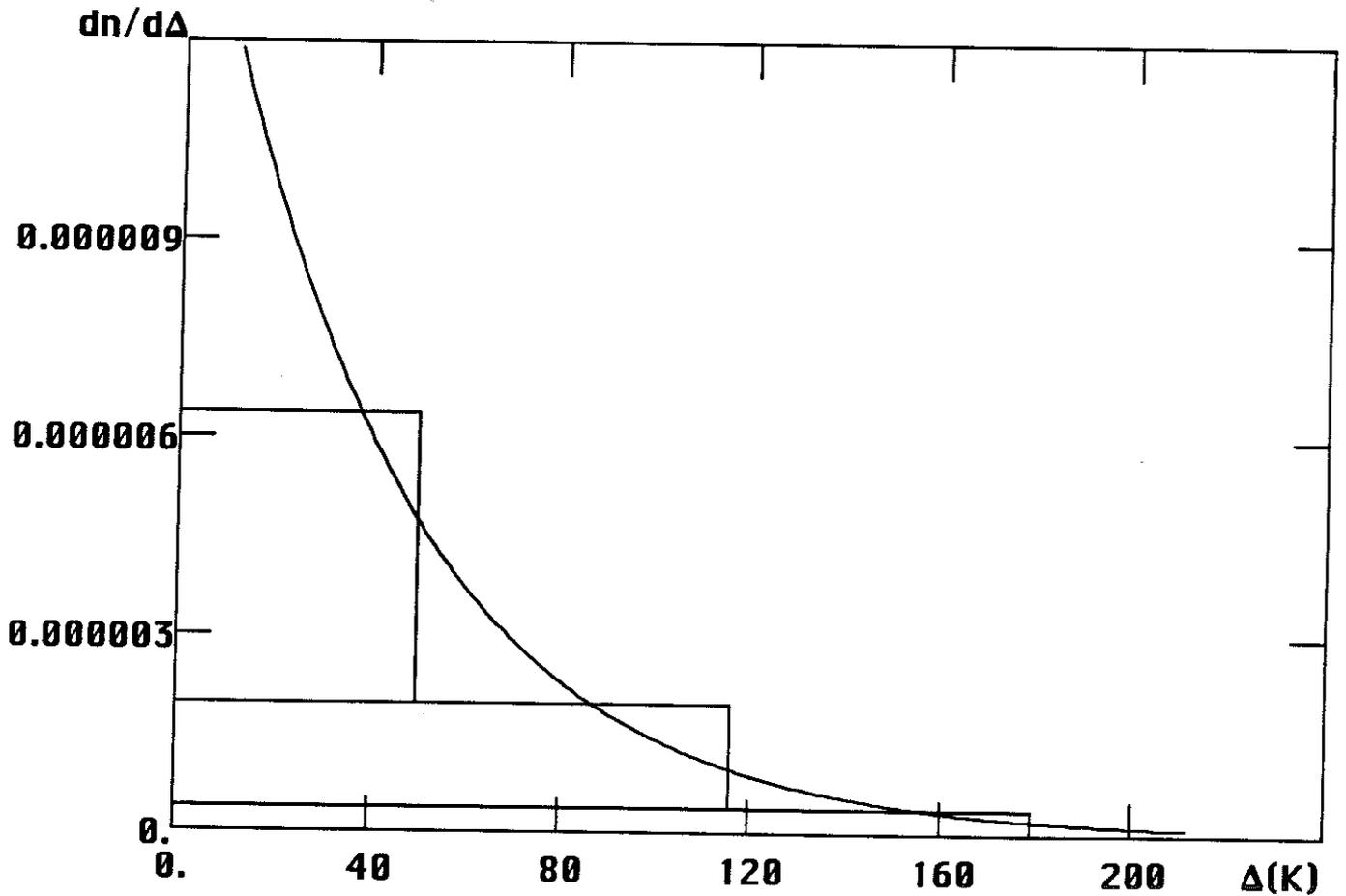


Fig. 13. Comparaison des deux distributions de sites.

liquide jusqu'à une énergie de liaison maximale Δ_1 pour les atomes adsorbés. Puis nous avons augmenté le nombre de bandes jusqu'à trois pour tenir compte d'une densité d'état non uniforme en fonction de l'énergie, avec en particulier un grand nombre de sites peu liants. Ce choix résulte d'un compromis entre un nombre minimal de paramètres à mettre en jeu et la répartition réelle des énergies de chaque site. L'augmentation du nombre de paramètres de ce modèle (3 énergies et 3 nombres de sites) est un handicap et une manière d'en vérifier le bien-fondé est la suivante : on cherche tout d'abord - Fig. 10 - les meilleurs paramètres pour la relation entre le nombre d'atomes adsorbés et la température. Ceci détermine alors trois énergies caractéristiques, et trois coefficients qui sont le nombre total de sites pour chaque bande. On utilise alors ce jeu de paramètres pour ajuster la dilatation thermique de la Fig. 11, où la contribution de la dilatation thermique du gel sans hélium a été retranchée (pour des raisons de clarté), et l'accord est remarquable. La distribution d'énergies permet d'obtenir un élargissement de la température typique à laquelle les atomes s'adsorbent. On autorise ainsi que terme de "pression" dû à la tension de surface ne s'annule plus avec la température, des atomes pouvant continuer à s'adsorber sur des sites moins énergétiques. La tension de surface atteint alors une limite finie, ce qui est le cas d'après la figure.

Dans cette manière de procéder, la résolution en pression est un point crucial, puisque pour les taux d'adsorption grands, la pression mesurée restante est faible et donc difficile à mesurer, et inversement, il est difficile de mesurer de très faibles changements de pression lorsque les quantités de gaz adsorbées sont minimales.

Pour des formes plus complexes de bande, le problème devient difficile à traiter analytiquement et numériquement. Un cas particulier existe cependant, si l'on prend une décroissance exponentielle pour le nombre de sites avec l'énergie :

$$\frac{dn}{d\Delta} = \frac{1}{\Delta_1} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\Delta}{\Delta_1}\right) d\Delta$$

Un développement du type de Sommerfeld pour la chaleur spécifique électronique peut être effectué, avec un nombre de paramètres ajustés minimum : une énergie et un nombre de sites. Le résultat du modèle pour les meilleurs jeux de paramètres et de coefficients est représenté sur la Fig. 12.

Afin d'obtenir de vérifier la cohérence de ces différents résultats, on peut comparer sur la Fig. 13 les distributions des sites en énergie pour les deux cas précédents. La surface totale délimitée par chaque courbe correspond au nombre de sites évalués précédemment. L'accord entre les deux distributions envisagées à la fois sur le nombre de sites et les

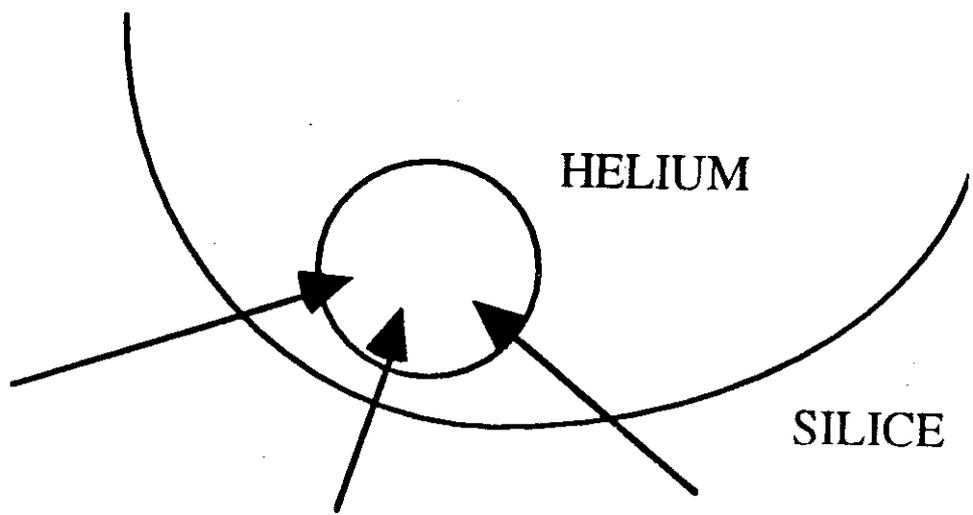


Fig. 14. Effet de la courbure locale du substrat sur l'énergie de piégeage d'un atome d'hélium adsorbé.

énergies mises en jeu permet de conclure à la très grande largeur de la distribution. Il existe ainsi quelques sites très liants, avec des énergies de liaison comparables au graphite et un grand nombre de sites peu énergétiques. Une explication phénoménologique peut-être donnée pour les grandes énergies qui fait intervenir de très faibles rayons de courbures localement, et qui renforcent ainsi le potentiel de Van der Waals vu par les atomes adsorbés, comme l'illustre la Fig. 14.

Les paramètres de la théorie suivant les modèles sont *** :

- dans le cas de trois bandes :

$$\begin{array}{lll} \Delta_1 = 179 \text{ K} & \text{avec un nombre de sites} & v'_1 = 68,4 \times 1,15 = 79 \text{ } \mu\text{moles} \\ \Delta_2 = 116 \text{ K} & \dots & v'_2 = 183 \times 1,15 = 210 \text{ } \mu\text{moles} \\ \Delta_3 = 49,8 \text{ K} & \dots & v'_3 = 220 \times 1,15 = 253 \text{ } \mu\text{moles} \end{array}$$

- pour l'exponentielle :

$$\Delta_1 = 41,7 \text{ K} \quad \text{avec un nombre de sites} \quad v' = 654 \times 1,15 = 752 \text{ } \mu\text{moles}$$

Ce qui correspondrait à 4,4 Å² par atome en prenant une valeur très approximative de 20 m² pour la surface de l'échantillon. On en déduit réciproquement que la surface réelle de ce gel est certainement plus grande que cette estimation.

*** Le nombre de moles de sites est en fait un nombre ramené au nombre de moles d'hélium liquide que la boîte de volume $V_c = 31,14 \text{ cm}^3$ contiendrait à la pression p_0 . Le volume molaire de l'hélium liquide étant d'environ $V_{\text{He}} = 27 \text{ cm}^3$, le vrai nombre de sites v' est avec notre convention :

$$v' = v \frac{V_c}{V_{\text{He}}} = 1,15 v$$

C. Détermination du rapport des déformations

On constate ainsi que le résultat sur la n_{ads} avec deux formes de distributions notablement différentes donne des énergies caractéristiques comparables. Un calcul complet pour la tension de surface est donné en annexe. Un ordre de grandeur réaliste peut alors être obtenu sur $\epsilon_{\text{micro}}/\epsilon_{\text{macro}}$, à partir de la valeur du module élastique ($E = 20 \text{ bars}$) et du volume de l'échantillon $V \approx 0,5 \times 0,5 \times 0,82 \text{ cm}^3$.

$$\begin{aligned} \frac{\delta V}{V} &= -\frac{1}{E} \left(\frac{S}{V} \right) \left\{ \gamma_s + \frac{S \partial \gamma_s}{\partial S} \right\} \left(\frac{V \partial S}{S \partial V} \right) \\ &= -\frac{1}{E} \left(\frac{Rv'}{V} \right) \left\{ \Omega_{\text{site}} + \Gamma_{\text{site}} \frac{S \partial \Delta_1}{\Delta_1 \partial S} \right\} \left(\frac{V \partial S}{S \partial V} \right) \end{aligned}$$

où R est la constante des gaz parfaits.

$$\approx 15 \cdot 10^{-3} \left\{ \Omega_{/site} + \Gamma_{/site} \frac{S \partial \Delta_1}{\Delta_1 \partial S} \right\} \left(\frac{V \partial S}{S \partial V} \right) \quad (\text{Kelvin}^{-1})$$

Or on trouve pour la distribution exponentielle :

$$\frac{\delta V}{V} \approx 6,87 \cdot 10^{-6} \Omega_{/site} + 6,99 \cdot 10^{-7} \Gamma_{/site}$$

On en déduit

$$\boxed{\frac{V \partial S}{S \partial V} = \frac{2}{3} \frac{\epsilon_{micro}}{\epsilon_{macro}} \approx 0,5 \cdot 10^{-3} \approx 1/2000} \quad \text{et} \quad \boxed{\frac{S \partial \Delta_1}{\Delta_1 \partial S} \approx 0,1}$$

Pour la théorie à trois bandes, le même raisonnement donne :

Δ	179 K	116 K	49,8 K
$\frac{V \partial S}{S \partial V}$	$- 1,24 \cdot 10^{-3}$	$0,74 \cdot 10^{-3}$	$0,64 \cdot 10^{-3}$
$\frac{S \partial \Delta}{\Delta \partial S}$	- 0,37	0,42	0,70

En conclusion de cette partie, la preuve est apportée que lorsqu'une déformation du gel est créée à l'échelle macroscopique, elle engendre une déformation à l'échelle la plus microscopique qui est celle de l'adsorption au plus deux mille fois plus petite.

Cela signifie qu'à partir du modèle pour évaluer la dilatation du gel plein d'hélium à la transition superfluide, le nouvel ordre de grandeur pour α_p est d'après le calcul préliminaire et la correction d'un facteur 2000 :

$$\boxed{\alpha_p \geq 10^{-6} \text{ K}^{-1}}$$

et donc compatible avec les mesures présentées dans la deuxième partie.

COMPORTEMENT DU GEL AU POINT
CRITIQUE LIQUIDE-GAZ DE
L'HÉLIUM

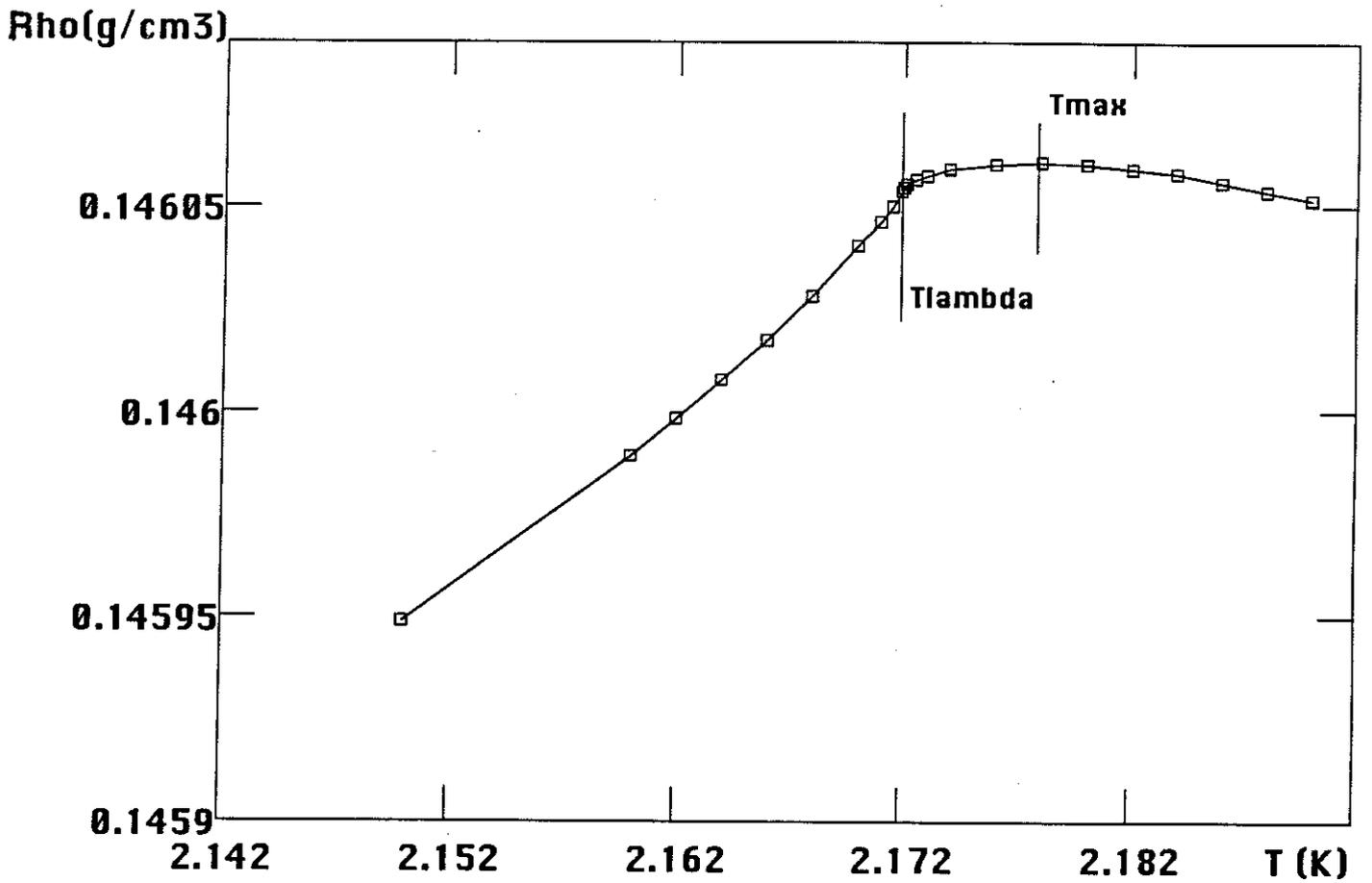


Fig. 1. Densité de l'hélium 4 en volume libre et à pression de vapeur saturante à proximité de la transition superfluide (d'après [Kerr 1964]).

A travers la deuxième partie de ce travail, nous avons pu mettre en évidence la présence d'une singularité dans la dilatation thermique du gel à la transition superfluide (cf. figure 11 de la partie 2) et la troisième partie a permis d'en comprendre l'ordre de grandeur en fonction des propriétés élastiques des aérogels .

Cette nouvelle partie est motivée par la constatation suivante : si l'on compare la dilatation thermique du gel à la transition superfluide à la courbe de densité de l'hélium en volume libre représentée sur la Fig. 1, elles ont grossièrement la même allure. On peut donc légitimement se demander si l'effet singulier n'est pas trivial et s'il ne dépend pas entièrement de problèmes de tension de surface entre l'hélium et le gel. Pour répondre expérimentalement à cette question, on peut penser modifier la densité de l'hélium dans le gel à la transition superfluide en appliquant une pression sur le système. Cette solution que nous avons envisagée dans un premier temps n'est cependant pas concluante car les pressions maximales autorisées par notre première cellule étant de quelques bars, et la compressibilité de l'hélium liquide de l'ordre de 1 % par bar, on s'attend à des modifications très faibles. Aussi avons nous cherché à quantifier cet effet en procédant différemment. Nous nous sommes placés dans une région où il est facile de modifier très sensiblement la densité de l'hélium pour de faibles pressions, le point critique liquide-gaz du fluide.

Nous présentons ainsi des mesures de dilatation du gel au point critique que nous interprétons ensuite par la modification de la tension de surface entre le solide et le fluide libre. Nous montrons alors qu'en terme d'énergie libre, le confinement de l'hélium superfluide par les forces de Van der Waals pourrait également expliquer une partie de la dilatation du gel.

I. Mesures au point critique

A. Compressibilité de l'hélium au point critique

Les coordonnées du point critique de l'hélium sont $T_c = 5,22$ K, $P_c = 1744$ torrs et $V_c = 56$ cm³mol⁻¹ (voir le diagramme de phase P-T de l'hélium de la première partie).

Le comportement de l'hélium au point critique de la transition du premier ordre liquide-gaz est en fait décrit dans l'approximation de Landau de manière analogue aux transitions de phases du second ordre et on retrouvera donc de nombreuses considérations concernant la transition superfluide de l'hélium. L'intérêt pratique de travailler près du point critique de l'hélium est la divergence de la compressibilité, comme le montre la

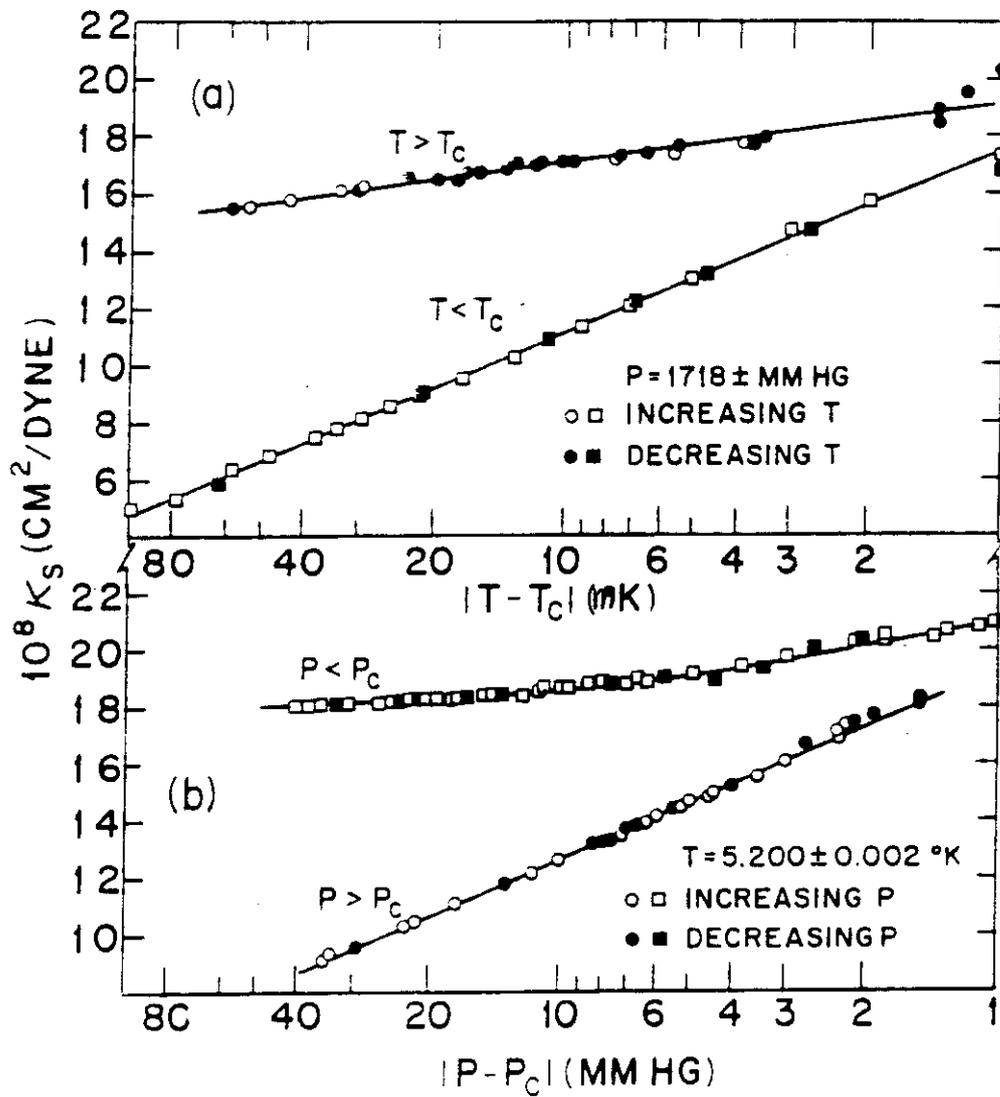


Fig. 2. Compressibilité adiabatique de l'hélium 4 au point critique (d'après [Chase 1964]). En Système International 1 dynexcm⁻² vaut 0,1 Pascal.

Fig. 2[Chase 1964], avec cette fois-ci des changements de densité supérieurs à 500 % pour des pressions qui varient entre $0,7 P_c$ et $1,2 P_c$. On a ainsi sur l'isotherme critique :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0$$

et également :

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \text{ avec } \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_{T_c} < 0$$

de telle sorte que si on introduit les paramètres réduits $t = T - T_c$, $p = P - P_c$ et pour la densité d'atomes $\eta = n - n_c$, on obtient en intégrant ces relations une équation d'état qui relie le paramètre d'ordre η au champ extérieur $p - bt$:

$$p = bt + 2at\eta + 4B\eta^3$$

où a , b et B sont les coefficients de Landau. En fait, toutes ces propriétés sont identiques à celles de l'équation d'état de Van der Waals pour décrire la transition liquide-gaz qui s'écrit avec les coordonnées réduites :

$$T' = \frac{8}{27} \frac{T}{T_c} \quad P' = \frac{1}{27} \frac{P}{P_c} \quad V' = \frac{1}{3} \frac{V}{V_c}$$

$$\left(P' + \frac{1}{V'^2}\right)(V' - 1) = T'$$

Dans les deux cas, il s'agit de modèles de champ moyen pour décrire la transition, et l'on retrouve donc les exposants de champ moyen pour les indices critiques :

$$C_V \propto |t|^{-\alpha} \quad n_l - n_g \propto |t|^\beta \quad K_T \propto |t|^{-\gamma} \quad \text{pour } T > T_c \text{ et } n = n_c$$

et les indices primés α' et γ' au-dessous de T_c , et $p \propto |\eta|^{-\delta}$ pour $T = T_c$; avec comme valeurs :

$$\alpha = 0 \quad \beta = 1/2 \quad \gamma = 1 \quad \delta = 3$$

Les exposants mesurés dans la pratique diffèrent notablement de ces indices et les méthodes de renormalisation donnent les valeurs suivantes pour ces exposants :

$$\alpha = 0,08 \quad \beta = 0,33 \quad \gamma = 1,26 \quad \delta = 4,8$$

Lorsque par la suite nous utiliserons par simplicité le modèle de Van der Waals, nous spécifierons la limite de validité pour les résultats approchés obtenus. En faisant simultanément autour du point critique une mesure de dilatation du gel et une mesure de pression de l'hélium dans le gel, on peut espérer faire un étalonnage absolu des changements de longueur induits par des changements de tension de surface entre le gel et le fluide en volume libre.

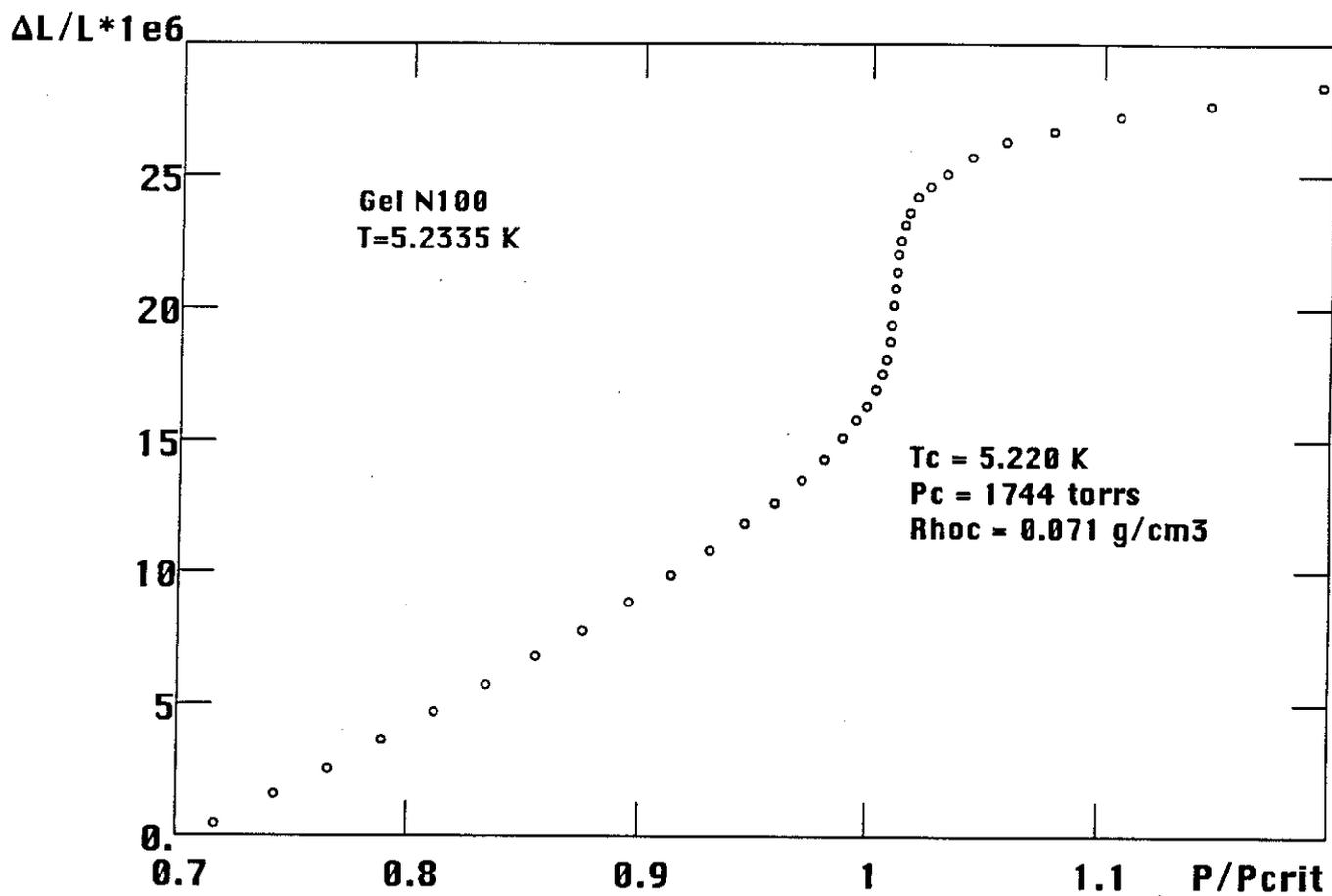


Fig. 3. Changements de longueur ($L = 6,4 \text{ mm}$) d'un gel de densité $0,1 \text{ gcm}^{-3}$ en fonction de la pression réduite P/P_c près du point critique.

B. Mesures

Pour effectuer les mesures au point critique, la cellule contenant le gel est remplie d'hélium, et sa température régulée à quelques millièmes de degré au-dessus de la température critique T_c de sorte que l'on ne forme pas de liquide dans la cellule. La pression de départ est légèrement supérieure à P_c , par exemple $1,2 P_c$ et du gaz est progressivement retiré ou ajouté dans la cellule par un des capillaires à travers un débitmètre. La pression est mesurée par un baratron différentiel de type MKS, qui permet de faire des mesures continues de pression entre 0 et 2000 torrs avec une résolution d'environ 0,5 %.

La Fig. 3 permet de comparer les variations relatives de longueur du gel N100 avec la pression réduite P/P_c . Il est à noter que dans ces variations, l'effet principal est de faire se dilater le gel quand la pression augmente. A cet effet que nous tenterons d'expliquer est associé un effet de sens opposé dû à la pression hydrostatique exercée par l'hélium sur les filaments de gel. Cette contraction qui fait intervenir le module élastique de la silice est deux ordres de grandeur inférieure aux effets considérés ici mais doit être prise en compte dans l'absolu.

Comme la relation entre pression et densité de l'hélium dépend beaucoup de la température de l'isotherme et que nous n'avons pas un étalonnage absolu de notre thermomètre de Germanium vers 5 Kelvin, la température est déterminée à partir de l'évolution de la pression en fonction du temps. Le débit d'hélium étant à peu près constant, on s'attend en effet à ce que la densité d'hélium dans la cellule diminue de façon linéaire avec le temps. On utilise alors l'équation d'état de Van der Waals pour obtenir d'après les mesures de pression la Fig. 4 qui représente l'évolution de la densité d'hélium (en unités réduites ρ/ρ_c où ρ_c est la densité au point critique) en fonction du temps pour différentes températures.

Cette méthode permet de déterminer la température de l'isotherme à moins d'un millième de degré près pour la suite des opérations, une faible erreur sur la distance à la température critique se traduisant par d'énormes changements sur la densité.

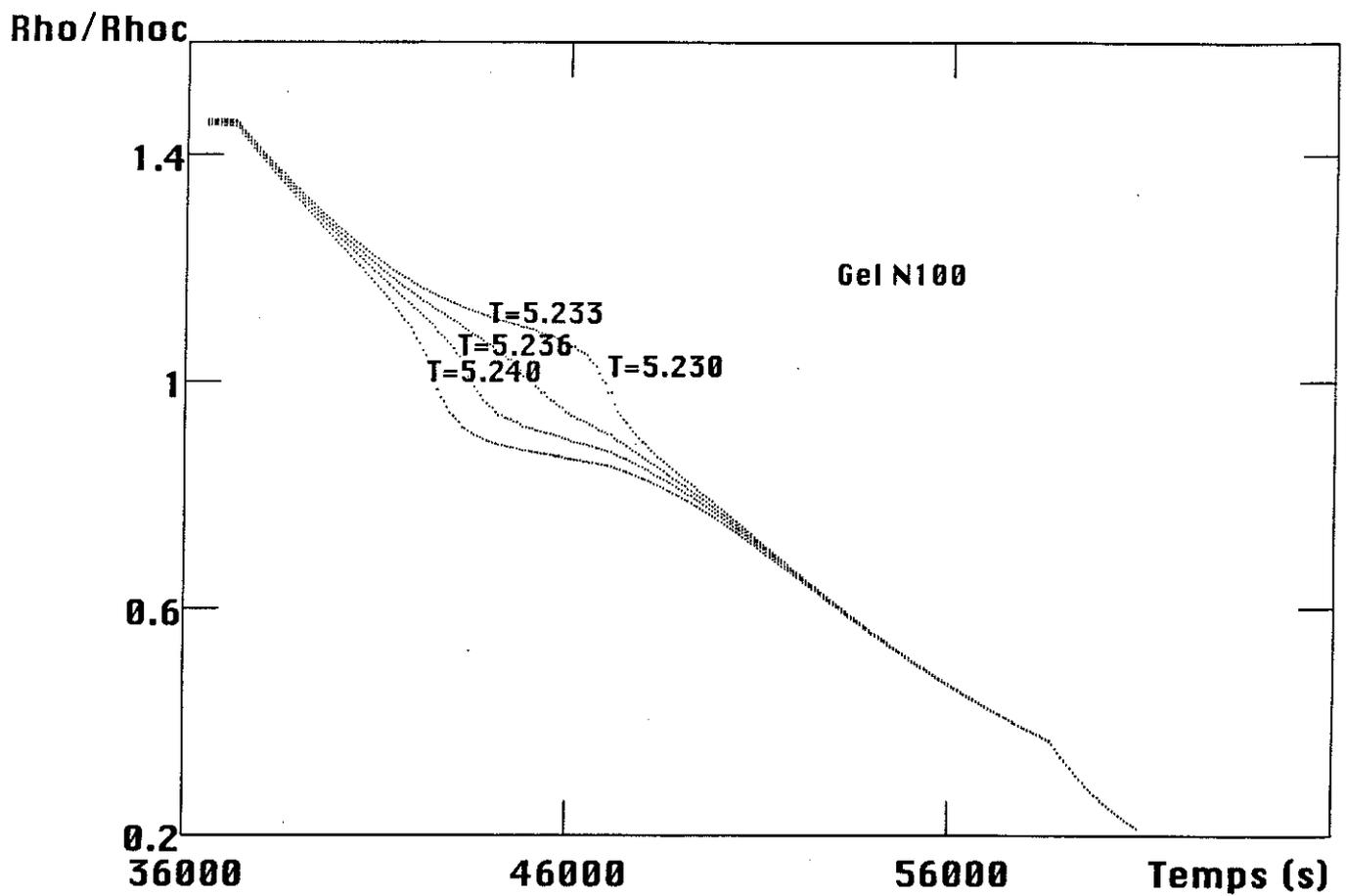


Fig. 3. Densité de l'hélium dans la cellule calculée avec le modèle de Van der Waals pour différentes températures d'isothermes en fonction du temps.

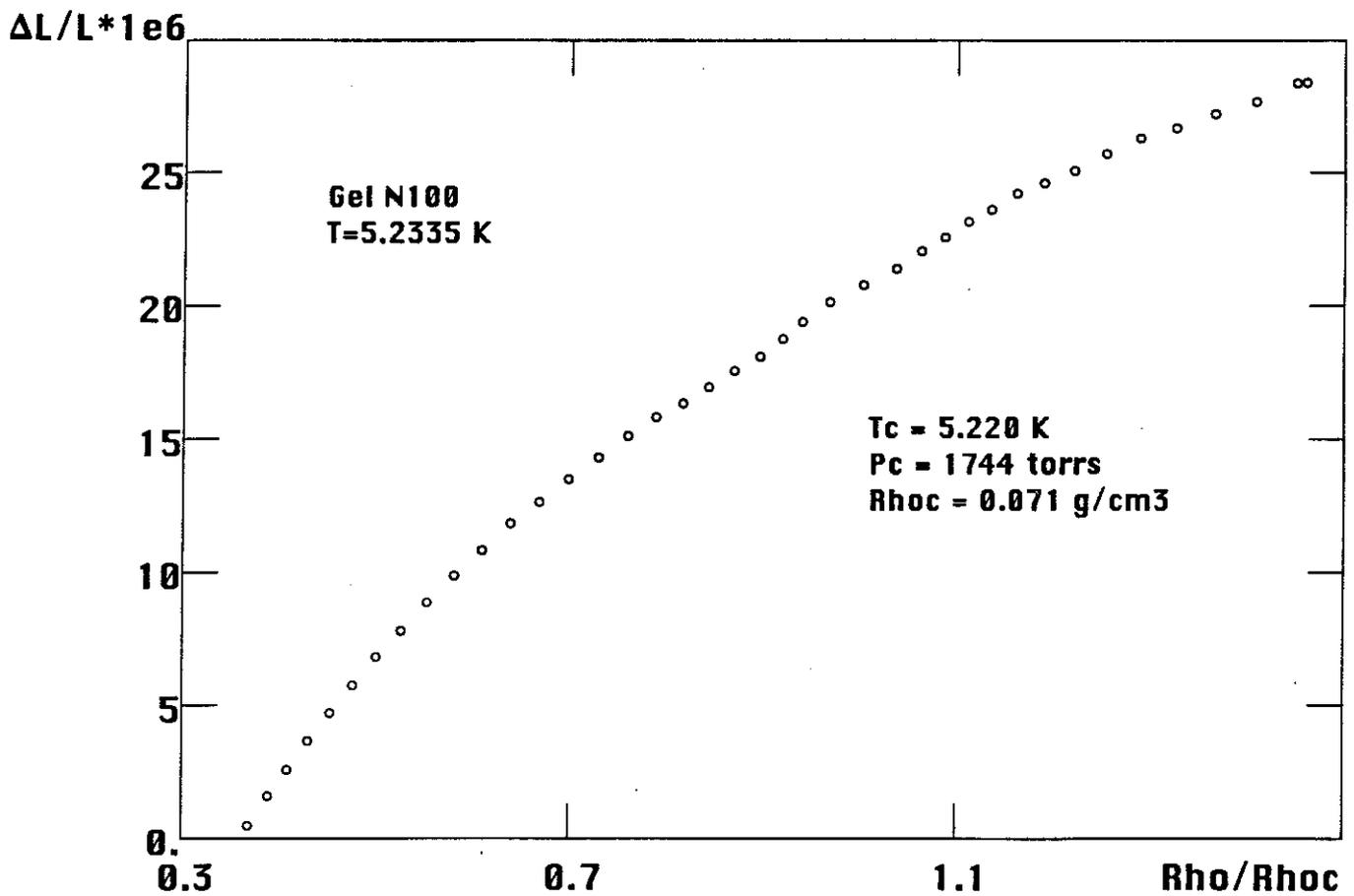


Fig. 5. Dilatation du gel N100 en fonction de la densité d'hélium réduite ρ/ρ_c , à la température $T = 5,2335$ K.

Il est alors possible de tracer la dépendance de la dilatation du gel en fonction de la densité d'hélium, comme sur la Fig. 5. A ce niveau, il faut remarquer que cette courbe dépend de l'équation d'état utilisée, puisqu'il faudrait connaître l'équation d'état exacte de l'hélium au point critique.

Qualitativement, l'équation de Van der Waals est cependant une bonne approximation qui ne doit pas modifier les conclusions qui suivent. En dépit de cette réserve, on constate une relation largement non linéaire entre densité de l'hélium et dilatation du gel, ce qui prouve que la densité n'est pas l'ingrédient unique dans la tension de surface. Près du point critique, la longueur du gel change proportionnellement moins vite que la densité de l'hélium, ce qui explique la courbure dans la relation entre dilatation et densité.

On aurait pu éviter cette remarque, en constatant immédiatement qu'il faut comparer la dilatation du gel et donc son énergie élastique à une quantité qui soit dimensionnellement identique, à savoir une énergie libre pour l'hélium. Cela signifie que si la densité intervient, elle intervient sous la forme du rapport pression sur densité.

Une deuxième remarque concerne la nature de la tension de surface. Si tout l'hélium était infiniment loin par rapport au potentiel de Van der Waals exercé par la surface du gel, son potentiel chimique ne serait pas affecté, et la tension de surface ne changerait pas en changeant la densité. Or il y a dans le gel de l'hélium loin des parois et peu confiné, mais également de l'hélium très confiné puisqu'il devient solide sur les parois. On conçoit alors facilement que les changements de tension de surface sont liés d'une manière ou d'une autre à la distribution des potentiels de Van der Waals dans le gel et aux modifications qui en résultent sur le potentiel chimique des atomes d'hélium. Ces ingrédients vont nous servir à établir un modèle pour la dilatation.

II. Dilatation du gel et tension de surface

A. Présentation du modèle

Dans un modèle minimal, on considère que le potentiel chimique μ_∞ des atomes d'hélium du fluide en volume libre est modifié par un *champ extérieur* dû au potentiel de Van der Waals - U de la silice, de sorte que leur nouveau potentiel μ s'écrit :

$$\mu = \mu_\infty - U$$

L'existence de ce potentiel extérieur joue ainsi le même rôle que des effets du champ de gravitation sur la densité de l'hélium, sauf que dans ce cas ses gradients locaux sont beaucoup plus prononcés. Si V est le volume du gel, supposé être également le volume d'hélium dans le gel à cause de sa très grande porosité et si F est l'énergie libre de l'hélium, la tension de surface est donnée par :

$$\gamma S = F - \mu_\infty N + P_\infty V$$

où $\mu_\infty N - P_\infty V$ est le grand potentiel des N atomes d'hélium dans le volume V en l'absence de gel. On retrouve ainsi le fait que $\gamma S = 0$ sans le potentiel de Van der Waals -U de la silice. Si on pose $f = F/V$, $\rho = N/V$, et z la normale à la surface S des parois, cette relation s'écrit :

$$\gamma S = \int (f + (-\mu_\infty + U)\rho + P_\infty) S dz$$

et en minimisant ce grand potentiel par rapport à la densité, on obtient bien :

$$\frac{\partial \gamma S}{\partial \rho} = 0 = \frac{\partial f}{\partial \rho} + U - \mu_\infty = \mu + U - \mu_\infty \text{ soit } \boxed{\mu = \mu_\infty - U}$$

D'après cette relation, on reconnaît un terme de pression efficace P pour l'hélium confiné

$$f + (-\mu_\infty + U)\rho = \frac{F}{V} - \mu \frac{N}{V} = -P$$

D'où la relation générale suivante :

$$\boxed{\gamma S = - \int (P - P_\infty) dV}$$

Cette relation fait ainsi le lien entre les propriétés de l'hélium et les déformations du gel. En effet, si on pose E_{SiO_2} le module élastique de la silice, les déformations du gel de longueur ℓ sont dans l'approximation la plus simple discutée pour les problèmes d'adsorption du quatrième chapitre :

$$\frac{\delta \ell}{\ell} = \frac{-\gamma S}{VE_{SiO_2}}$$

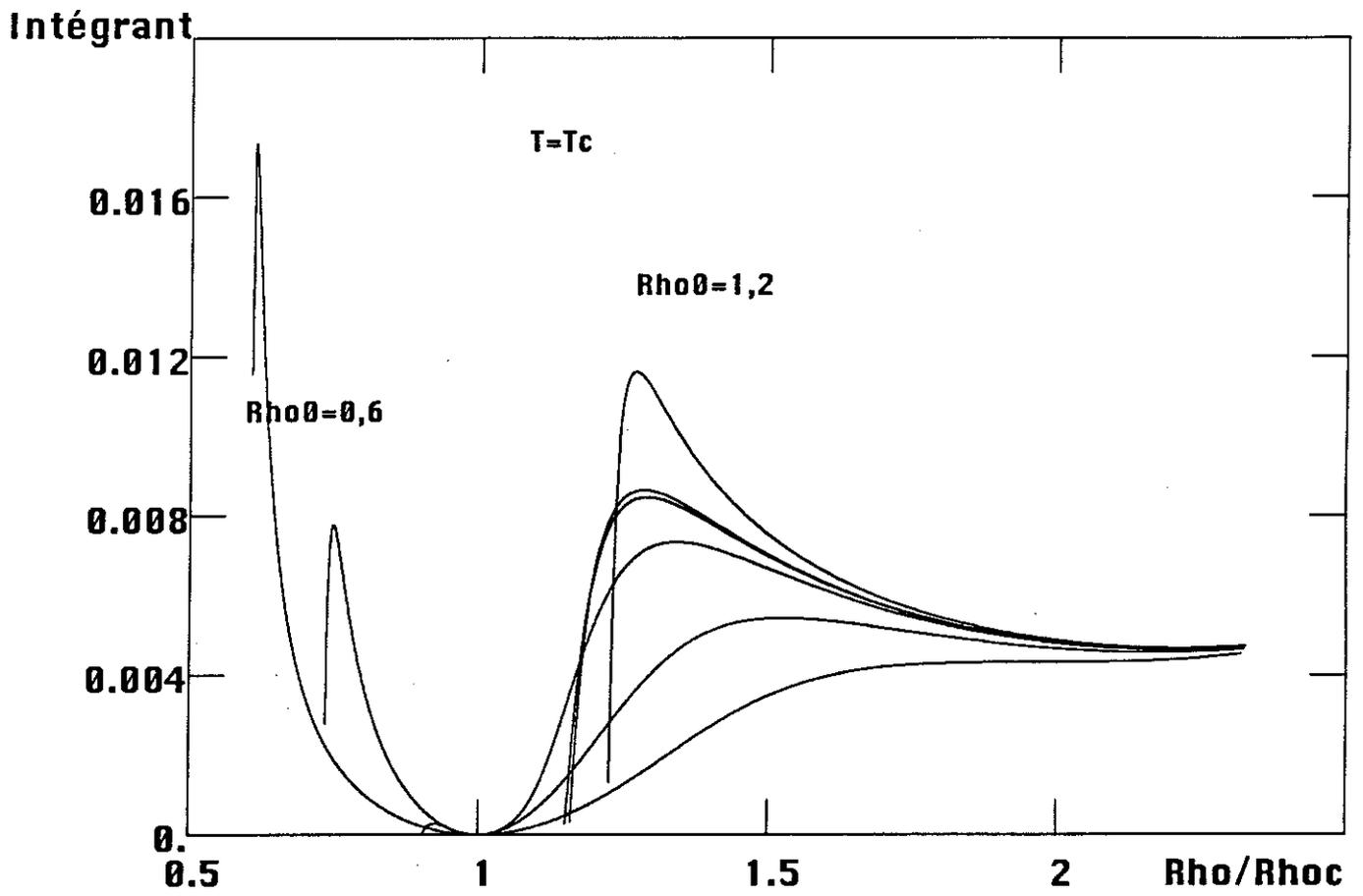


Fig. 6. Valeurs de l'intégrant calculées pour différentes valeurs de la densité ρ_0 de l'hélium non confiné.

B. Application au point critique de l'hélium

La manière dont cette relation est appliquée au problème de l'hélium au point critique est la suivante : on propose d'établir une *cartographie du poreux* en découpant des équipotentielles dU , avec une densité d'occupation dV/VdU . De cette manière, la tension de surface s'écrit :

$$\gamma S = - \int (P - P_{\infty}) dV = - V \int (P - P_{\infty}) \frac{dV}{VdU} dU$$

Des hypothèses restrictives permettent alors de traiter de manière concrète la thermodynamique au point critique. Dans le calcul qui est présenté le choix est fait d'exprimer toutes les quantités qui interviennent dans l'intégrale en fonction de la variable densité et d'intégrer entre $\rho_{\infty}(P,T)$ qui représente la densité de l'hélium libre et la densité ρ_{\max} de l'hélium le plus confiné, c'est à dire la densité du solide. Ainsi :

$$\gamma S = - V \int (P - P_{\infty}) \frac{dV}{VdU} \frac{dU}{d\rho} d\rho = - V \int_{\rho_{\infty}}^{\rho_{\max}} (P - P_{\infty}) \frac{dV}{VdU} \frac{d\rho}{K_T \rho^2}$$

grâce à la relation $dU/d\rho = - d\mu/d\rho$. Les relations entre la compressibilité K_T , la pression P , le potentiel chimique μ et la densité sont alors déterminées par l'équation d'état de l'hélium au point critique. Dans l'approximation de Van der Waals, on obtient les relations suivantes écrites en coordonnées réduites :

$$\frac{1}{K_T} = \frac{P}{(1 - \rho)^2} \{ T - 2\rho(1 - \rho)^2 \}$$

$$P = \frac{T}{(1/\rho - 1)} - \rho^2$$

$$\mu = -\frac{2}{\rho} + \frac{T}{1 - \rho} - T \ln\left(\frac{1}{\rho} - 1\right)$$

On sait donc calculer l'intégrale précédente à condition de se donner une forme pour la densité d'état $dn/dU = dV/VdU$. Pour cela, on considère le potentiel de Van der Waals des parois du gel qui décroît en $U \propto z^{-\phi}$ ($\phi = 3$) où z est la distance à la paroi avec ainsi $dU/dz \propto z^{-(\phi+1)}$. Comme $z \propto U^{-1/\phi}$ on obtient $dn/dU \propto U^{-(\phi+1)/\phi}$. Dans le cas de milieux filamenteux, par analogie, nous avons pris une distribution proportionnelle à $U^{-\alpha}$ avec $\alpha > 4/3$, car une grande quantité de volume dans le gel est soumise à des valeurs faibles de U . On introduit aussi deux coupures U_{\min} et U_{\max} pour tenir compte de la présence partout d'un potentiel dans le gel, qui prend une valeur maximale près des parois d'où la forme suivante :

$$\frac{dV}{VdU} dU = \frac{1}{C} \frac{\ln(U/U_{\min})}{(U/U_{\min})^{\alpha}} \frac{dU}{U_{\min}} \quad \text{avec } C \text{ une constante de normalisation}$$

Ce choix n'est pas univoque mais permet de limiter le nombre de paramètres de ce modèle, avec U_{\min} , U_{\max} et l'exposant α . Pour comprendre l'intérêt de calculer cette intégrale en fonction de la densité, on a représenté sur la Fig. 6 les variations de

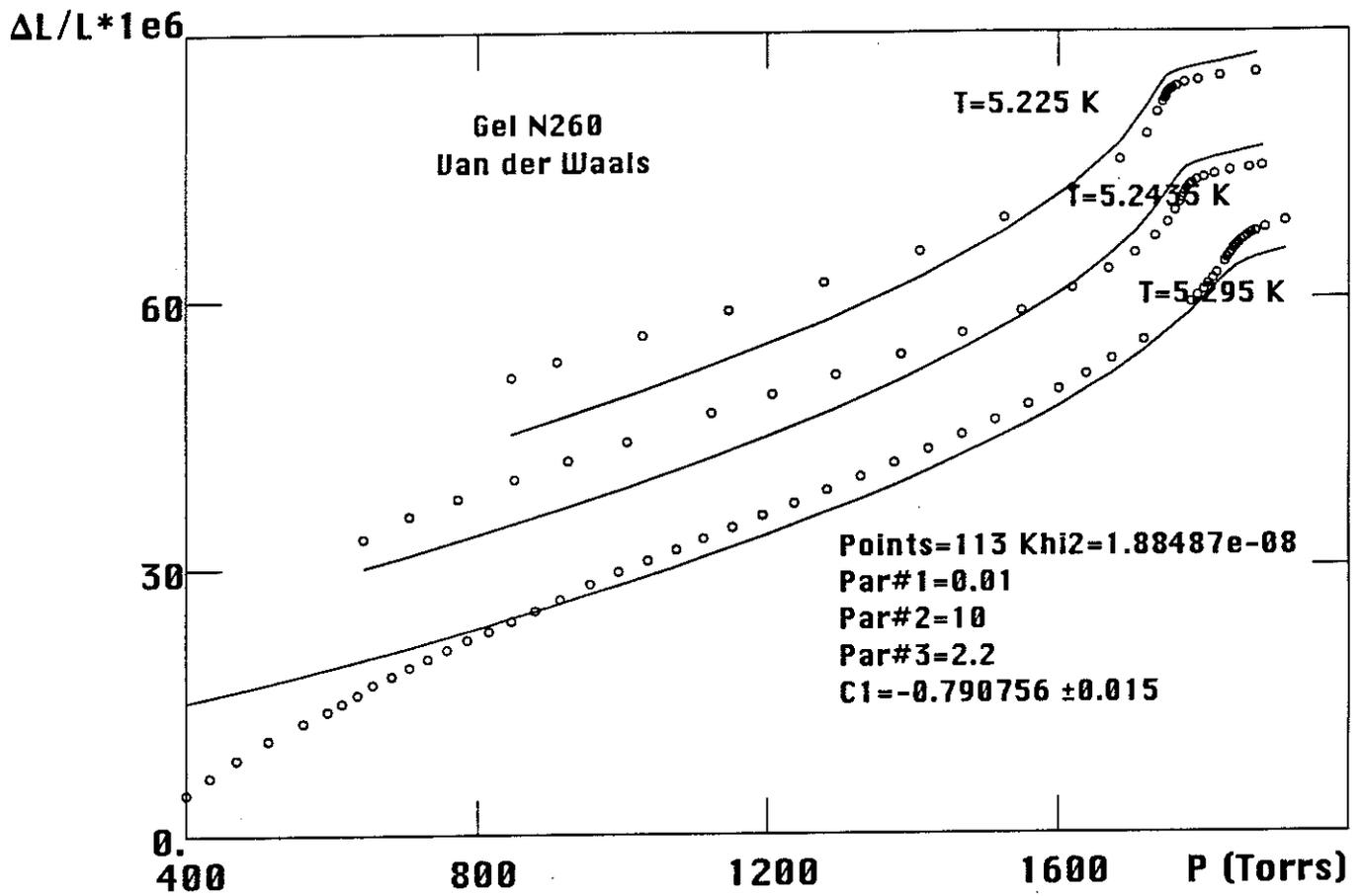


Fig. 7. Courbes de la dilatation du gel de densité $0,26 \text{ gcm}^{-3}$ en fonction de la pression d'hélium et en trait continu résultat du modèle avec l'équation d'état de Van der Waals.

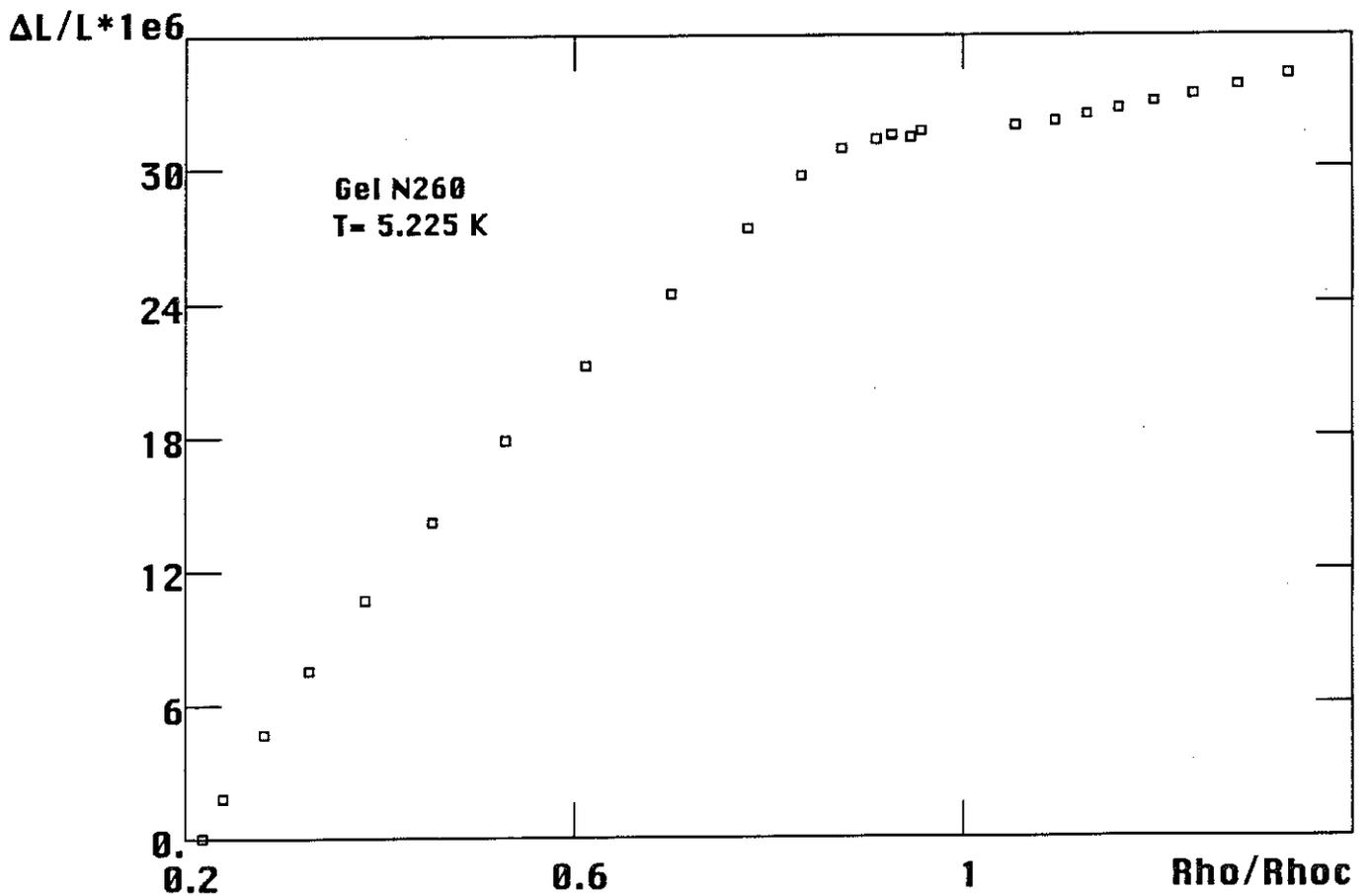


Fig. 8. Courbes de la dilatation du gel de densité $0,26 \text{ gcm}^{-3}$ en fonction de la densité d'hélium calculée avec l'équation d'état de Van der Waals.

l'intégrant avec la densité pour différentes valeurs de la densité à l'infini. La contribution est importante pour les densités proches du fluide libre, qui correspondent à un taux d'occupation important, est très faible pour les densités proches de la densité critique (l'hélium y est très compressible et ne contribue pas à la tension de surface). Pour les plus grandes densités, la contribution des atomes d'hélium à la tension de surface augmente, alors que la densité d'état diminue en se rapprochant de l'hélium solide. Il est clair que cette approche ne rend pas bien compte des propriétés de l'hélium adsorbé, mais son poids dans l'intégrale n'est pas majeur.

C. Discussion des résultats

La Fig. 7 montre le résultat obtenu avec ce modèle et l'équation d'état de Van der Waals pour l'échantillon de densité $0,26 \text{ gcm}^{-3}$ à trois températures différentes, avec le même jeu de paramètres :

$$U_{\min} = 10 \text{ mK} \quad U_{\max} = 10 \text{ K} \quad \alpha = 2.2$$

Ces trois températures au-dessus de T_c correspondent à des écarts au point critique suffisamment différents pour que les compressibilités soient largement modifiées. La Fig. 8 reprend ces mesures de dilatation mais en fonction de la densité réduite calculée à partir de la pression. On constate que ce modèle rend bien compte des changements de pente pour des densités qui cette fois varient d'un facteur très grand. Dans la région des basses pressions comme des hautes pressions, l'accord est moins bon, aussi doit-on discuter les valeurs obtenues pour les paramètres de ce modèle.

U_{\min} traduit le potentiel vu par les atomes les plus loin des parois. Pour voir si l'ordre de grandeur obtenu est réaliste, revenons provisoirement sur ce qui se passe à la transition superfluide. L'effet du désordre dans ce cas se traduit par un décalage de quelques millièmes de degré de la température de transition pour les atomes d'hélium les moins confinés. D'après les discussions de la première partie et la pente de dT_λ/dP de la ligne de transition superfluide, cela correspond à une pression de 0,3 bar. Or près du point λ , les changements de potentiel chimique avec la température de transition superfluide sont donnés par :

$$\frac{d\mu}{RdT_\lambda} \approx \frac{vdP}{RdT_\lambda}$$

ce qui donne en prenant $v = 25 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ pour le volume molaire de l'hélium une valeur $d\mu/RdT_\lambda \approx 30$. On en déduit que l'énergie de confinement correspondante est inférieure ou égale à 100 mK. La valeur de U_{\min} obtenue semble donc raisonnable. Le comportement du gel aux grandes pressions dépend essentiellement de cette valeur et l'équation de Van der Waals a ici le défaut d'accorder une compressibilité trop grande au fluide comme on le verra.

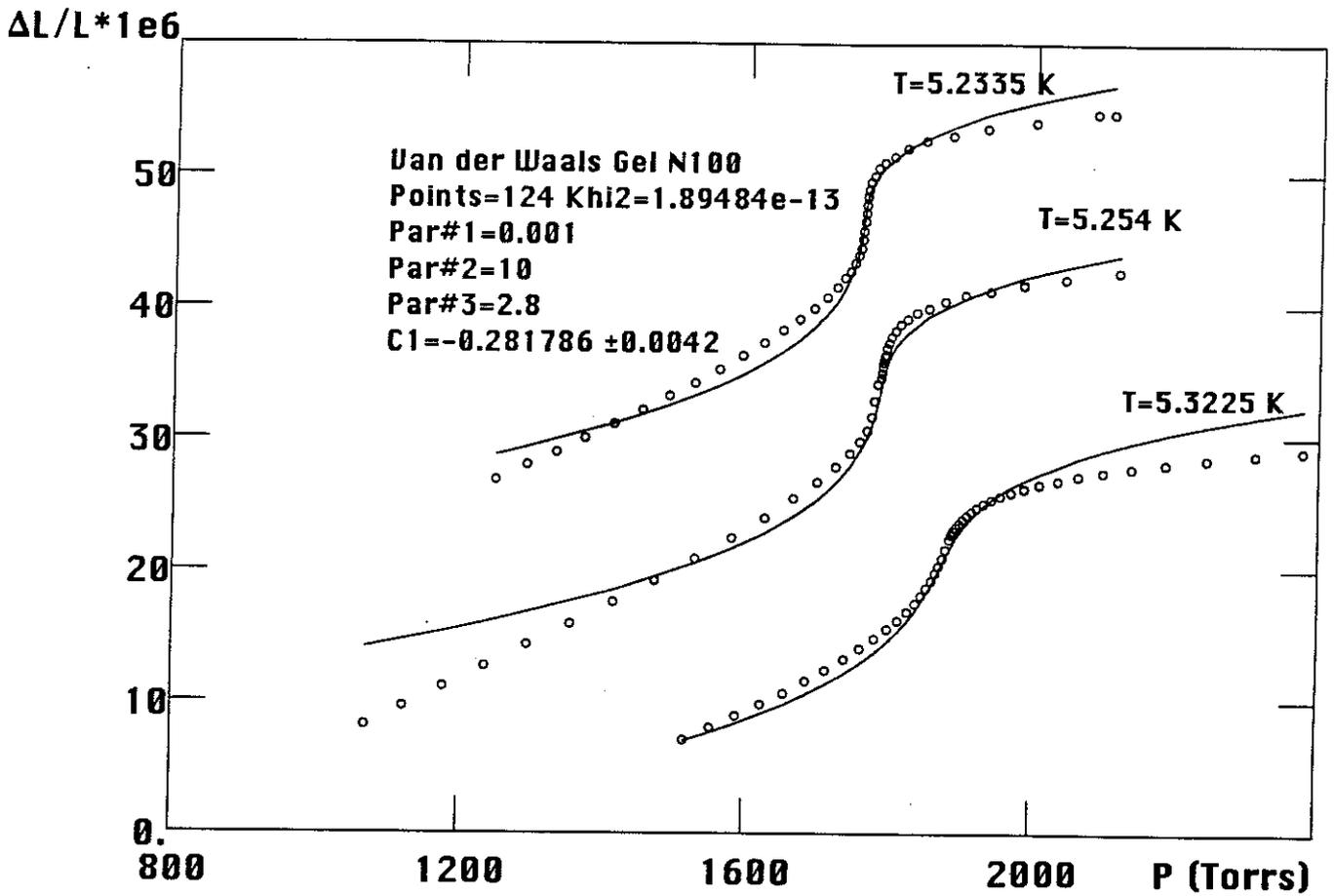


Fig. 9. Courbes de la dilatation du gel de densité $0,10 \text{ gcm}^{-3}$ en fonction de la pression d'hélium et en trait continu résultat du modèle avec l'équation d'état de Van der Waals.

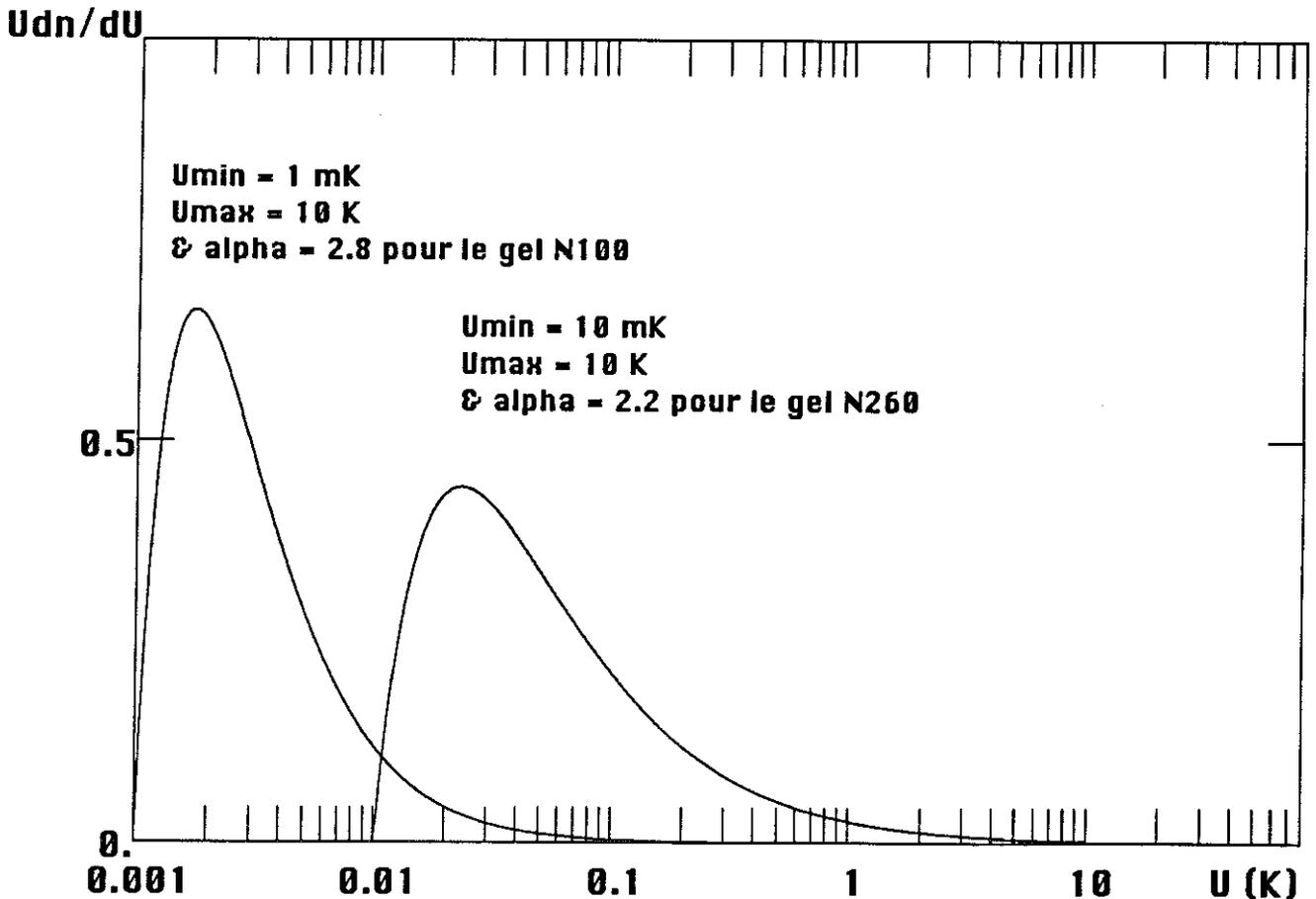


Fig. 10. Comparaison des densités d'états pour les gels N100 et N260 utilisées pour le modèle de tension de surface.

En ce qui concerne U_{\max} , il dépend essentiellement des couches d'hélium solide sur la surface de silice. Or on sait pertinemment que ces énergies peuvent être beaucoup plus grandes que la valeur trouvée. La valeur de U_{\max} donnée ici et qui détermine le comportement aux basses pressions est fixée de manière pratique à une valeur où l'on sait encore correctement calculer le potentiel chimique. Notre but n'est en effet pas de déterminer les énergies supérieures à U_{\max} mises en jeu puisque ce travail correspond à la limite des très faibles pressions, problème étudié dans les considérations sur l'adsorption.

La valeur trouvée pour l'exposant α est élevée et diffère largement de l'exposant 4/3 calculé précédemment. On peut se demander si cette valeur peut être causée par la géométrie spécifique des aérogels. Il est intuitivement possible que la décroissance du potentiel observée est renforcée par le petit nombre d'atomes d'hélium près des parois. Des simulations réalisées sur réseau de percolation en sommant les interactions de Van der Waals en $1/r^6$ sur des régions riches ou pauvres en matière montrent cependant que ce coefficient est difficilement beaucoup plus grand que 4/3, et ne vaut certainement pas 2,2. Cela signifie qu'un autre ingrédient est contenu implicitement dans cet exposant pour la distribution. Sa tendance est de renforcer le poids des atomes peu confinés, en augmentant artificiellement la densité d'états et son effet sur la dilatation du gel. Dans cette hypothèse, cet exposant traduit le fait non pas que le potentiel de Van der Waals soit très renforcé, mais le fait que les déformations engendrées par des atomes au milieu des pores sont proportionnellement supérieures à celles engendrées par des atomes près des parois. Or cet argument est identique aux observations faites sur les problèmes de l'élasticité des aérogels de silice.

Cet argument est conforté par le comportement au point critique du gel N100 de densité $0,10 \text{ gcm}^{-3}$ représenté sur la Fig. 9 dans les coordonnées dilatation thermique contre pression. En comparant ce qui se passe dans ce cas avec le gel N260 pour un même écart par rapport à la température critique T_c , on mesure une pente bien supérieure pour un même changement de densité, alors que l'amplitude totale est inchangée. Les paramètres pris pour ce modèle correspondent à $U_{\min} = 1 \text{ mK}$, $U_{\max} = 10 \text{ K}$ et $\alpha = 2,8$. Cette valeur d'exposant α correspond dans notre interprétation à avoir encore plus de sites de faible interaction, mais qui contribuent beaucoup à la dilatation du gel. La Fig. 10 permet de comparer les distributions d'énergie $U_x dn/dU$ pour les deux densités de gel. Dans la détermination des paramètres U_{\min} et α du modèle, les barres d'erreur n'ont pas été indiquées. En effet, ces deux quantités ne sont pas indépendantes et il n'existe pas de minimum prononcé du χ^2 à la fois pour U_{\min} et α . A U_{\min} fixé, on obtient néanmoins une détermination de α à $\pm 0,1$ et la valeur de U_{\min} est déterminée par l'ajustement de la dilatation aux grandes pressions d'hélium. On peut cependant vérifier sans ambiguïté par

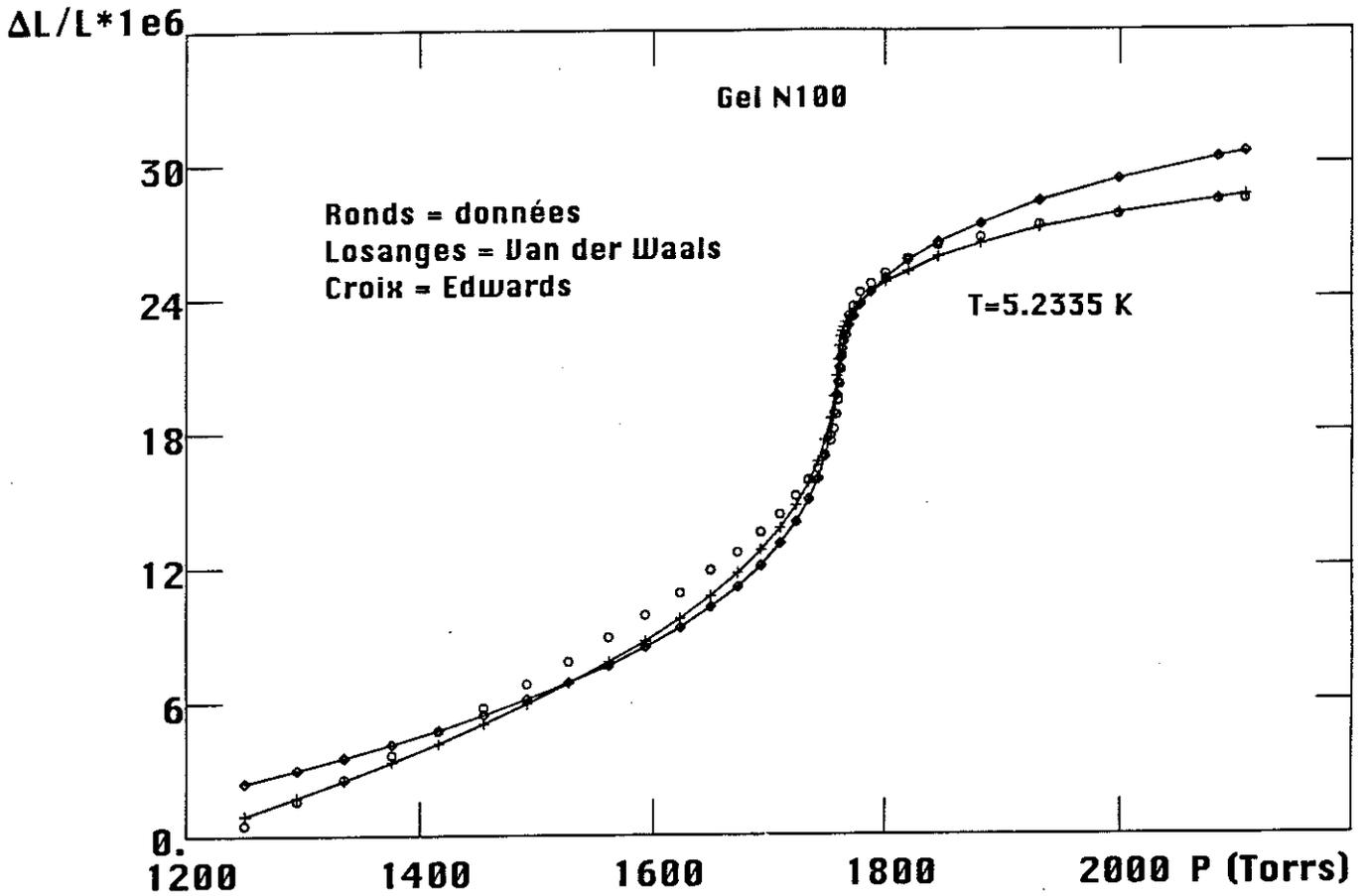


Fig. 12. Résultat du modèle obtenu pour les mesures de dilatation du gel N100 pour les deux formes d'équation d'état de l'hélium.

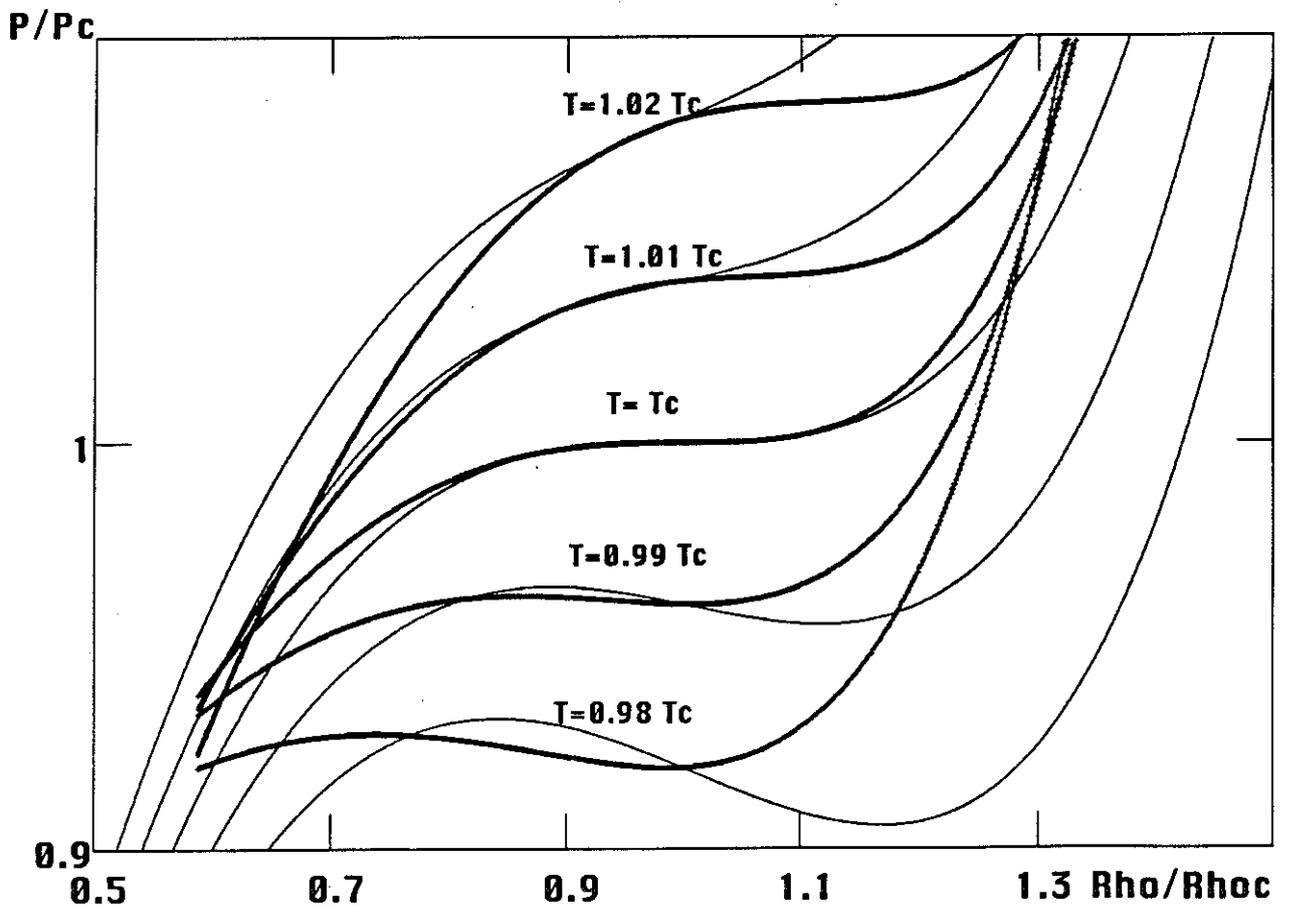


Fig. 11. Comparaison de l'équation d'état de Van der Waals (trait fin) et de l'équation d'Edwards (trait large) pour différentes températures d'isotherme.

comparaison que le comportement au point critique liquide-gaz des deux gels fait intervenir des densités d'état différentes.

Pour valider ce modèle, nous avons également regardé si le choix de l'équation d'état de Van der Waals ne modifiait pas quantitativement les résultats. En effet, les valeurs d'exposant de champ moyen données par cette équation ne correspondent pas aux mesures effectuées sur l'hélium. En particulier, notre modèle nécessite une relation exacte pour l'exposant β qui relie la densité de l'hélium à la température ainsi que pour l'exposant δ entre pression et densité. Nous avons pour cela utilisé l'équation d'état donnée par Edwards et al. [Edwards 1963] pour modéliser ses mesures au point critique de l'hélium. Il utilise pour cela une équation modifiée de la théorie de Landau et Lifshitz :

$$P = -Atv - \frac{1}{3}Bv^3 - \frac{1}{2}Ctv^2 - Dt^2v + P_c(t)$$

où A, B, C et D sont des constantes déterminées expérimentalement et avec les définitions suivantes : $t = T - T_c$, $v = V - V_c$ et $P_c(t)$ la pression de compressibilité maximale à la température t . Il est à noter que cette équation est du même ordre en densité que l'équation de Van der Waals et doit donc conduire aux exposants de champ moyen. Ceci n'est pas vrai en raison des termes croisés en température qui permettent de modifier de manière empirique ces valeurs, conduisant à un exposant effectif $\beta = 1/3$. Nous avons ainsi quantitativement une équation d'état exacte pour l'hélium au point critique. Pour avoir une expression valable à la fois près et loin de T_c , la variable v est modifiée de telle sorte que l'on continue à avoir $v(V_c) = 0$ mais aussi $v(V_c/3)$ tend vers $-\infty$ dans la limite des grandes densités qui traduit la répulsion de coeur dur pour les atomes d'hélium. On effectue ainsi le changement de variable :

$$v = \frac{4}{9} V_c \left\{ \frac{3}{2} - \frac{V_c}{V - V_c/3} \right\}$$

La Fig. 11 permet de comparer les résultats obtenus avec l'équation d'état de Van der Waals et l'équation d'Edwards modifiée près du point critique. On obtient près du point critique des comportements largement différents de la pression avec la densité, ainsi qu'une compressibilité inférieure aux grandes pressions dans le cas d'Edwards qui va modifier le rôle joué par les atomes d'hélium loin des parois dans l'intégrale. La comparaison est faite entre les deux modèles sur la Fig. 12 où l'on constate qu'il est cette fois-ci possible de donner à la fois le bon poids à l'intégrale près de la compressibilité maximale, mais également au-dessus de P_c .

Le même type de traitement avec le même jeu de paramètre est montré sur la Fig. 13 pour l'ensemble des courbes de dilatation mesurées pour le gel N100. On constate pour conclure qu'une modification de l'équation d'état de l'hélium ne change pas de manière cruciale les résultats du modèle, mais que celui-ci en est quantitativement amélioré.

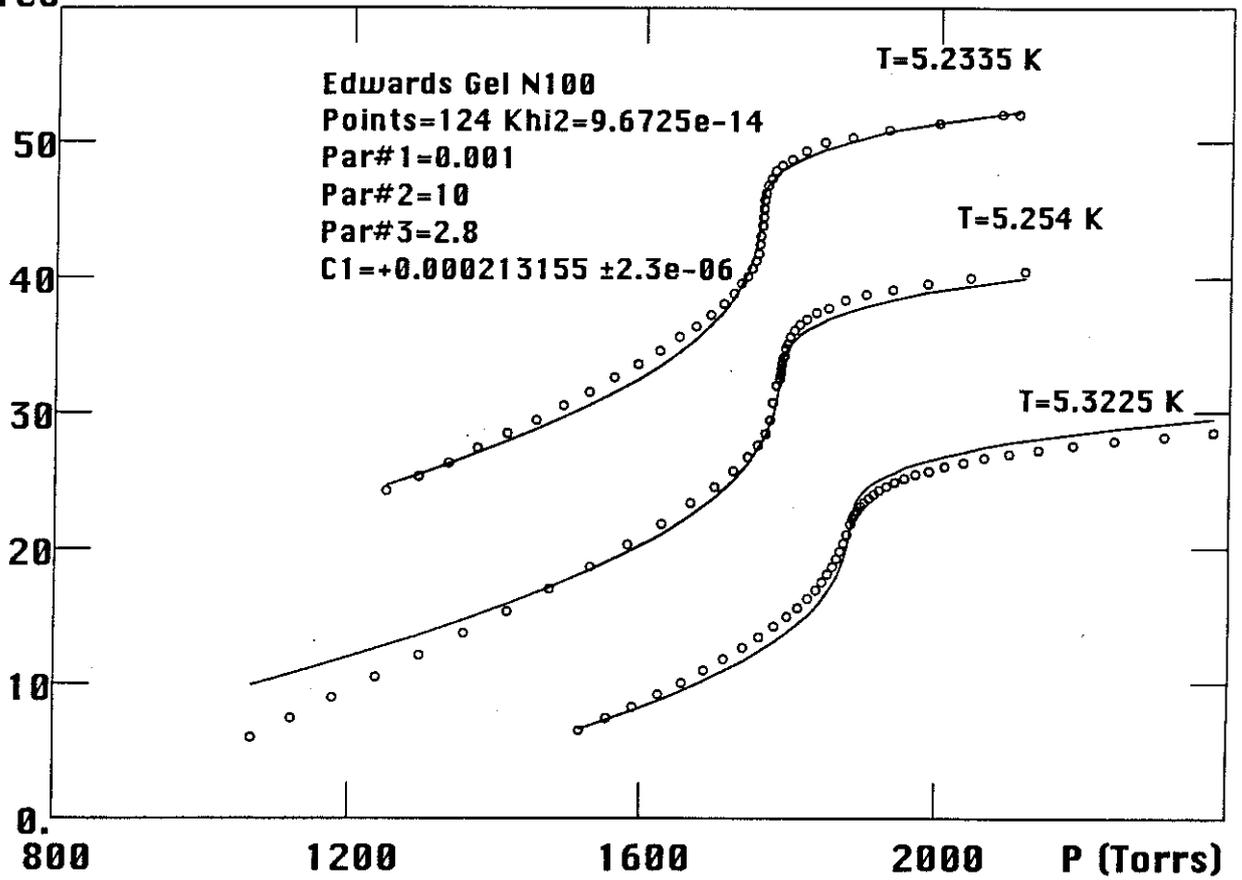
$\Delta L/L * 1e6$ 

Fig. 13. Courbes de la dilatation du gel de densité $0,10 \text{ gcm}^{-3}$ en fonction de la pression d'hélium et en trait continu résultat du modèle avec l'équation d'état d'Edwards.

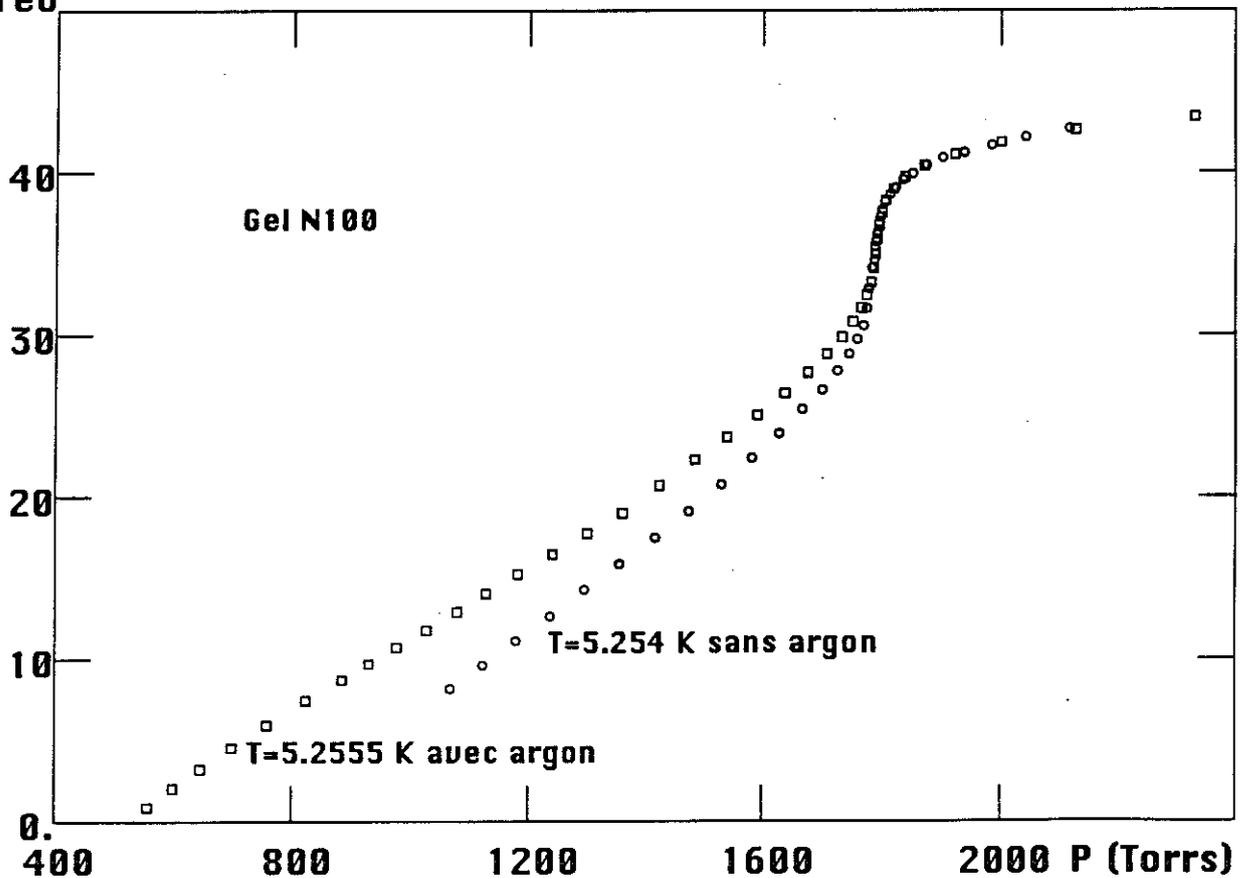
 $\Delta L/L * 1e6$ 

Fig. 14. Courbe de la dilatation d'un gel de densité $0,1 \text{ gcm}^{-3}$ recouvert d'un monocouche d'Argon (carrés) ou brute (ronds) pour des températures réduites semblables ($1-T/T_c = 6,5 \cdot 10^{-3}$ et $6,8 \cdot 10^{-3}$).

Discutons maintenant les lacunes du modèle : tout d'abord, dans la minimisation du potentiel de la théorie de Landau-Lifshitz, on a ignoré a priori la contribution due aux gradients du potentiel dans le gel. Le terme $c|\nabla\eta|^2$ qui en résulte n'est généralement pris en compte que près du point critique, où les fluctuations de densité dans le développement de Landau deviennent grandes. Or en fait ce terme dans notre cas doit exister même loin du point critique, puisqu'on trouve que les variations effectives du potentiel se font sur des distances courtes et donc les gradients de densité sont importants. Pour la même raison et dans la réalité, le passage dans le gel de ce qu'on peut appeler le liquide, à savoir le fluide confiné par les parois, au gaz se fait au minimum sur une épaisseur comparable à la longueur de corrélation du fluide. L'équation d'état pour le fluide n'est ainsi pas définie dans cette région.

Le dernier point concerne l'influence du choix de distribution utilisé dans notre modèle. Nous avons pour cela modifié notablement sa forme, en évitant une coupure aux basses énergies, mais les conclusions sont identiques.

Dans l'interprétation de ces mesures, la détermination des énergies mises en jeu pour les atomes près des parois reste un point faible. Pour obtenir une dernière vérification qualitative et quantitative, nous avons étudié ce qui se passait en modifiant le potentiel de Van der Waals de la silice. Pour cela, nous avons avant de remplir la cellule d'hélium déposé environ une monocouche d'Argon sur la surface du poreux, de sorte que le potentiel vu par les atomes proches des parois soit diminué, supprimant la première couche solide d'hélium. L'effet est montré sur la Fig. 14 pour deux températures très proches et l'on observe pour les faibles pressions d'hélium un changement important, alors que cela n'affecte pas la région près du point critique, justifiant notre interprétation.

Il faut alors discuter le coefficient de proportionnalité entre la dilatation du gel et notre modèle :

$$\frac{\delta\ell}{\ell} = \frac{-\gamma S}{VE_{SiO_2}} = \frac{k}{E_{SiO_2}} 27 P_c \int_{U_{min}}^{U_{max}} (P' - P'_\infty) \frac{\ln(U/U_{min})}{(U/U_{min})^\alpha} \frac{dU}{U_{min}}$$

où l'intégrale est écrite sans dimension et multipliée par $27 P_c$, soit 62,8 bars et le module élastique étant exprimé en bars, reste la constante sans dimension k à déterminer. En fait, dans notre étalonnage, ne connaissant pas précisément la valeur du module élastique du gel, nous avons estimé le coefficient de proportionnalité k/E_{SiO_2} . On obtient ainsi pour le gel de densité $0,26 \text{ gcm}^{-3}$ une valeur :

$$\frac{k}{E_{SiO_2}} 27 P_c = -0,79 \text{ dek} \quad \text{soit} \quad \frac{k}{E_{SiO_2}} = -0,0126 \text{ dek.bar}^{-1}$$

De ce qui précède, on obtient une valeur pour la dilatation du gel en se rappelant que $5 \cdot 10^{-3}$ dek correspondent à 1 micron de dilatation et en prenant 8200 micromètres pour la longueur du gel :

$$\frac{k}{E_{\text{SiO}_2}} = \frac{-0,0126 \text{ dek.bar}^{-1}}{-5 \cdot 10^{-3} \text{ dek.}\mu\text{m}^{-1}} \times \frac{1}{8200\mu\text{m}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^{-1} \text{ de dilatation}$$

En faisant abstraction du détail de ces chiffres, on aboutit à l'idée essentielle qu'un étalonnage absolu de la dilatation du gel est obtenu pour un changement de tension de surface par unité de volume de gel donné :

$$\frac{\delta\ell}{\ell} = \frac{k}{E_{\text{SiO}_2}} \times \text{Joules.m}^{-3}$$

or c'est précisément le but que nous nous étions fixé en regardant les propriétés des aérogels plein d'hélium au point critique liquide-gaz. Nous allons voir dans ce qui suit les conséquences d'un tel résultat à l'approche de la transition superfluide.

III. Conséquences sur la transition superfluide

Des mesures au point critique nous avons appris à la fois que *la tension de surface est responsable de la dilatation du gel* et également de manière quantitative *de combien se dilate le gel pour une énergie donnée mise en jeu*. L'objectif de ce chapitre va être de voir si cela ne suffit pas à interpréter le comportement du gel à la transition superfluide et si les effets de gradients de densité de l'hélium ne sont pas à l'origine de ce que l'on observe. Ce calcul utilise donc les propriétés mesurées dans la littérature de l'hélium en volume libre à la transition superfluide, de la même manière que l'on avait besoin d'une équation d'état pour l'hélium à son point critique.

A. Contribution de la tension de surface

La quantité à évaluer est donc le changement de tension de surface dû à la transition superfluide qui s'écrit :

$$\gamma S = - \int (P - P_{\infty}) dV$$

où cette fois P_{∞} fait référence à la pression de l'hélium liquide en volume libre et P à la pression de l'hélium dans le gel.

Faisons un développement au premier ordre pour voir les quantités thermodynamiques impliquées. Soit α_P le coefficient de dilatation thermique pour le gel :

$$\alpha_P = \frac{\partial V}{V \partial T} = \frac{1}{V E_{\text{SiO}_2}} \left(\frac{d(-\gamma S)}{dT} \right)_{P_{\infty}}$$

$$= \frac{1}{VE} \int_{-U_{\min}}^{-U_{\max}} \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\mu-\mu_{\infty}} \frac{dV}{dU} dU$$

où - U est le potentiel vu par l'hélium dans le gel, de sorte que le potentiel chimique μ d'un atome vaut $\mu = \mu_{\infty} - U$ avec μ_{∞} le potentiel chimique d'un atome non confiné. En faisant apparaître l'entropie s_4 et le volume molaire v_4 de l'hélium, on obtient :

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\mu-\mu_{\infty}} = \left(\frac{s_4 - s_{4\infty}}{v_4 - v_{4\infty}} \right)$$

Au premier ordre en pression si l'on introduit le coefficient de dilatation thermique β_P de l'hélium et sa compressibilité K_T , on trouve

$$s_4 - s_{4\infty} = -v_{4\infty} \beta_P \Delta P \quad \text{et} \quad v_4 - v_{4\infty} = -v_{4\infty} K_T \Delta P$$

soit finalement :

$$\alpha_P = \frac{1}{VE} \int \frac{\beta_P}{K_T} dV$$

Ce résultat indique que la tension de surface au premier ordre donne une contribution au coefficient de dilatation thermique du gel qui n'est pas simplement la dilatation thermique de l'hélium mais celle-ci divisée par la compressibilité de l'hélium qui est également singulière à la transition superfluide.

Cela explique la ressemblance apparente entre la courbe de dilatation du gel et la courbe de densité de l'hélium avec la température. Ceci suppose cependant que la tension de surface est un effet majeur dans la dilatation du gel ce que nous allons prouver.

B. Thermodynamique de l'hélium en volume libre

Le calcul que nous voulons effectuer est celui de l'intégrale pour la tension de surface, en se servant des équations thermodynamiques pour l'hélium à la transition superfluide. De manière pratique, toutes les quantités sont exprimées en fonction de la pression, de sorte que l'on cherche à calculer pour chaque température :

$$\begin{aligned} \gamma S &= - \int (P - P_{\infty}) dV = -V \int_{-U_{\min}}^{-U_{\max}} (P - P_{\infty}) \frac{dn}{dU(P)} dU(P) \\ &= V \int_{P_{\min}}^{P_{\max}} (P - P_{\infty}) \frac{\ln(U(P)/U(P_{\min}))}{(U(P)/U(P_{\min}))^{\alpha}} \frac{1}{U(P_{\min})} v_4 dP \end{aligned}$$

avec le volume molaire de l'hélium $v_4 = -dU(P)/dP$ et où les paramètres de la distribution sont ceux obtenus au point critique.

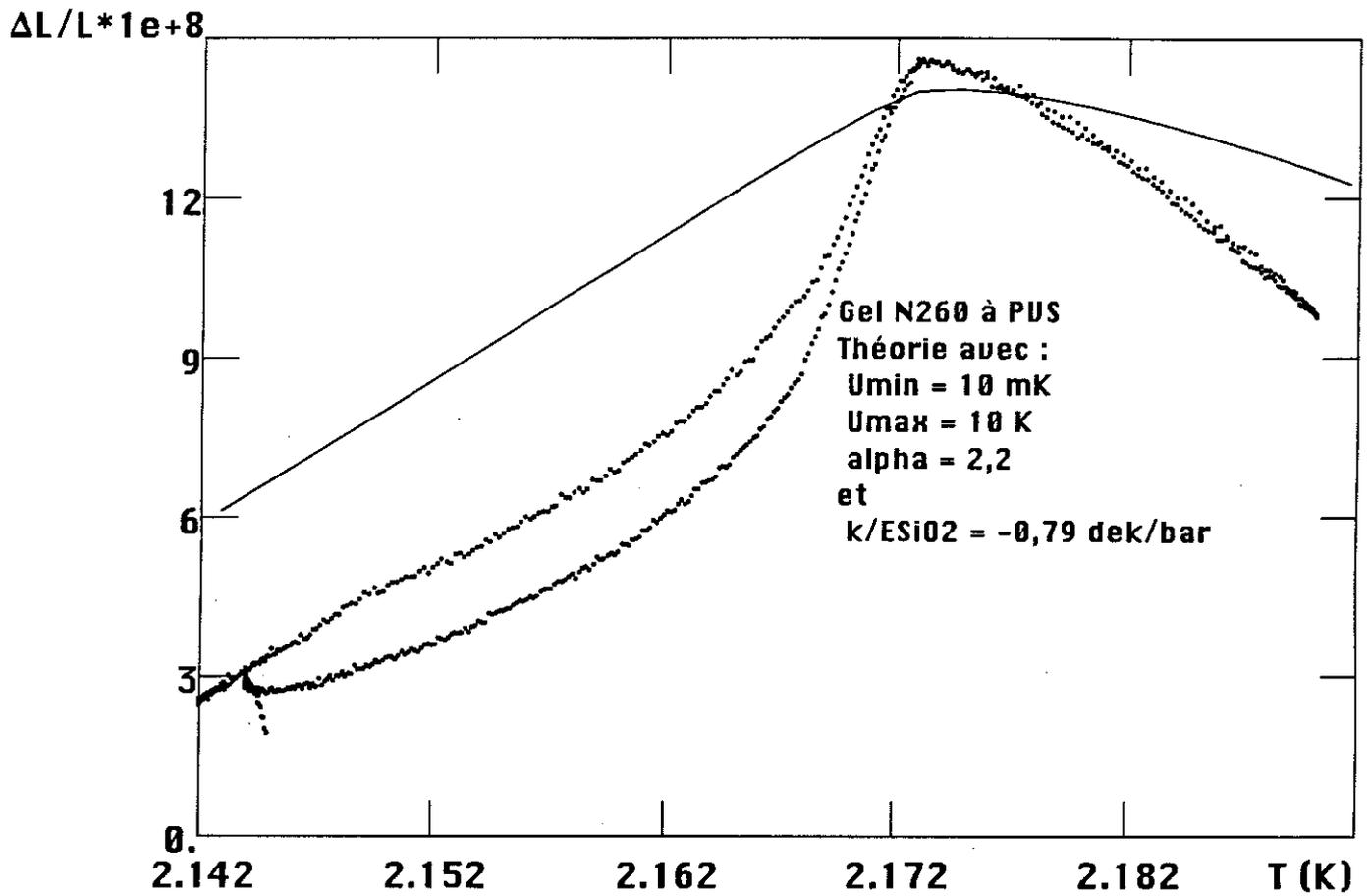


Fig. 15. Courbe de la dilatation à la transition superfluide pour le gel de densité $0,26 \text{ gcm}^{-3}$ et comparaison avec la théorie pour la tension de surface pour le jeu de paramètres déterminé au point critique liquide-gaz de l'hélium.

Pour calculer cette intégrale, les données existantes sur l'hélium en volume libre sont difficiles à trouver. En effet, il nous faut pour chaque pression et température connaître précisément le volume molaire de l'hélium. Celui-ci est obtenu par intégration des mesures de dilatation thermique de l'hélium, ainsi que des valeurs de $T_\lambda(P)$ et $v_4(T_\lambda)$. Nous avons utilisé pour ce faire soit des formules empiriques avec des divergences logarithmiques^[Elwell 1967] :

$$\beta_P = A_1(P) \log(T - T_\lambda(P)) + D_1(P) \quad \text{pour } T > T_\lambda(P)$$

$$\beta_P = A_2(P) \log(T_\lambda(P) - T) + D_2(P) \quad \text{pour } T < T_\lambda(P)$$

soit avec des exposants critiques^[Mueller 1976]

$$\beta_P = -1,11A(P)(T/T_\lambda-1)^{-\alpha} (1+1,11D(P)(T/T_\lambda-1)^{1/2})/\alpha + \beta_P(T_\lambda) \quad \text{pour } T > T_\lambda(P)$$

$$\beta_P = -A(P)(T/T_\lambda-1)^{-\alpha} (1 + D(P)(T/T_\lambda-1)^{0,5})/\alpha + \beta_P(T_\lambda) \quad \text{pour } T < T_\lambda(P)$$

L'avantage de ces expressions compactes et d'avoir à la fois le comportement en pression à travers les coefficients et celui en température. Néanmoins, elles ne représentent correctement les mesures que suffisamment près du point λ et des déviations notables apparaissent rapidement en s'en écartant. Les divergences logarithmiques sont à ce point de vue préférables quand on se situe quelques 10 mK en dessous ou en dessus de T_λ .

Ces expressions permettent également d'obtenir les valeurs du potentiel chimique $\mu(P,T)$ modifié par la présence du gel. (La pression efficace vue par les atomes d'hélium s'échelonne de celle de l'hélium solide P_{\max} près des parois à quasiment celle des atomes libres P_∞ à l'extérieur du gel). Pour obtenir ces valeurs avec suffisamment de précision, le calcul est effectué de la manière suivante : pour une température fixée et pour des pressions s'étalant entre 0 et 30 bars, le volume molaire et la compressibilité correspondants sont rentrés dans un tableau. On intègre alors le volume molaire de proche en proche pour obtenir le potentiel chimique :

$$\mu(P+\Delta P) = \mu(P) + \int_P^{P+\Delta P} v_4(p,T) dp$$

Une bonne précision pour cette intégrale est obtenue en intégrant un polynôme pour $v_4(p,T)$, dont les coefficients sont fixés par $v_4(P,T)$, $v_4(P+\Delta P,T)$ et les pentes $dv_4/dP = -v_4K_T(P,T)$ et $-v_4K_T(P+\Delta P,T)$.

Le calcul de la tension de surface ne dépend alors plus que des paramètres choisis pour la distribution des potentiels de Van der Waals dans le gel déterminée au point critique et surtout l'amplitude des déformations donnée par k/E_{SiO_2} est connue ! La Fig. 15 présente le résultat obtenu à la transition superfluide pour le gel de densité $0,26 \text{ gcm}^{-3}$ obtenu sans paramètre ajusté. On constate ainsi que l'ordre de grandeur trouvé pour la dilatation est le même que celui mesuré. Ceci est d'autant plus remarquable que les énergies mises en jeu dans la tension de surface sont trois ordres de grandeur inférieures

à l'énergie libre totale mise en jeu pour l'hélium à la transition superfluide. Ce résultat qui n'était pas évident a priori signifie que la contribution de la tension de surface est un effet majeur dans l'interprétation de l'anomalie de dilatation mesurée sur le gel.

C. Déviations du modèle

Un premier point concerne les déviations observées loin de la transition superfluide : des écarts systématiques apparaissent en effet dans la région où les formes utilisées pour l'équation d'état de l'hélium en volume libre s'éloignent de la réalité. Le rôle de ces déviations peut être évalué en comparant les résultats obtenus pour des divergences logarithmiques de ceux obtenus avec des exposants critiques. Il s'avère par exemple que si l'on prend comme point de repère la température du maximum pour la densité de l'hélium (voir Fig. 1) qui est mesuré à 6 mK au-dessus de T_λ , il arrive à 10 mK dans le premier cas et à 18 mK dans le deuxième. Ceci a pour conséquence de modifier notablement l'allure de la courbe théorique obtenue, mais ne change pas nos conclusions sur l'ordre de grandeur obtenu. Ce problème pratique lié à la nécessité d'une équation d'état exacte pour l'hélium pouvant dans le principe être éliminé.

En revanche, quelques soient les données utilisées pour établir cette courbe théorique ou le jeu de paramètres compatibles avec les mesures au point critique, on ne parvient pas à produire une courbe présentant un comportement singulier avec un point d'inflexion aussi marqué que celui mesuré. C'est ce point précis qui est discuté dans cette dernière partie.

DISCUSSION SUR LA TRANSITION
SUPERFLUIDE

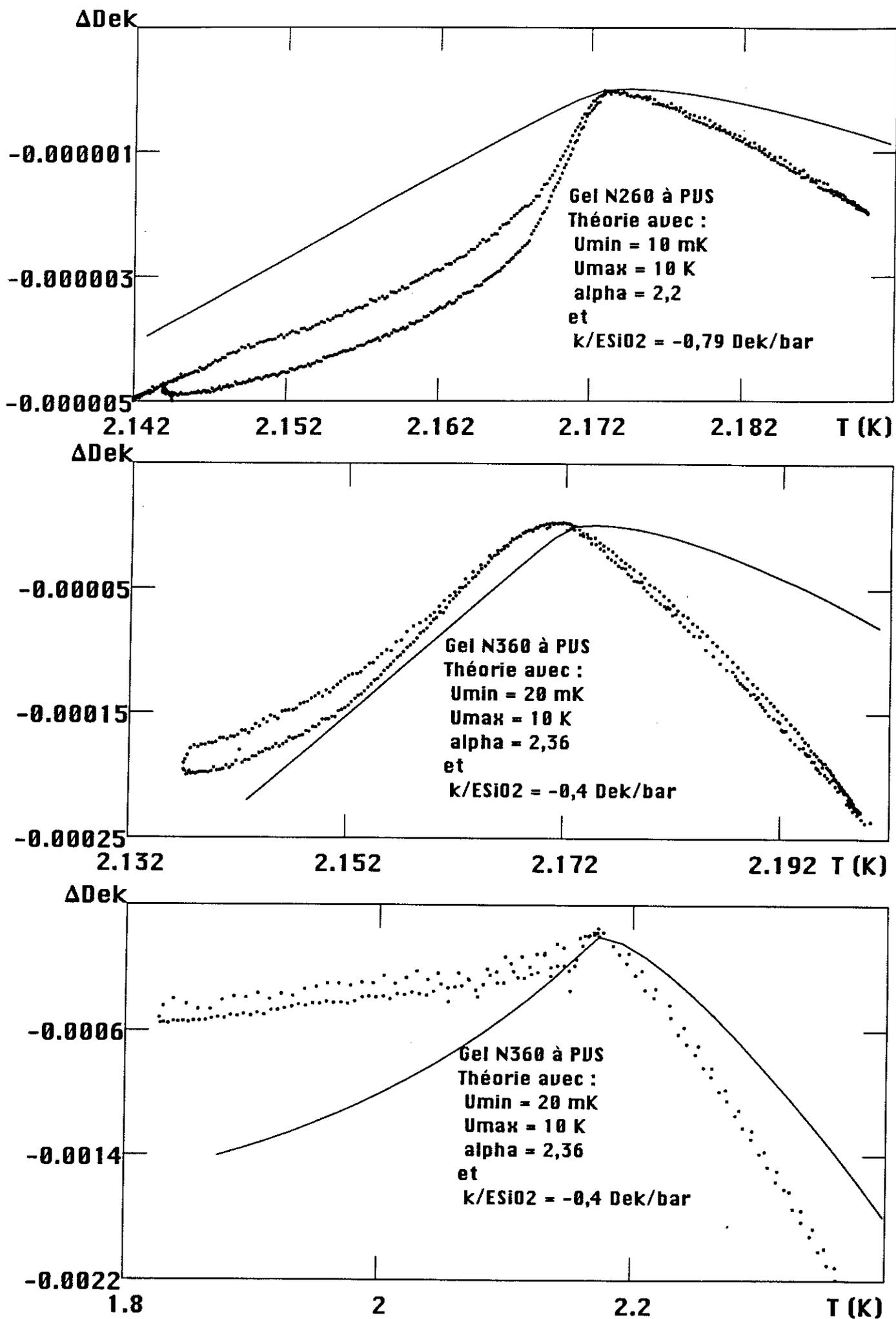


Fig. 1. Mesures et courbes calculées sans paramètre ajusté pour l'effet de la tension de surface sur la dilatation de gels de densités 0,26 et 0,36 gcm^{-3} et pour différentes échelles de température.

Dans cette dernière partie, je vais discuter la mise en ordre des différentes pièces du puzzle que les parties précédentes constituent. Les mesures de dilatation du gel à la transition superfluide prouvent qu'un comportement critique existe, mais que des explications simples faisant intervenir la tension de surface peuvent être données pour l'ordre de grandeur de l'énergie mise en jeu d'après les mesures au point critique liquide-gaz. Je vais donc dans un premier temps montrer comment il est possible de séparer ces deux contributions dans nos expériences. Par la suite, les mesures récentes qui existent pour l'hélium dans les aérogels sont comparées avec les moyennes que nous calculons en considérant simplement l'effet du confinement de l'hélium par les forces de Van der Waals dans le gel. Les principales caractéristiques de la transition sont alors retrouvées à l'exception de ce qui se passe très près du point critique, c'est-à-dire quand la longueur de corrélation diverge. Je propose alors un mécanisme de percolation pour rendre compte des mesures de densité superfluide dans le milieu poreux.

I. Retour à la transition superfluide

A. Singularité ou tension de surface ?

Le résultat de notre calcul sans paramètre ajusté pour la tension de surface pour deux gels de différentes densités et pour différentes échelles de température (cf. partie précéd.) est montré sur les Fig. 1 & 3, que l'on peut comparer aux mesures de dilatation. Il s'avère qu'un désaccord systématique apparaît à partir d'une température T_d et jusqu'à une température bornée par T_λ de l'hélium en volume libre avec un changement de courbure marqué. On constate également que ce changement dépend de la densité de l'aérogel et que la *région singulière* peut devenir très étroite en température pour le gel de densité $0,10 \text{ gcm}^{-3}$, donnant l'impression d'un saut. Suffisamment au-dessus et au-dessous en température de cette *région* que nous appellerons *intermédiaire*, le comportement d'un gel à l'autre devient semblable et peut s'interpréter en terme de tension de surface.

Dans le régime intermédiaire, la dilatation du gel est affectée par la transition superfluide, et l'effet produit est d'autant plus important que le gel est compressible. Si cet effet n'est pas causé par les forces de Van der Waals, un autre ingrédient doit intervenir dans la physique des déformations, à savoir l'approche de la transition de phase. Nous avons en effet considéré dans notre modèle une longueur de corrélation nulle pour les fluctuations du paramètre d'ordre de l'hélium superfluide. Or c'est précisément à cet endroit que la tension de surface ne rend pas compte de nos résultats. Ce changement de régime entre les longueurs de corrélation atomiques et les grandes longueurs de corrélation est physiquement la ligne de rupture entre le modèle pour la dilatation du gel basé sur des arguments de longueur de corrélation pour les fluctuations du paramètre d'ordre et celui

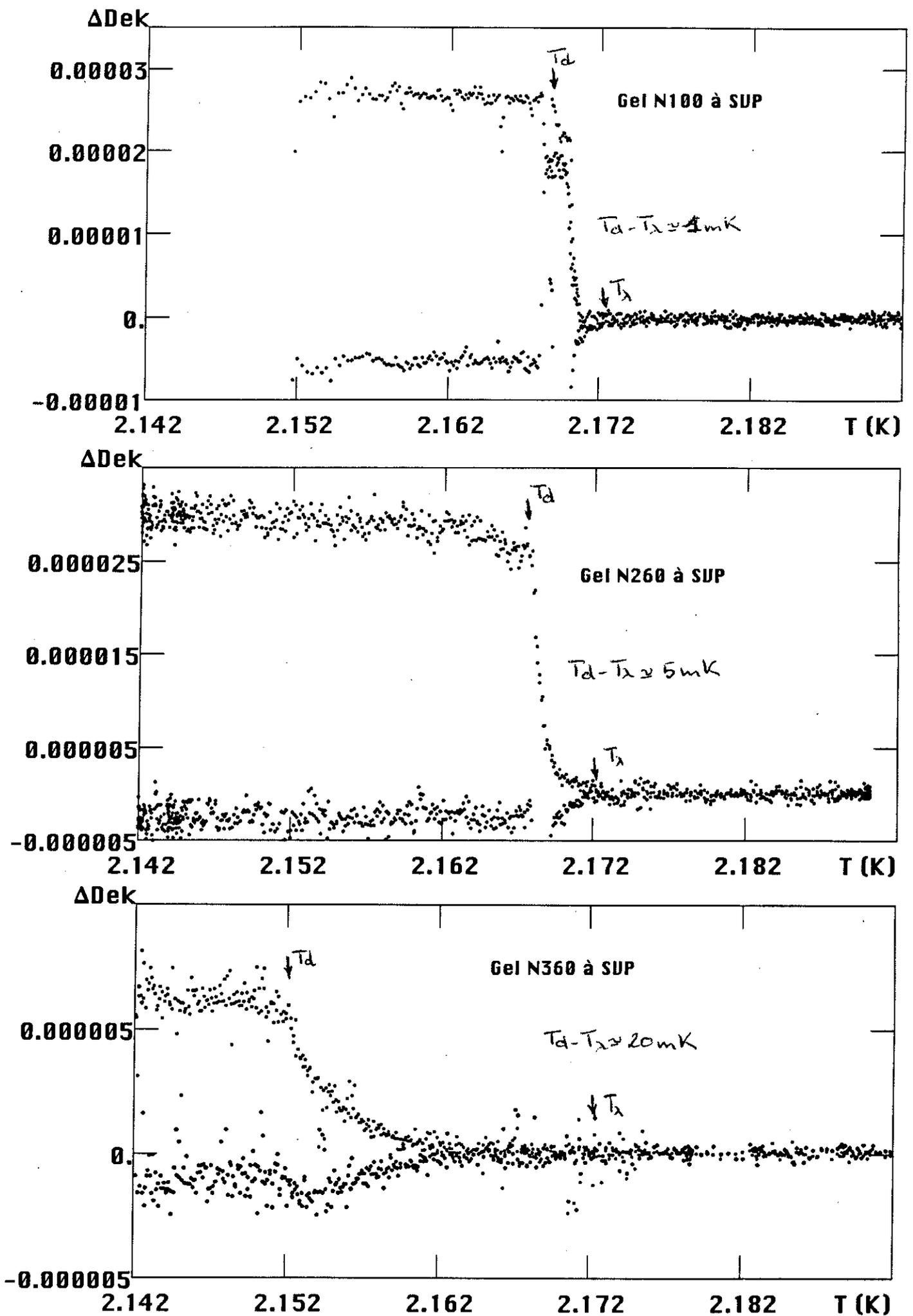


Fig. 2. Amplitude des oscillations de pression fontaine pour des aérogels de densités 0,10-0,26 et 0,36 gcm⁻³.

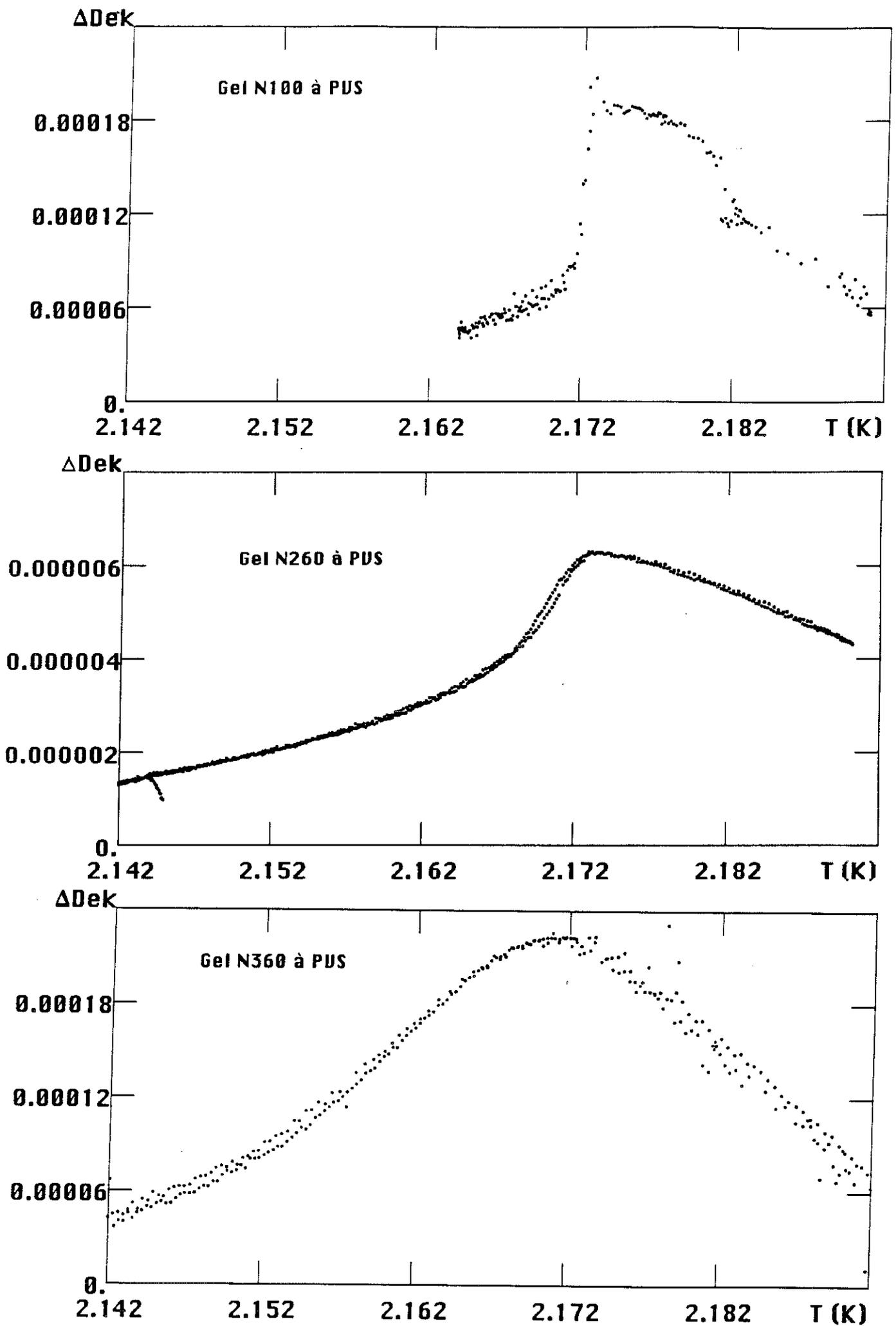


Fig. 3. Mesures de dilatation thermique pour les aérogels de densités 0,10-0,26 et 0,36 gcm^{-3} pour la même échelle de température.

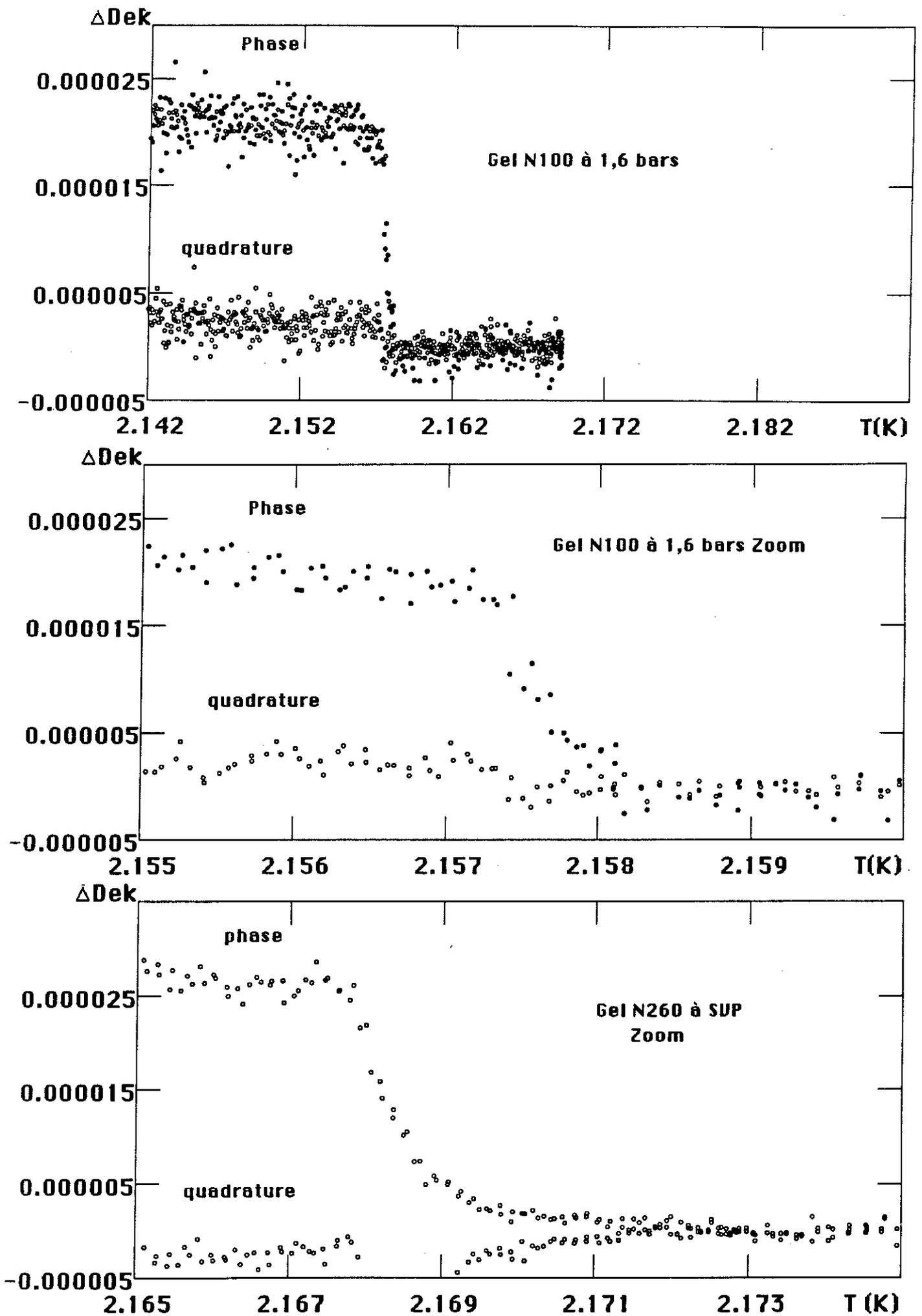


Fig. 4. Agrandissement en température pour la largeur de décroissance des oscillations de pression fontaine pour des aérogels de densités 0,10 et 0,26 gcm^{-3} mesurée à 1,6 bars et à pression de vapeur.

basé sur la thermodynamique de l'hélium à l'équilibre avec une *équation d'état locale* qui néglige ces fluctuations.

La difficulté ou l'intérêt essentiel de ces résultats est leur différence par rapport aux mesures existantes de l'hélium dans les aérogels. Dans notre modèle initial sur le couplage entre superfluidité et dilatation des aérogels, la quantité que nous avons évaluée est un coefficient de dilatation thermique α_p pour le gel qui est proportionnel à la chaleur spécifique de l'hélium confiné. On devrait donc obtenir premièrement que le point d'inflexion de la courbe de dilatation thermique du gel arrive à la température de transition superfluide de l'hélium dans le gel et deuxièmement que le comportement critique corresponde aux mêmes exposants critiques que ceux déterminés en chaleur spécifique ou par les mesures de dilatation thermique de l'hélium.

Afin de préciser ces deux points, on peut revenir en arrière et comparer la Fig. 6 de la première partie qui correspond aux mesures de chaleur spécifique de Wong et al. [Wong 1990] avec la dérivée numérique de la courbe de dilatation thermique pour le gel N260 représentée sur la Fig. 13 de la deuxième partie.

Malgré la faible qualité de la dérivation, une différence essentielle apparaît concernant le comportement singulier sur la dilatation du gel qui est plus "critique", dans la mesure où l'exposant α correspondant est supérieur à -1. En effet, dans les mesures de chaleur spécifique, la température critique est approchée de manière presque linéaire ce qui correspond à un exposant proche de -1. Il semble donc que nous ayons affaire à une donnée entièrement nouvelle sur l'hélium dans les aérogels, dont nous allons exploiter quelques propriétés immédiates.

B. La transition superfluide dans le gel

La Fig. 2 présente de manière systématique pour des gels de densités différentes (0,10 - 0,26 et 0,36 gcm⁻³) la décroissance de l'amplitude des oscillations de pression fontaine avec la température. L'amplitude totale des oscillations est exprimée en unité de dekatran, et diminue globalement avec l'augmentation du module élastique du gel. A partir d'une température de décroissance T_d qui dépend de l'aérogel, l'amplitude de ces oscillations de pression fontaine décroît et s'annule avant (ou avec ?) la température de transition T_λ de l'hélium en volume libre. En comparant ce résultat avec les mesures dans la région intermédiaire de la Fig. 3, on peut constater que la largeur de la transition approximativement donnée par $T_\lambda - T_d$ est corrélée avec la largeur de disparition de la pression fontaine et que la température T_d est alors parfaitement identifiée.

Ce résultat est d'autant plus frappant que $T_\lambda - T_d$ pour le gel le plus dense correspond à 20 mK et moins d'1 mK pour le gel le moins dense. L'effet fontaine manifestement lié à la présence de superfluide dans le gel ne permet donc pas de déterminer de manière indiscutable une température de transition superfluide comme on pouvait le supposer. En revanche, le lien avec la largeur de la région intermédiaire est un argument essentiel pour considérer que ce sont deux manifestations différentes d'un même phénomène.

Ces valeurs mesurées pour T_d (voir agrandissement sur la Fig. 4) sont suffisamment différentes de celles mesurées par le groupe de J.D. Reppy à Cornell pour considérer qu'elles ne correspondent pas à la température critique T_c déterminée conjointement par les mesures d'oscillateur de torsion et les mesures de chaleur spécifique. D'après nos mesures, T_c se trouve quelque part entre T_d et T_λ .

Un point essentiel dans le travail à venir sera donc de comprendre pourquoi ces deux régimes non pas été observés par ailleurs.

C. Mesures sous pression

L'étude du comportement de l'hélium sous pression dans les aérogels est également envisagée, puisque c'est une variable thermodynamique qui modifie largement les amplitudes critiques pour la dilatation thermique α_p et la chaleur spécifique C_p de l'hélium. Dans ce cas, les caractéristiques de la transition sont essentiellement les mêmes aussi bien pour la dilatation thermique du gel que pour les mesures de pression fontaine. Dans ce travail préliminaire, nous avons retrouvé le décalage global de la température de transition sous l'effet de la pression et les courbes de dilatation du gel sont largement modifiées. Le calcul de type "tension de surface" semble pouvoir rendre compte qualitativement de ces changements.

II. Comparaison et conséquences

A. Effet des gradients de potentiel sur la transition

Une autre conséquence importante de l'existence de gradients concerne l'interprétation des mesures d'exposants critiques. En effet, dans les mesures thermodynamiques comme celles de chaleur spécifique C_p ou de dilatation thermique β_p de l'hélium, on mesure la contribution de tout l'hélium dans le gel, de l'hélium le moins confiné à l'hélium solide sur les parois.

Dans la plupart des milieux poreux, le rapport entre hélium à la surface et hélium en volume reste cependant faible. Dans le cas d'un aérogel de densité égale à $0,1 \text{ gcm}^{-3}$, de surface spécifique $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, de porosité 95 %, on trouve qu'un atome sur cinquante est sur les parois. Cela signifie que pour la superfluidité, on obtient une moyenne pondérée par la pression efficace subie par les atomes due aux interactions de Van der Waals. Même si la transition superfluide correspond à regarder des volumes corrélés sur des longueurs largement supérieures à 50 atomes, les exposants critiques en sont peut-être affectés. Ayant déterminé la carte de potentiel pour l'hélium dans l'aérogel, notre objectif est donc de prédire la valeur moyenne pour les quantités comme la chaleur spécifique à pression constante C_p , la dilatation thermique de l'hélium β_p ou la densité superfluide ρ_s .

B. Comparaison aux mesures de chaleur spécifique de l'hélium

Le calcul de la moyenne d'une quantité quelconque X sur le volume V du gel est traité de la même manière que le calcul de la tension de surface vu précédemment. Si $-U$ est le potentiel dont dérivent les forces de Van der Waals, qui varie entre le potentiel minimum U_{\min} pour l'hélium le moins confiné et U_{\max} près des parois, on écrit :

$$\langle X \rangle = \frac{1}{V} \int X \, dV = - \int_{-U_{\min}}^{-U_{\max}} X \frac{dV}{V dU(P)} \, dU(P)$$

qui devient avec le choix de distribution que nous avons fait pour le potentiel à l'intérieur du gel :

$$\langle X \rangle = \frac{1}{C} \int X \frac{\ln(U(P)/U(P_{\min}))}{(U(P)/U(P_{\min}))^\alpha} \frac{1}{U(P_{\min})} v_4 \, dP$$

où v_4 est le volume molaire de l'hélium 4 et C la constante de normalisation pour la distribution.

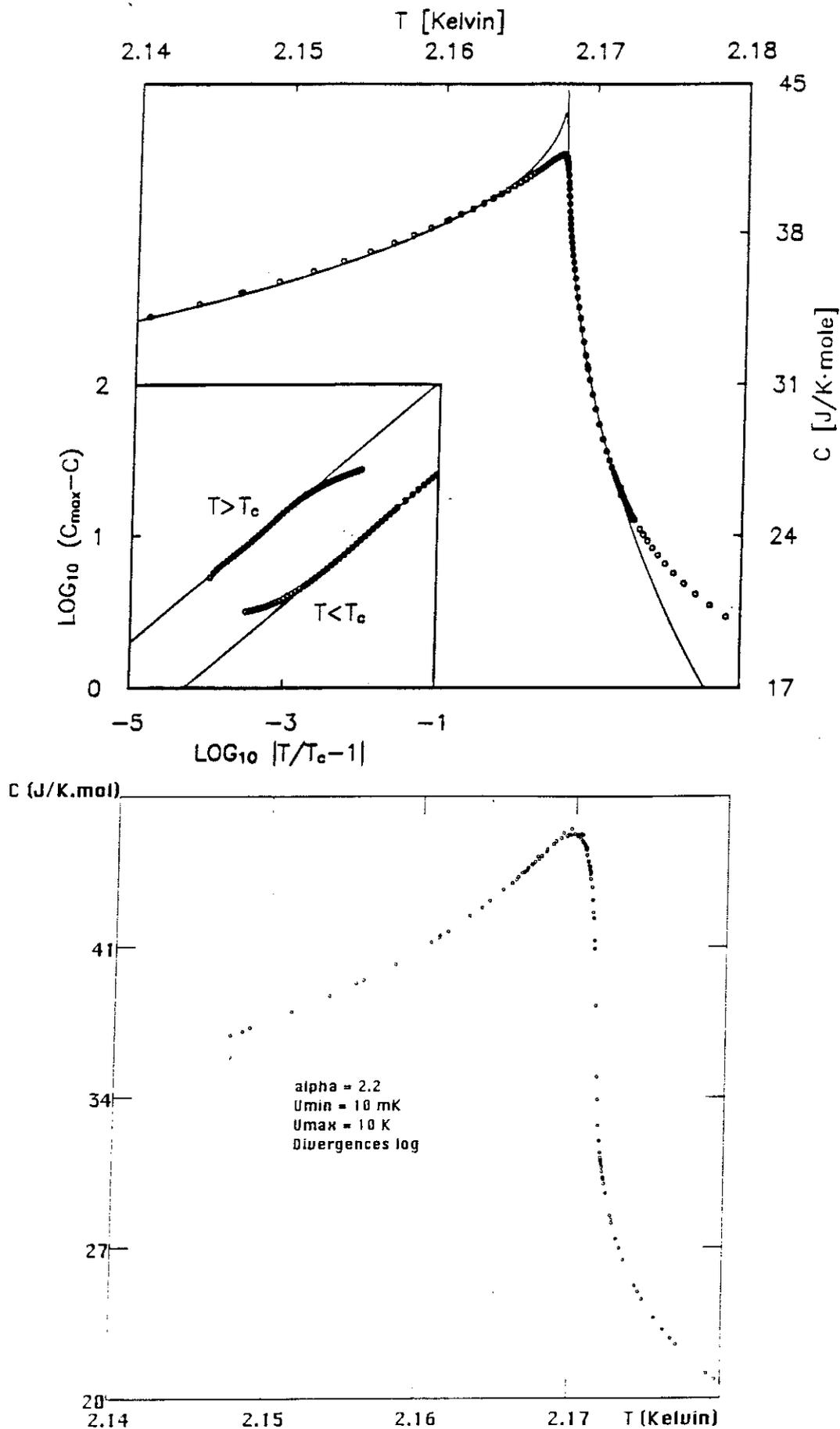


Fig. 5. En haut : mesures de chaleur spécifique pour un aérogel de densité $0,133 \text{ g cm}^{-3}$ en fonction de la température. La courbe continue correspond à un comportement singulier pour la chaleur spécifique obtenu pour $\alpha = \alpha' = -0,43$ et compatible avec l'exposant pour la densité superfluide (d'après [Wong 1993]). En encart : les mêmes courbes dans des coordonnées logarithmiques.

En bas : Résultat du calcul numérique pour la chaleur spécifique moyenne de l'hélium confiné dans le gel. (voir texte)

A partir de formules empiriques pour X pour l'hélium en volume libre, et de la variation de cette quantité avec la pression, il est alors possible de calculer l'intégrale à différentes températures ou pressions imposées au système hélium + gel. Ce calcul est relativement coûteux en temps, aussi les résultats très récents que nous présentons correspondent au seul jeu de paramètres définis pour le gel de densité $0,26 \text{ gcm}^{-3}$ au point critique liquide gaz, avec $\alpha = 2,2$, $U_{\min} = 10 \text{ mK}$ et $U_{\max} = 10 \text{ K}$.

Le résultat pour la moyenne de la chaleur spécifique dans le gel est représenté sur la Fig. 5, et comparé avec les mesures de chaleur spécifique pour un aérogel de densité $0,133 \text{ gcm}^{-3}$ [Wong 1993]. Les données pour l'hélium en volume libre [Ahlers 1973] correspondent à des divergences logarithmiques, et le bruit numérique est responsable de la petite dispersion qui existe sur le résultat du calcul près du maximum pour la chaleur spécifique.

On constate sur cette figure et malgré un choix pour la distribution qui n'est pas spécifiquement adapté à la densité du gel mesuré plusieurs points communs.

Tout d'abord, ces deux courbes diffèrent qualitativement de l'hélium en volume libre, qui présente une anomalie de chaleur spécifique très divergente, et relativement symétrique par rapport à la température de transition T_λ . Or ceci ne se retrouve pas pour les gels dans les mesures de chaleur spécifique (et également dans la dilatation thermique β_P de l'hélium) où la température critique est approchée de manière presque linéaire au-dessous de T_c , avec un exposant α proche de -1 , et de façon plus divergente par valeurs supérieures. Or cette asymétrie entre α et α' est à l'origine de la difficulté pour extraire un exposant critique des mesures thermodynamiques de l'hélium dans les aérogels. Cela se voit nettement sur les mesures de Wong et al. où la tentative est faite d'adopter pour α et α' la même valeur, obtenue à partir des résultats de loi d'échelle et des mesures de densité superfluide dans le gel avec $\alpha = \alpha' = -0,43$.

Notre simulation présente ce caractère asymétrique, avec des changements de pentes au-dessus et au-dessous de T_c comparables aux mesures. Ceci laisse à penser qu'une partie de la physique de l'hélium dans les aérogels est contenue dans ce problème de compression.

Nous allons continuer d'étayer cette hypothèse en discutant les mesures récentes de dilatation thermique de l'hélium dans les aérogels.

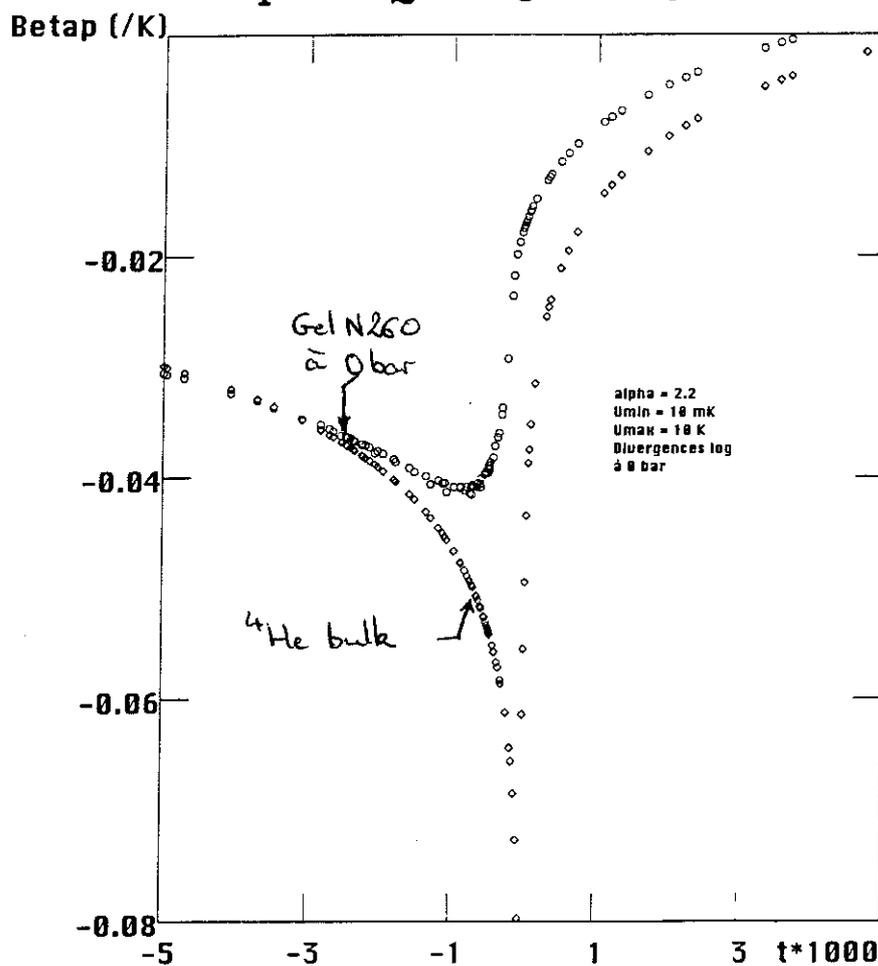
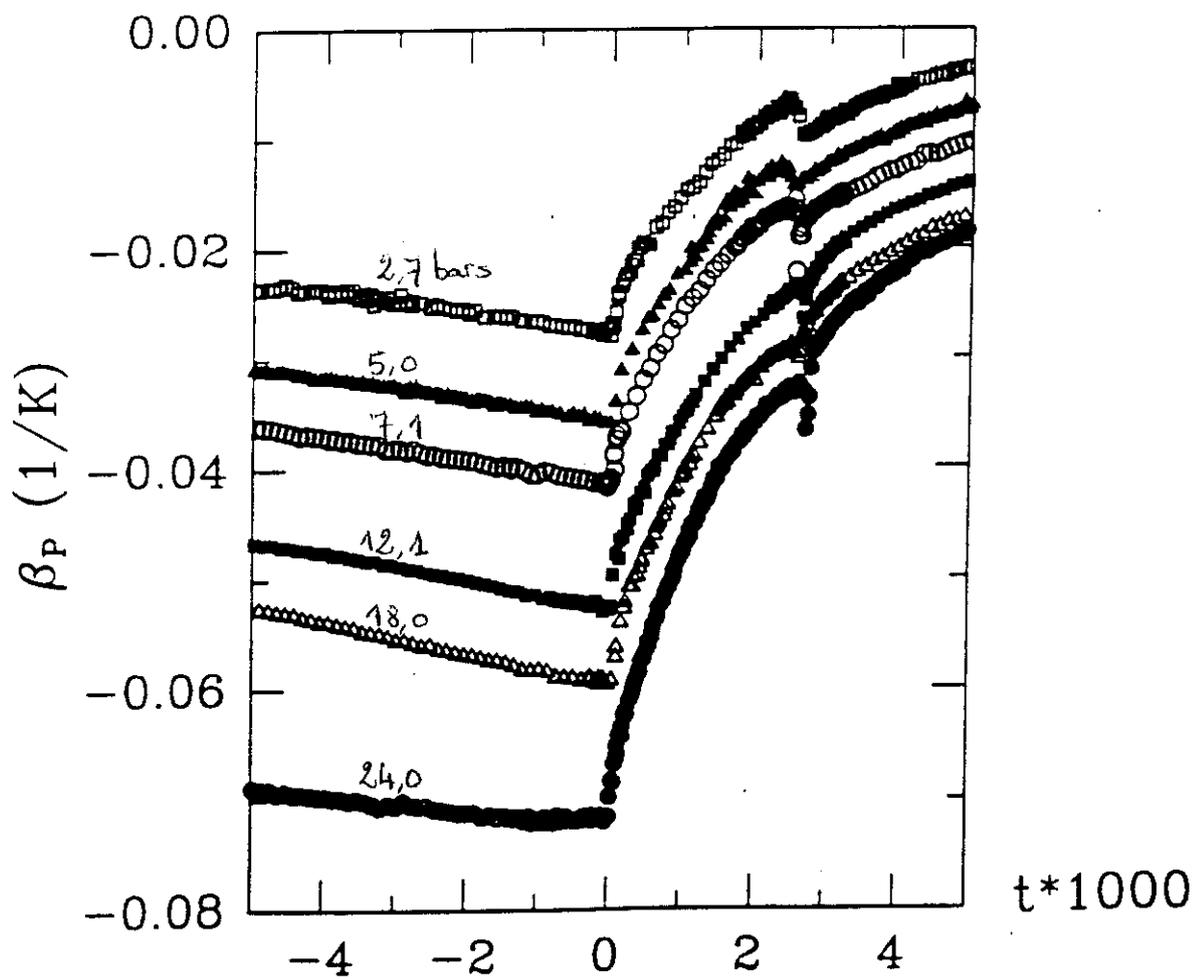


Fig. 6. En haut : mesures du coefficient d'expansion thermique pour différentes pressions d'hélium pour un aérogel avec 90 % de porosité en fonction de la température réduite $t = 1 - T/T_c$. En haut en bas : 2.7, 5.0, 7.1, 12.1, 18.0 et 24. 0 bars. (d'après [Larson 1992]).

En bas : Résultat du calcul numérique pour le coefficient d'expansion thermique moyen pour l'hélium confiné dans le gel et coefficient d'expansion thermique pour l'hélium en volume libre.(voir texte)

C. Comparaison aux mesures de dilatation thermique de l'hélium

Les mesures très récentes de Ahlers et al.^[Larson 1992] de dilatation thermique β_P de l'hélium dans les aérogels présentées sur la Fig. 6 sont très semblables aux mesures de chaleur spécifique. Au-dessous de la température de transition T_c du gel, l'exposant critique α est proche de -1 et augmente au-dessus de T_c , de sorte que si l'on impose le même exposant au-dessous et au-dessus de T_c , la valeur obtenue pour α est proche de -0,6 à pression de vapeur.

Le calcul numérique pour le coefficient de dilatation thermique moyen dans le gel est également obtenu à partir de formules empiriques contenant des divergences logarithmiques pour l'hélium en volume libre^[Elwell 1967]. Il est effectué pour une pression extérieure du fluide correspondant à la pression de vapeur saturante, mais l'allure des courbes de coefficient de dilatation thermique n'est modifiée qualitativement que peu par la pression, comme on le voit sur les mesures. Nous avons également laissé la courbe pour la dilatation thermique de l'hélium en volume libre à titre de comparaison.

On constate sur les mesures que le confinement de l'hélium par le milieu poreux n'est pas un effet mineur, puisque l'allure générale de la courbe est largement différente de la situation en volume libre. Ces mesures ont également la particularité de montrer une petite contribution au-dessus de la température critique dans le gel due à un faible volume résiduel d'hélium non confiné dans la cellule expérimentale, procurant ainsi une signature de $T\lambda$.

Comme pour les mesures de chaleur spécifique - mais ces deux quantités sont reliées par la thermodynamiques - le calcul rend compte à la fois des changements de pente et de l'ordre de grandeur mesuré pour la dilatation thermique.

On peut cependant insister sur une différence importante que nous discutons par la suite : les mesures de C_P ou de β_P ne présentent pas d'arrondissement à l'approche du point critique, ce qui est le cas des calculs où nous faisons la somme sur de l'hélium à des pressions différentes.

Avant d'éclaircir ce point, il est intéressant de discuter une autre conséquence importante possible du confinement du fluide par la silice.

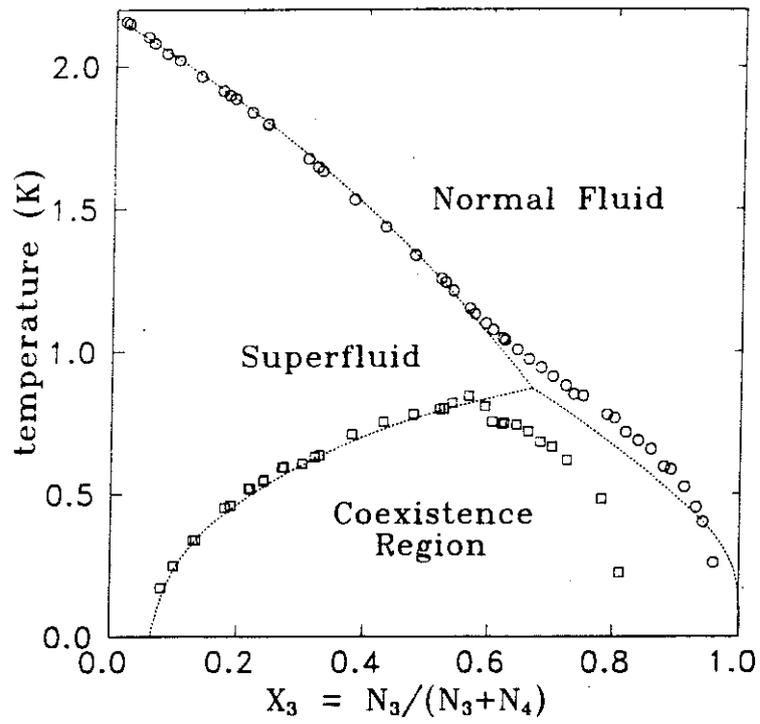


Fig. 7. Diagramme de phase du mélange ^3He - ^4He dans les aérogels de silice (d'après [Kim 1993]).

D. Conséquence sur le diagramme de phase ^3He - ^4He

La présence de gradients de densité d'hélium dans les aérogels a d'autres conséquences importantes, comme le montre une expérience récente de Chan et al. [Kim 1993] sur le diagramme de phase ^3He - ^4He présenté sur la Fig. 7. En dehors de la ligne qui sépare la région de mélange normal du mélange superfluide et de la ligne de séparation de phase, il existerait une région riche en ^3He qui serait superfluide. Cette interprétation est obtenue par des mesures d'oscillateurs de torsion pour la séparation fluide normal-superfluide, et par l'observation d'une dissipation associée à la séparation de phase quand pour une concentration donnée, la température excède la température de coexistence. L'existence d'une telle région si elle se confirme a un intérêt majeur.

Afin de prouver que cet effet n'est pas trivialement dû à la localisation par les interactions de Van der Waals d'un fluide d'hélium 4 dont le mouvement de point 0 est inférieur à l'hélium 3, ces résultats sont comparés avec le comportement de films d'hélium 4. Pour cela, les auteurs ont réalisé des mesures d'oscillateur de torsion sur des films d'épaisseurs correspondantes aux concentrations en ^4He dans les mélanges. Il apparaît ainsi que la superfluidité est beaucoup plus "progressive" dans le cas de mélanges.

Quelles informations apportent nos mesures sur ce résultat ? Tout d'abord, on a montré la possibilité pour l'aérogel de créer des gradients de densité importants susceptibles de confiner l'hélium 4 pur. L'effet de mélange avec l'hélium 3 va renforcer cet effet en repoussant les atomes d'hélium 4 vers les parois. De plus, on a montré que tous les atomes dans le gel voient leur potentiel chimique modifié par la présence des parois. On comprend alors qu'il peut exister tout une série d'états de concentrations intermédiaires où les gradients de densité permettent de stabiliser le mélange, sur une longueur efficace beaucoup plus grande que la longueur de cohérence des films d'hélium 4 pur.

Ces considérations sont très proches de mesures précédentes [Romagnan 1978] sur l'effet des parois sur des films de mélanges ^3He - ^4He , qui montrent qu'en fonction de la température et de la concentration en hélium 4, la superfluidité peut avoir lieu soit depuis les parois, soit depuis la surface libre concentrée en hélium 3.

Si la superfluidité apparaît dans les films d'hélium 4, l'existence d'une interface avec ^3He devrait être observable par la dilatation du gel. Il est peut-être possible également d'observer la séparation de phase macroscopique en ^3He +gel et ^4He +gel que Kim et al. ont observée.

III. Propriétés dans la région critique

Dans ce paragraphe, nous porterons notre attention sur les propriétés de la région critique déterminée par les mesures de pression fontaine, à travers les trois problèmes suivants :

i/ A partir du signe positif de la pente pour la dilatation des gels et son désaccord avec l'évaluation de la première partie, nous allons proposer un mécanisme pour préciser la nature du couplage de la superfluidité avec la géométrie du poreux

ii/ De la décroissance de l'amplitude des oscillations de pression fontaine dans la région entre T_d et T_λ , nous allons déduire une description physique de ce qui est observé, qui fait intervenir un processus de percolation pour l'hélium superfluide à la transition de phase

iii/ De ces considérations, nous discuterons enfin ce qui est attendu pour les mesures de densité superfluide de l'hélium dans les aérogels, que nous comparerons aux expériences.

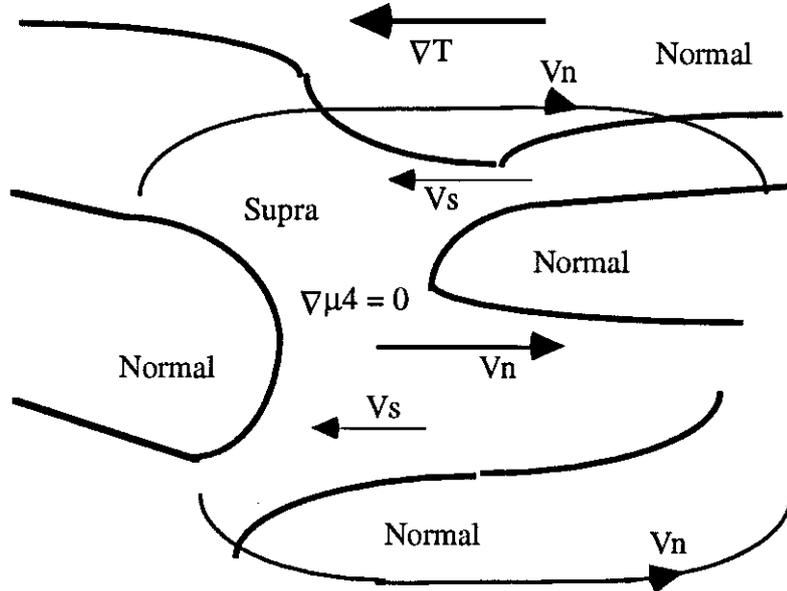
A. Signe de la pente pour la dilatation du gel

La température T_d à laquelle les oscillations de pression fontaine décroissent correspond certainement à un changement de régime par rapport aux problèmes vus précédemment à travers les explications par la tension de surface, puisque très près de la transition superfluide, on s'attend à ce que les longueurs qui comptent soient celles comparables avec la longueur de corrélation qui justement diverge. Cet argument nous a ainsi permis de prédire que le confinement du paramètre d'ordre de la superfluidité par le poreux avait tendance à diminuer T_c , et que l'énergie libre pour l'hélium pouvait être diminuée en augmentant les tailles caractéristiques du désordre, ce qui entraîne $\alpha_p < 0$. Or en plus du désaccord sur l'ordre de grandeur mis en jeu pour la dilatation du gel à la transition superfluide que nous avons expliqué à travers les propriétés élastiques des aérogels, un autre désaccord concerne le signe de la pente à T_c . Une hypothèse pour expliquer le signe et l'amplitude de la pente de la dilatation thermique du gel dans la région intermédiaire repose donc sur la nature du paramètre d'ordre pour la superfluidité.

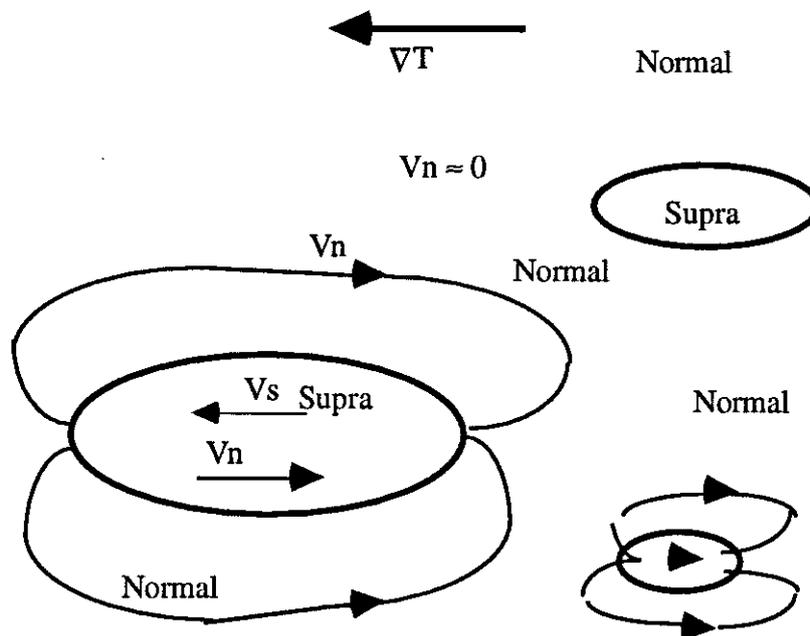
Le rôle des tourbillons dans la transition de phase est en effet souvent mentionné^[Williams 1991] comme possible image physique pour les fluctuations du paramètre d'ordre de la superfluidité, jouant à 3 D le même rôle que dans la transition de phase des films d'hélium décrite par la théorie de Kosterlitz-Thouless^[Kosterlitz 1973]. Des simulations numériques permettent ainsi de retrouver dans ce cadre la plupart des exposants critiques pour la transition de phase de l'hélium en volume libre.

grande que la longueur de corrélation existent, mais s'ils ne sont pas connectés, cet hélium sera compté comme de l'hélium normal.

Cas de la percolation : on mesure $\rho_s \neq 0$ et partout dans l'échantillon $\nabla \mu_4 = 0$



Cas non percolé : on mesure $\rho_s = 0$ mais on peut avoir $\langle \nabla \mu_4 \rangle \neq 0$



En revanche, la situation est très différente pour la pression fontaine, pour laquelle on peut avoir $\langle \nabla P \rangle = \frac{S}{V} \langle \nabla T \rangle \neq 0$ tant qu'il reste des poches superfluides, puisque le fluide normal continue un créer un écoulement dipolaire pour compenser le courant de superfluide. On arrive ainsi à créer localement une pression fontaine et une dilatation du gel, alors que le reste de la structure est fermé au superfluide. La température de

disparition des oscillations de pression fontaine commence donc à T_d par les plus grands pores jusqu'à la température T_{GP} où tout l'hélium est normal à qui peut être très près de T_λ , donnant lieu à une transition de percolation. Cette image permet également d'expliquer pourquoi la température T_d mesurée pour les gels les moins denses est plus proche de T_λ , puisqu'elle correspond à des tailles de canaux plus grands, mais que les oscillations de pression fontaine s'annulent de toute manière avant T_λ . La forme de décroissance pour la pression fontaine entre différents gels est donc la même, mais seul sa largeur diffère. Si ces conclusions sont spéculatives, elles donnent une idée juste des mesures.

C. Conséquences sur la densité superfluide

Sur la Fig. 10 est représenté le résultat du calcul pour la densité superfluide que nous obtenons en tenant simplement compte de l'existence de gradients de potentiel dans le gel à partir de valeurs pour l'hélium en volume libre [Greywall 1973]. Nous avons pour cela supposé que toutes les régions avec $\rho_s \neq 0$ sont connectées entre elles. La forme de cette courbe théorique sera certainement largement modifiée si on prend en compte l'aspect lié à la percolation. On peut comparer ce résultat aux mesures pour l'hélium en volume libre ainsi qu'aux mesures d'oscillateur de torsion [Reppy 1992]. A nouveau, notre modèle prévoit que cette densité superfluide est strictement nulle à la température critique correspondant au potentiel U_{min} , et la présence de gradients se reflète dans l'arrondissement de ρ_s près de la température critique. Ceci n'est apparemment pas le cas des mesures, où il semble que la température critique est relativement bien déterminée. En effet, T_c est toujours une quantité présente dans ces résultats, puisque pour des problèmes expérimentaux (ou autre ?), ρ_s ne s'annule généralement complètement qu'à T_λ . Or on va voir qu'en adoptant le même type de procédure pour représenter nos calculs au-dessous de T_c , la ressemblance est frappante.

Pour cela, on a représenté sur la Fig. 11 en échelle logarithmique à la fois les mesures de Wong et al. et le résultat de notre calcul. La courbe de plus grande pente correspond à l'hélium dans les aérogels, avec une valeur de 0,81 pour l'exposant critique déterminé et l'autre à l'exposant $2/3$ de l'hélium en volume libre. On a également fait figurer sur notre graphe la région sur laquelle sont obtenues ces lois de puissance. Il semble ainsi que ces courbes sont semblables, et serait presque identique si l'on s'était autorisé à modifier les paramètres de la distribution.

Je pense en fait que le résultat de ces mesures est essentiellement une mesure des gradients de densité d'hélium dans le gel, et que la seule différence notable concerne la région à proximité de T_c . Si les effets d'arrondissement n'existent pas dans les mesures,

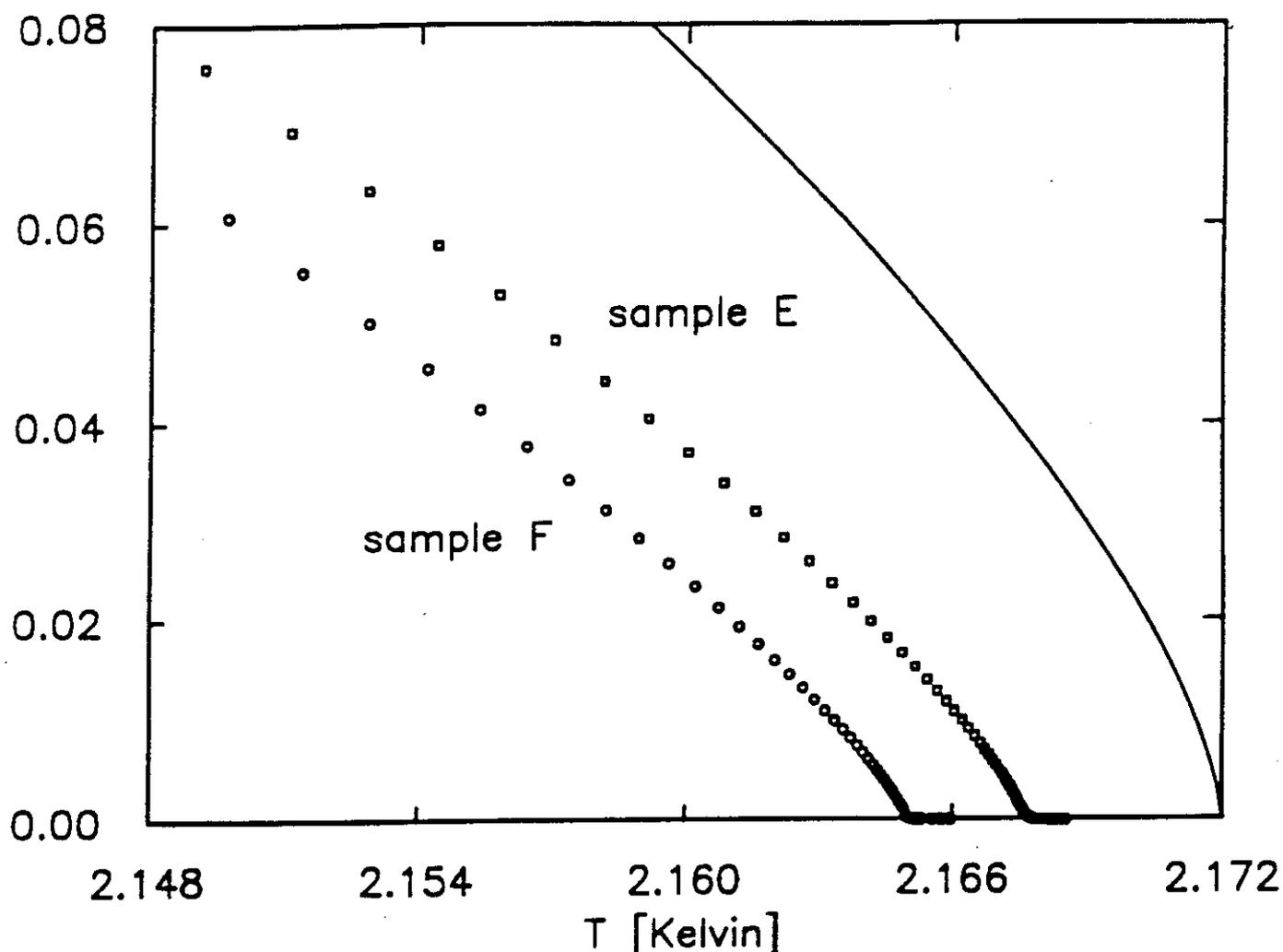


Fig. 9. Mesures de densité superfluide de l'hélium pour deux aérogels de densités 0.133 et 0.200 gcm^{-3} près de T_c en fonction de la température (d'après [Wong 1993]). La courbe continue correspond à l'hélium en volume libre.

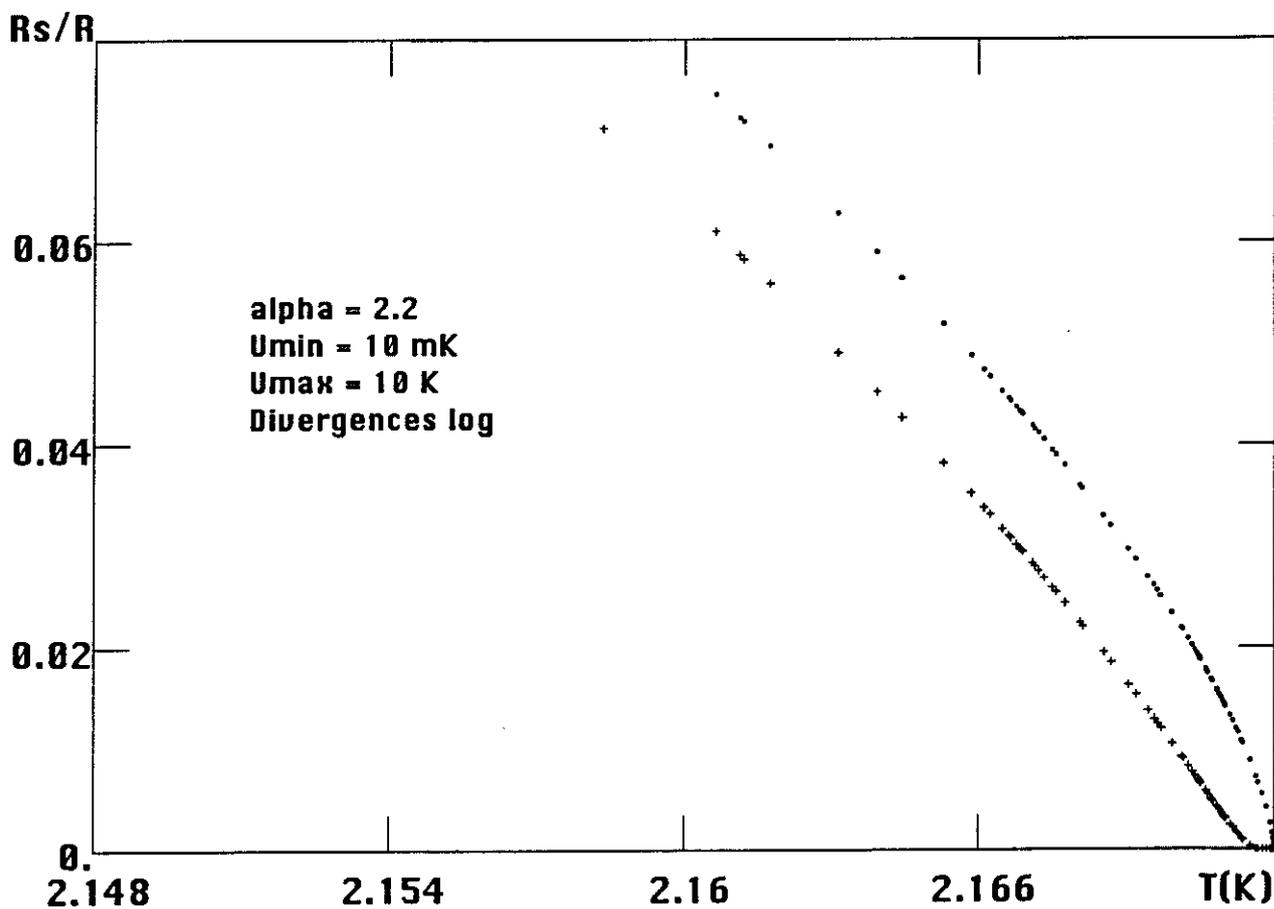


Fig. 10. Résultat du calcul numérique pour la densité superfluide moyenne de l'hélium confiné dans le gel.(voir texte) et comparaison à la situation de l'hélium en volume libre (d'après [Greywall 1973]).

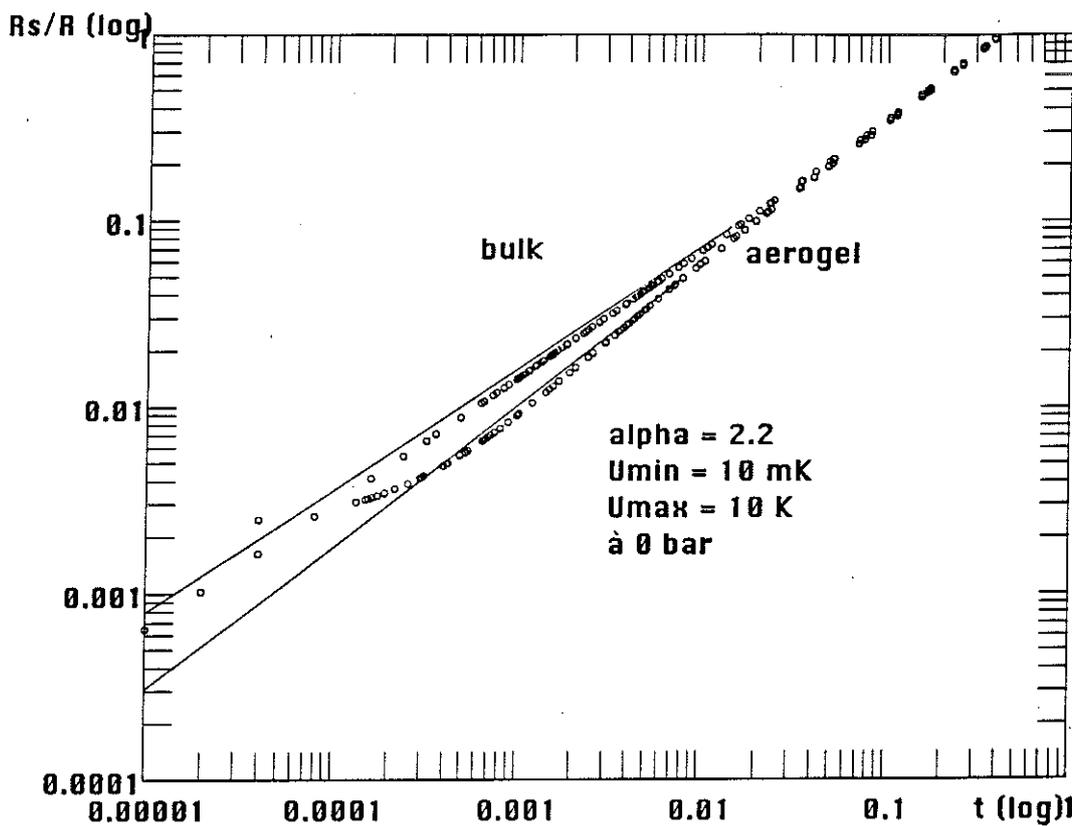
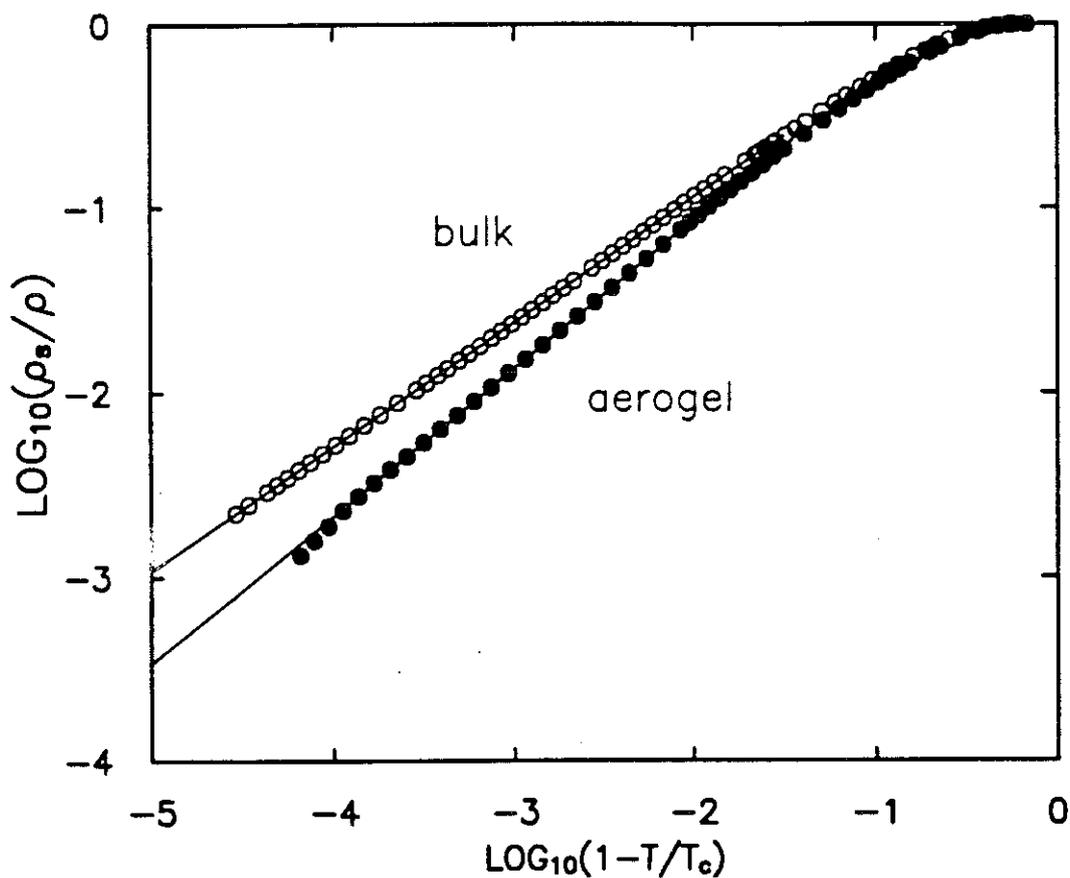


Fig. 11. En haut : mesures de densité superfluide de l'hélium dans un aérogel de densité 0.133 gcm^{-3} en fonction de la température réduite $t = |1 - T/T_c|$ en échelle logarithmique (d'après [Reppy 1992]) et comparaison à la situation de l'hélium en volume libre (d'après [Greywall 1973]).

En bas : Résultat du calcul numérique pour la densité superfluide moyenne de l'hélium confiné dans le gel. (voir texte) en échelle logarithmique et comparaison à la situation de l'hélium en volume libre. Les droites correspondent à la gamme en température pour laquelle sont obtenus les exposants critiques sur la figure du haut.

un mécanisme physique en est certainement l'origine. De fait, les problèmes de percolation discutés précédemment existent certainement dans cette région, et doivent produire une annulation de la densité superfluide différente de ce que l'on obtient dans ce modèle où l'on ne tient pas compte directement d'une longueur de corrélation pour l'hélium dans le gel. Un objectif sera donc de comprendre comment cette transition de percolation se développe dans le gel.

CONCLUSION

A travers ce travail, le résultat le plus original concerne certainement la possibilité d'étudier l'effet du désordre directement sur le milieu perturbateur. On peut alors avoir accès directement aux quantités couplées avec le gel. L'expérience a cependant permis de montrer que ceci n'est pas si simple et qu'à travers les forces de Van der Waals et les modifications de tension de surface, l'ensemble du solide est couplé au fluide qu'il renferme. Le couplage du paramètre d'ordre de la superfluidité avec le milieu poreux n'est ainsi qu'un effet supplémentaire d'une quantité déjà singulière.

Le problème de l'élasticité de la structure fractale est sans doute une donnée importante dans l'interprétation définitive de ces résultats et ne nous a pas permis de mesurer un exposant critique à la transition de phase. En ce sens, ce problème reste toujours ouvert.

Cependant un élément clef est apporté et concerne la distinction de deux régimes pour la superfluidité dans les aérogels. L'un est dominé par les problèmes de tension de surface et est interprétable à travers ce que l'on connaît de l'hélium en volume libre. L'autre intermédiaire pour lequel α_p augmente beaucoup est largement dépendant de la nature de l'aérogel. Ce régime est également observable dans les mesures de pression fontaine et peut-être une interprétation en terme de percolation est-elle possible.

La confrontation de ces nouveaux résultats avec les données antérieures permet de souligner l'importance de mesures très près de la température critique dans le gel.

En ce sens, ce travail aura apporté plus d'informations sur l'hélium et les milieux poreux qu'on ne pouvait initialement l'espérer.

Annexe 1

Publications

THERMAL EXPANSION OF HELIUM FILLED AEROGEL AT THE LAMBDA POINT

P. Thibault, J.J. Prejean, L. Puech.

CRTBT-CNRS, BP166 , 38042 Grenoble cedex

Under reasonable assumptions, we show that He-filled Aerogels should exhibit a strong negative thermal expansion at the λ point : $\alpha = -10^{-3}/K$. We observed an expansion smaller than $10^{-6}/K$ across the transition. This very strong discrepancy can be related either to (i) specific elastic properties of the gels, (ii) the dependance of T_λ on the pore size is drastically different of what could be expected.

1 INTRODUCTION

Liquid Helium in silica aerogels is known to behave very differently than in other porous media.^{1,2,3}; this difference is currently attributed to the specific fractal geometry of these gels^{4,5}. Although the onset temperature of the superfluidity is only slightly depressed, the exponent of the superfluid transition is significantly changed, and a violation of the Josephson scaling relation is apparently observed².

Unlike conventional porous media, the aerogels have exceptionally small bulk moduli ($E=10$ bars, compared to 7×10^5 bars for bulk SiO_2), so that we can expect a significant feed-back effect of the Helium onto the gel when crossing the lambda transition. A measurement of the thermal expansion of the gel could then provide information on thermodynamic properties of the Helium inside the gel.

2 THERMODYNAMICS OF THE EXPANSION

In a typical experiment, helium is free to enter in the porous matrix, the volume of which is free to adjust. The helium will adjust its density to reach the same chemical potential as outside (μ_4). The volume of the porous sample will then adjust to minimize the thermodynamical potential adapted to that situation : $\Omega = \frac{V_0 E}{2} \left(\frac{\delta V}{V_0}\right)^2 + (F_4(N, T, V) - N \mu_4) + P_{\text{ext}} V$, where P_{ext} is the pressure exerted on the sample, N the number of He atoms in the sample, V its volume, V_0 the volume when there is no helium and $P_{\text{ext}}=0$, and $\delta V = V - V_0$. The first term is the elastic energy of the gel, and the second the grand-potential for the He. Using the above expression for Ω we find $E \left(\frac{\delta V}{V}\right) + \left(\frac{\partial F_4}{\partial V}\right)_{T, N} + P_{\text{ext}} = 0$. We write $F_4 = V f_4(T, \rho, \varepsilon)$, where $\rho = N/V$ is the density of the helium, $\varepsilon = \frac{\delta V}{V}$ characterizes the deformation of the gel and f_4 is the free energy of Helium per unit volume and calculate $\frac{\partial F_4}{\partial V}_{T, N} = (f_4 - \rho \left(\frac{\partial f_4}{\partial \rho}\right)_{T, \varepsilon}) + \left(\frac{\partial f_4}{\partial \varepsilon}\right)_{T, \rho}$.

The second term expresses the way f_4 is changed when the density of the gel varies at fixed ρ , while the first is $-P$, the pressure of the helium in the pores. In the experiment $P = P_{\text{ext}}$, and we finally obtain :

$$\left(\frac{\delta V}{V}\right) = - \frac{1}{E} \left(\frac{\partial f_4}{\partial \varepsilon}\right)_{T, \rho} \text{ and } \alpha_T = \frac{\partial V}{V \partial T} = + \frac{1}{E} \left(\frac{\partial s_4}{\partial \varepsilon}\right)_{T, \rho} \quad (1)$$

s_4 being the entropy of He per unit volume. As an order of magnitude for $\left(\frac{\partial s_4}{\partial \varepsilon}\right)_{T, \rho}$, we assume that : (i) the main effect of changes in ε is to change the linear size of all the pores by $1/3 \varepsilon$, (ii) the dependance of s_4 on comes from the shift in $T_\lambda(\varepsilon)$. $s_4(T, \varepsilon) = s_4(T - T_\lambda(\varepsilon))$; and (iii) that $T_\lambda(\varepsilon)$ is the temperature at which $\xi(T)$ reaches some length characteristic of the porous medium. Neither of these hypotheses are obvious, but an approach similar to (ii) yields a good order of magnitude estimate for the thermal expansion of bulk Helium at T_λ and (iii) yields the right order of magnitude of the shifts in T_λ in porous media. Under these circumstances one can estimate $\alpha_T = - \frac{c_p}{E} \frac{\partial T_\lambda}{T_\lambda \partial \varepsilon}$ where $E \approx 10^6$ Pa, $c_p \approx 10^6$ J/m³/K, $\frac{\partial T_\lambda}{T_\lambda \partial \varepsilon} = \frac{\Delta T_\lambda}{3v T_\lambda} \approx +10^{-3}$ as evaluated from the shift $\Delta T_\lambda = 5$ mK and the exponent v of bulk helium . Thus, we expect $\alpha_T \approx -10^{-3}$ K⁻¹ close to the λ point.

3 EXPERIMENTAL VALUE FOR α_T

We measured the changes in the length $l \approx 8.7$ mm of a neutrally reacted aerogel sample⁶, at a density 0.16 g/cm^3 . The resolution is about 1 \AA . The measurements were performed with liquid helium close to the vapor pressure, for $1.5\text{K} < T < 2.5\text{K}$. We observed that the expansion below T_λ , is essentially controlled by the fountain pressure that develops in the gel when the temperature varies in time. We can anyway estimate that for $dT/dt = 0$ we would have $|\alpha_T| \leq 2.10^{-6}/\text{K}$. A more accurate determination of α_T is possible but it will be difficult to interpret, since for such small values, slight changes of the properties of the first layers adsorbed on the gel contribute largely to α_T ⁷.

The measurement of α_T does not allow the determination of a critical exponent, because the effect of the λ transition on the gel is apparently minor. This fact is in contradiction with the analysis we have proposed. One (or more) of the hypothesis (i-iii) is thus not correct. Concerning (i), it is to be expected that the smallest pores will contract less than the largest ones. If the discrepancy observed comes from that fact, it implies a ratio of 1 to ≈ 500 in the deformation at different length scales. (ii) is certainly not strictly correct, but we consider it like a dimensional-analysis argument that should provide the correct order of magnitude. Finally, concerning (iii), if the nature of the transition in the gel is different than in the bulk, because of the fluctuations of the order parameter involve (for instance) vortices around pieces of SiO_2 ⁷, these fluctuations might well be far less coupled to linear sizes of the pores than argument (iii) claims. In any case, the measurement of α_T rises a new question on the nature of the λ transition in the aerogels.

REFERENCES

- (1) M.H.W Chan, K.I. Blum, S.Q. Murphy, G.K.S. Wong and J.D Reppy, PRL **61**, 1950 ,(1988)
- (1) Wong, Crowell, Cho and J.D Reppy, PRL **65**, 2410, (1990)
- (3) Mulders N., Mehrotra R., Goldner L. and G. Ahlers, PRL **67**, 695, (1991)
- (4) Vacher R., Woignier T., Pelous J. , Courtens E., PRB, **37**, 11,6500,(1988)
- (5) We are very gratefull to Pelous, Woignier T., Vacher R. for providing us samples of neutrally reacted gels.
- (6) P. Thibault et al, in progress.
- (7) G. Williams PRL **59**, 17, 1926,(1987)

Annexe 2

Modèle pour déterminer la constante de temps de thermalisation

Soit T_t la température mesurée avec un thermomètre en équilibre avec la cellule. Soit T_{eff} la température effective de l'échantillon en retard sur T_t , dont on mesure la dilatation :

$$T_{\text{eff}} = T_t + \tau \frac{dT_{\text{eff}}}{dt}$$

où τ est une constante de temps de diffusion thermique entre la cellule et l'ensemble du gel. Si le changement de capacité C_{eff} est linéaire avec la température de l'échantillon :

$$\frac{dC_{\text{eff}}}{dt} = \alpha \frac{dT_{\text{eff}}}{dt}$$

D'où :

$$T_{\text{eff}} = T_t + \frac{\tau}{\alpha} \frac{dC_{\text{eff}}}{dt}$$

Pour une même valeur de T_{eff} à la montée \uparrow et à la descente \downarrow en température :

$$T_{\text{eff}} = T_{t\uparrow} + \frac{\tau}{\alpha} \frac{dC_{\text{eff}\uparrow}}{dt} = T_{t\downarrow} + \frac{\tau}{\alpha} \frac{dC_{\text{eff}\downarrow}}{dt}$$

D'où :

$$\frac{\tau}{\alpha} = - \frac{T_{\uparrow} - T_{\downarrow}}{dC_{\text{eff}\uparrow} - dC_{\text{eff}\downarrow}} dt$$

et finalement :

$$T_{\text{vraie}} = \frac{T_{t\uparrow} + T_{t\downarrow}}{2} + \frac{\tau}{\alpha} (dC_{\text{eff}\uparrow} - dC_{\text{eff}\downarrow})$$

Pour

$$C_{\text{vrai}} = \frac{C_{\text{eff}\uparrow} + C_{\text{eff}\downarrow}}{2}$$

Bibliographie

- [Brewer 1978] D.F. Brewer, *The Physics of Liquid and Solid Helium*, ed. K.H. Bennemann, Wiley Interscience 573 (1978).
- [Fricke 1985] J. Fricke, *Aerogels*, Springer-verlag (1985).
- [Kapitza 1938] voir par exemple, P.L. Kapitza, *Nature* **141**, 74 (1938) ; F. London et L. Tisza, *Nature* **141**, (1938).
- [Kosterlitz 1973] J.M. Kosterlitz et D.J. Thouless, *J. Phys. C* **6**, 1181 (1973).
- [Landau 1958] L.D. Landau et E.M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Pergamon Press, London (1958).
- [Nozières 1989] P. Nozières, *Shape and Growth of Crystals*, Lectures given at the Beg-Rohu Summer School (1989) unpublished.
- [Putterman 1974] S.J. Putterman, *Superfluid Hydrodynamics*, C.J. Gorter ed., North-Holland publishing Company - Amsterdam (1974).
- [Vacher 1990] R. Vacher, E. Courtens et J. Pelous, *La Recherche* **21**, 426 (1990).
- [Wilks 1967] J. Wilks, *The Properties of Liquid and Solid Helium*, Oxford University Press, London (1967).
- [Williams 1992] G. Williams, *La Recherche* **22**, 1442 (1991).
- [Wilson 1975] K.G. Wilson, *Rev. Modern Phys.* **47**, 773 (1975).
- [Young 1967] D.M. Young et A.D. Crowell, *Adsorption Physique des Gaz*, ed. Institut National des Sciences et Techniques nucléaires, Saclay (1967).

Références

Première partie

- [Alexander 1982] S. Alexander et R. Orbach, *J. de Physique Lett.* **43**, L625 (1982).
- [Bergman 1986] D.J. Bergman, B. I. Halperin et P.C.Hohenberg, *Phys. Rev. B.* **4253**, 11 (1986) ; D. Linton Johnson et J.P.C. Hohenberg, *Phys. Rev. B.* **24**, 5 (1981).
- [Bernasconi 1992] A. Bernasconi, T. Sleator, D. Posselt, J.K. Kjems et H.R. Ott, *Phys. Rev. B* **45**, 10363 (1992).
- [Bourret 1988] A. Bourret, *Europhys. Lett.* **6**, 731 (1988).
- [Buckingham 1961] M.J. Buckingham et W.M. Fairbank, *Progress in Low Temperature Physics*, vol III, ed. C.J. Gorter - North-Holland, Amsterdam, 80 (1961).
- [Chan 1988] M.H.W. Chan, K.I. Blum, S.Q. Murphy, G.K.S. Wong et J.D.Reppy, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1950 (1988).
- [Courtens 1987] E. Courtens, J. Pelous, J. Phalippou, R. Vacher et T. Woignier, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 128 (1987).
- [Courtens 1989] E. Courtens, R. Vacher et E. Stoll, *Physica D* **38**, 41 (1989).
- [De Goer 1989] A.M. de Goer, R. Calemczuk, B. Salce, J. Bon et E. Bonjour, *Phys. Rev. B* **40**, 8327 (1989).
- [Finotello 1988] D. Finotello, K.A. Gillis, A. Wong et M.H.W. Chan, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1954 (1988).
- [Forêt 1992] M. Leverrier-Forêt, *Etude par Diffusion Elastique et Inélastique des Neutrons de la Structure et de la Dynamique Vibrationnelle d'Aérogels de Silice*, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier (1992).
- [Ginzburg 1958] V.L. Ginzburg et L.P. Pitaevskii, *Soviet Phys. : J.E.T.P* **34**, 858 (1958).
- [Greywall 1973] D.S. Greywall et G. Ahlers, *Phys. Rev. A* **7**, 2145 (1973).
- [Harris 1974] A. B. Harris, *J. Phys. C* **7**, 1671 (1974).
- [Josephson 1966] B.D. Josephson, *Physics Letters* **21**, 608 (1966).
- [Kadanoff 1966] L. P. Kadanoff, *Physics* **2**, 263 (1966).
- [Kapitulnik 1983] A. Kapitulnik, A. Aharony, G. Deutscher et D. Stauffer, *J. Phys. A* **16**, L269 (1983).
- [Kiewet 1975] C.W. Kiewet, H.E. Hall et J.D. Reppy, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1286 (1975).
- [Kim 1993] S.B. Kim, J. Ma et M.H.W. Chan, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2268 (1993).

- [Larson 1992] M. Larson, N. Mulders et G. Ahlers, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3896 (1992).
- [Le Guillou 1980] J.C. Le Guillou et J. Zinn-Justin, *Phys. Rev. B* **21**, 3976 (1980).
- [Lipa 1983] J.A. Lipa et T.C.P. Chui, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2291 (1983).
- [LSMV] Laboratoire de Sciences des Matériaux Vitreux, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier, France.
- [Lubensky 1975] T.C. Lubensky, *Phys. Rev. B* **11**, 3573 (1975) ; G. Grinstein et A. Luther, *ibid.* **13**, 1329 (1976).
- [Mamaladze 1967] Yu.G. Mamaladze, *Soviet Phys. : J.E.T.P* **25**, 479 (1967).
- [Maynard 1976] J. Maynard, *Phys. Rev. B* **14**, 3868 (1976).
- [Maynard 1986] J.D. Maynard, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 11 (1986).
- [Maynard 1989] R. Maynard et G. Deutscher, *Europhys. Lett.* **10**, 257 (1986).
- [Mueller 1976] K.H. Mueller, G. Ahlers et F. Pobell, *Phys. Rev. B* **14**, 2096 (1976).
- [Murphy 1990] S.Q. Murphy et J.D. Reppy, *Physica B* **165 & 166**, 547 (1990) ; S.Q. Murphy, *Simultaneous Measurement of the Superfluid Density and Heat Capacity of Thin Films of Helium-4 in Vycor Glass*, Ph.D. Thesis, Cornell University (1991).
- [Pelous 1989] J. Pelous, J.L. Sauvajol, T. Woignier et R. Vacher, *Physica A* **157**, 625 (1989).
- [Pelous 1993] *Communication privée.*
- [Reppy 1992] J.D. Reppy, *J.L.T.P.* **87**, 205 (1992).
- [Shull 1969] H.E. Shull, Ph. D Thesis, Pennsylvania State University (1969).
- [Thibault 1992] P. Thibault, J.J. Préjean et L. Puech, *J.L.T.P.* **89**, 677 (1992).
- [Tsujimi 1988] Y. Tsujimi, E. Courtens, J. Pelous et R. Vacher, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1757 (1988).
- [Vacher 1988] R. Vacher, T. Woignier, J. Pelous et E. Courtens, *Phys. Rev. B* **37**, 6500 (1988).
- [Vacher 1990] R. Vacher, E. Courtens, G. Coddens, A. Heidemann, Y. Tsujimi et J. Pelous, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1008 (1990).
- [Weinrib 1983] A.B. Weinrib et B.I. Halperin, *Phys. Rev. B* **27**, 413 (1983).
- [Woignier 1988] T. Woignier, J. Phalippou, R. Sempere et J. Pelous, *J. Phys. C* **49**, 289 (1988).
- [Wong 1990] G.K.S. Wong, P.A. Crowell, H.A. Cho et J.D. Reppy, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2410 (1990).
- [Wong 1993] G.K.S. Wong, P.A. Crowell, H.A. Cho et J.D. Reppy, *Phys. Rev. B* **48**, 3858 (1993).

[Xhonneux 1989] P. Xhonneux, E. Courtens, J. Pelous et R. Vacher, *Europhys. Lett.* **10**, 733 (1989).

Deuxième partie

[Kerr 1964] E.C. Kerr et R.D. Taylor, *Annals of Physics* **26**, 292 (1964).

[Kroeger 1977] F.R. Kroeger et C. A. Swenson, *J. Appl. Phys.* **48**, 853 (1977).

Troisième partie

[Baltes 1973] H.P. Baltes et E.R. Hill, *Sol. State. comm.* **12**, 369 (1973).

[Bangham 1938] D.H. Bangham et R.I. Razouk, *Proc. Royal Soc.* **A166**, 572 (1938).

[Bernasconi 1992] A. Bernasconi, T. Sleator, D. Posselt, J.K. Kjems et H.R. Ott, *Phys. Rev. B* **45**, 10363 (1992).

[Brunauer 1938] S. Brunauer, P.H. Emmett, et E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).

[De Goer 1989] A.M. de Goer, R. Calemczuk, B. Salce, J. Bon et E. Bonjour, *Phys. Rev. B* **40**, 8327 (1989).

[Folman 1957] M. Folman et D.J.C. Yates, *Trans. Faraday. Soc.* **15**, 429 (1957).

[Gronauer 1985] M. Gronauer, A. Kadur et J. Fricke, in *Aerogels*, J. Fricke ed. Springer-verlag (1985).

[Kantor 1984] Y. Kantor et I. Webman, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1891 (1984).

[Meehan 1927] F.T. Meehan, *Proc. Roy. Soc.* **1555**, 199 (1927).

[Pelous 1990] J. Pelous, J.L. Sauvajol, T. Woignier et R. Vacher, *J. Phys. France* **51**, 433 (1990).

[Sereda 1967] P.J. Sereda et R.F. Feldman, *Solid gas interface*, ed. E.A. Flock (1967).

[Sheng 1985] P. Sheng et R. Tao, *Phys. Rev. B* **31**, 6131 (1985).

[Shuttleworth 1949] R. Shuttleworth, *Proc. Phys. Soc. A* **63**, 444 (1949).

[Vacher 1988] R. Vacher, T. Woignier, J. Pelous, G. Coddens et E. Courtens, *Europhys. Lett.* **8**, 161 (1988).

[Vacher 1990] R. Vacher, E. Courtens, G. Coddens, A. Heidemann, Y. Tsujimi, J. Pelous et M. Foret, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1008 (1990).

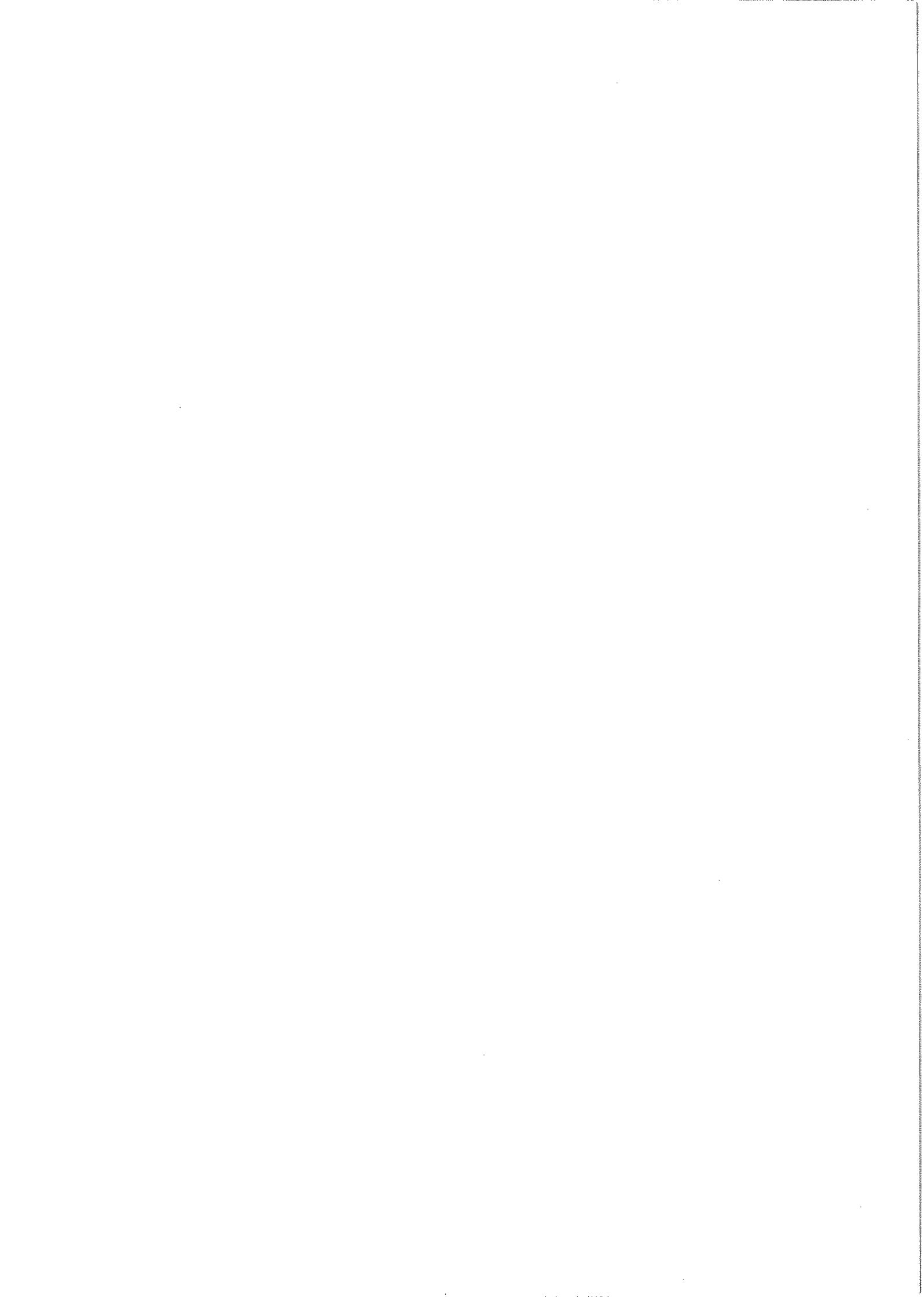
[Watkins 1967] R.A. Watkins, W.L. Taylor et J. Haubach, *Jour. Chem. Phys.* **46**, 1007 (1967).

[Xhonneux 1989] P. Xhonneux, E. Courtens, J. Pelous et R. Vacher, *Europhys. Lett.* **10**, 733 (1989).

Fig. 9. Mesures de densité superfluide de l'hélium dans les aérogels près de T_c (d'après [Wong 1992]) en fonction de la température.

Fig. 10. Comparaison des mesures de densité superfluide de l'hélium dans les aérogels avec un modèle supposant des gradients d'hélium.

Fig. 11. Comparaison des exposants pour les mesures de densité superfluide de l'hélium dans les aérogels avec le modèle supposant des gradients d'hélium en fonction de la température réduite et en échelle logarithmique.



Résumé :

Nous avons mesuré l'effet de couplage entre les déformations élastiques d'un aérogel de silice plein d'hélium quatre et l'apparition d'une transition superfluide dans la structure fractale. Deux régimes ont été mis en évidence et interprétés. Une région singulière étroite en température qui dépend de la densité du gel est observée par des mesures de dilatation du gel ainsi que de pression fontaine. Le changement brutal pour la valeur du coefficient de dilatation thermique est en opposition avec des mesures thermodynamiques précédentes sur ce système. La contribution régulière est un effet de tension de surface entre le gel et l'hélium, et correspond à de l'hélium confiné par le potentiel de Van der Waals des parois de silice. Nous avons largement élucidé son importance dans les cas limites de l'adsorption d'un film d'hélium d'épaisseur inférieure à une monocouche ou dans le cas d'un gel plein d'hélium près de son point critique liquide-gaz. Sa contribution pour la transition superfluide a été calculée.

Mots-clefs : hélium quatre, superfluidité, transition ordre-désordre, aérogels de silice, structure fractale, exposants critiques, tension de surface, adsorption.

Fourth Helium in silica aerogels : effect of a confined geometry onto the superfluid transition.

Abstract :

We have measured the coupling between elastic strains of a fourth helium filled silica aerogel and the onset of superfluidity in the fractale structure. Two regimes have been evidenced and interpreted. An aerogel density dependant singular contribution is observed by thermal expansion measurements of the gel and also by thermomechanical effect experiments. The rapid change for the thermal expansion coefficient is in disagreement with previous thermodynamic measurements on that system. The smooth contribution is a surface tension effect between the gel and helium, and correspond to confined helium due to silica walls Van der Waals potential. We have largely determined its importance in the two limit cases of a submonolayer helium film adsorbed at the silica surface and in the case of helium filled gel closed to the liquid-vapour fluid critical point. Its contribution to the superfluid transition has been calculated.

Key-words : fourth helium, superfluidity, order-disorder transition, silica aerogels, fractale structure, surface tension, adsorption.

