

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

le grade de Docteur es-Sciences Physiques

par

Jean-Pierre LAHEURTE

ETUDE DE L'INTERACTION EFFECTIVE ENTRE QUASIPARTICULES ET DES EFFETS
DE SURFACE DANS LES MELANGES DILUES D' ^4He DANS L' ^3He LIQUIDE.

Soutenue le 28 Septembre 1972 - devant la Commission d'Examen

M.	M. SOUTIF	(Président
MM.	B. DREYFUS	
	A. LACAZE	
	P. NOZIERES	Examineurs
	W. SAAM	

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF

Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	AUBERT Guy	Physique
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrometallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSENEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique

MM.	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM.	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures

MM.	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	RADHAKRISHNA Pidatala	Thermodynamique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BEAUDOING André	Pédiatrie
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie

MM.	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GEINDRE Michel	Electroradiologia
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Melle	AGNIUS-DELOD Claudine	Physique pharmaceutique
Melle	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BLIMAN Samuel	Electronique (RIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
	BRIERE Georges	Physique expérimentale
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique

MM.	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GENSAC Pierre	Botanique
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LONGUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LIU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Melle	PIERY Yvette	Biologie animale
MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire

MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	ROUGEMONT (DE) Jacques	Neuro-Chirurgie
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORYN François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

-- REMERCIEMENTS --

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur SOUTIF, Président de l'Université de Grenoble I, en présidant le jury de cette thèse, et je l'en remercie.

Messieurs les Professeurs A. LACAZE et B. DREYFUS ont toujours manifesté un grand intérêt pour ce travail. Je voudrais les remercier pour les nombreux conseils et encouragements qu'ils m'ont prodigués.

Je suis particulièrement heureux de pouvoir exprimer ici toute ma reconnaissance au Professeur W.F. SAAM de l'Université d'Ohio (U.S.A.). Sa collaboration m'a été extrêmement précieuse dans l'étude théorique des solutions diluées.

Je remercie le Professeur F.D. MANCHESTER de l'Université de Toronto (Canada) qui m'a accordé l'hospitalité lors de l'étude de la résistance thermique superficielle.

J'ai été très heureux que Monsieur le Professeur P. NOZIERES (Université de Paris) accepte de faire partie de la Commission d'examen, et je tiens à l'en remercier.

Je voudrais enfin que toutes les personnes du laboratoire du C.R.T.B.T. de Grenoble qui m'ont apporté leur aide dans la réalisation de ce travail, trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

-:-:-:-

AVANT-PROPOS

Le travail présenté dans ce mémoire est divisé en deux parties. La première est consacrée à l'étude de l'interaction entre quasiparticules dans les mélanges dilués d'hélium. Une théorie est proposée pour les solutions diluées d' ^4He dans l' ^3He liquide. L'étude expérimentale de la séparation de phase sous pression dans ces mélanges permet ensuite de vérifier certaines conclusions du modèle. Une comparaison avec les solutions diluées en ^3He souligne la différence de comportement et cherche à en analyser l'origine.

- Dans la seconde partie, nous étudions l'influence des surfaces de contact et de la surface libre sur les mélanges isotopiques d'hélium. La découverte d'une adsorption différentielle au voisinage des surfaces de contact nous conduit à effectuer des mesures de résistance thermique superficielle et de détection de film superfluide. Nous proposons ensuite un modèle pour expliquer cette adsorption différentielle. Une comparaison avec l'adsorption à la surface libre est réalisée en analysant des mesures de tension superficielle.

Les références relatives à une partie sont groupées à la fin de celle-ci.

A la fin de ce travail, la conclusion générale permet de récapituler les principaux résultats.

TABLE DES MATIERES

I/ INTERACTION EFFECTIVE ENTRE QUASIPARTICULES DANS LES MELANGES DILUES D'HELIUM LIQUIDE.....	1
1- Introduction.....	2
2- Théorie des mélanges dilués d' ^3He dans l' ^4He liquide au voisinage de $T=0\text{K}$	3
3- Théorie des solutions liquides diluées d' ^4He dans l' ^3He	9
1/ Modèle d'impuretés isotopiques.....	9
2/ Amplitude de diffusion et interaction effective entre quasiparticules.....	10
a) Généralités	10
b) Amplitude de diffusion entre quasiparticules d' ^3He dans l' ^3He liquide à très basse température.....	14
c) Interaction effective entre quasiparticules ^3He - ^4He , ^4He - ^4He dans les solutions liquides diluées d' ^4He dans l' ^3He à très basse température.....	20
3/ Théorie du liquide de Fermi.....	28
4 - Séparation de phase sous pression dans les mélanges dilués d' ^4He	34
1/ Techniques expérimentales.....	34
a) Appareil cryogénique.....	34
b) Condensation et mise en pression des mélanges.....	36
c) Concentration des mélanges.....	38
d) Mesure de température et densité.....	40
e) Détection de la séparation de phase.....	45
2/ Résultats.....	48
3/ Discussion.....	52
REFERENCES I ^{ère} PARTIE.....	71

II/ EFFETS DE SURFACE DANS LES MELANGES D'HELIUM LIQUIDE.....	76
1- Propriétés spécifiques des surface du liquide.....	77
2- Propriétés dues aux surfaces de contact.....	80
1/ Enrichissement en ^4He des couches superficielles au voisinage des parois.....	80
2/ Résistance thermique superficielle.....	84
3/ Résistance thermique dans les solutions diluées d'hélium.....	86
4/ Détection de la transition superfluide par mesure de la résistance thermique dans les mélanges d'hélium liquide.....	95
a) Introduction.....	95
b) Techniques expérimentales.....	95
c) Résultats.....	98
d) Discussion.....	101
5/ Détection du film superfluide.....	114
6/ Discussion - Adsorption différentielle au voisinage des parois.....	119
3- Tension superficielle dans les solutions diluées.....	124
REFERENCES 2 ^{ème} PARTIE.....	132
III/ CONCLUSION.....	137

I - INTERACTION EFFECTIVE ENTRE QUASIPARTICULES
DANS LES MELANGES DILUES

I - INTRODUCTION

Les premières théories cherchant à décrire les propriétés particulières des mélanges dilués d'hélium liquide sont dues à Landau et Pomeranchuk ¹ ainsi que Zharkov et Silin ². Ces modèles considèrent qu'à très basses températures les impuretés isotopiques se comportent comme un gaz d'excitations dont le spectre d'énergie est du type : $\epsilon = -E_i + \frac{p^2}{2m^*}$

où $-E_i$ est l'énergie de liaison de l'impureté dans le solvant, p le moment (impulsion) de l'excitation et m^* la masse effective de la quasiparticule. Ce modèle permet d'expliquer de manière raisonnable les résultats de séparation de phase sous pression de vapeur saturante ³ dans les mélanges liquides dilués d'⁴He dans l'³He. Par contre les résultats de séparation de phase dans les mélanges riches en ⁴He ne s'expliquent que si l'énergie de liaison est une fonction de la concentration ⁴, $E_3(x_3)$. Un intérêt considérable durant ces dix dernières années s'est alors porté sur les mélanges dilués en ³He. La possibilité d'étudier au voisinage du zéro absolu "un gaz" de Fermions a bien sûr été l'aiguillon de ces recherches. Bardeen, Baym et Pines ⁵ proposaient en 1967 une théorie qui tenait compte de l'interaction effective entre quasiparticules d'³He dans un liquide de Bose. Cette attraction entre fermions par l'intermédiaire de phonons laisse prévoir qu'à suffisamment basse température une "condensation" par paires de fermions (du même type que celle observée pour les supraconducteurs) se produit pour les atomes d'³He dilués. Tenant compte de cette interaction dans un modèle de quasiparticules, l'accord entre les résultats expérimentaux de séparation de phase, les mesures de chaleurs spécifiques ou de susceptibilité magnétique nucléaire et les prévisions de la théorie, devient très bon ⁶. Dès lors de nombreux travaux se sont développés dans différentes directions ^{7 à 12}, pour raffiner cette théorie ¹³ ou tenter de retrouver à partir des premiers principes les résultats ^{14 à 22}.

Nous nous proposons dans le second chapitre d'exposer les caractéristiques essentielles de la théorie des solutions diluées d'³He dans l'⁴He superfluide de façon à distinguer ce type de solutions des mélanges dilués en ⁴He. Nous montrerons ensuite que ce sont les effets

statistiques qui différencient complètement les interactions entre quasiparticules d'impuretés dans l'un ou l'autre type de solution. Pour cela nous proposerons dans le troisième chapitre, un modèle phénoménologique puis une théorie du liquide de Fermi dans laquelle nous introduisons l'effet des impuretés au voisinage de $T = 0K$. Les résultats de cette théorie nous ont conduit à entreprendre des mesures de séparation de phase sous pression dans les mélanges dilués en 4He , qui seront décrits dans les chapitres 4-1 à 4-3 et qui permettent de vérifier la validité de ce modèle.

2 - THEORIE DES MELANGES DILUES D' 3He DANS L' 4He LIQUIDE AU VOISINAGE DE $T = 0K$

L'addition d'un atome d' 3He à l' 4He liquide dans son état fondamental provoque une modification $\epsilon(p)$ de l'énergie du système qui dépend du moment p de l'état final. Pour un système isotropique celle-ci peut s'écrire :

$$(1) \quad \epsilon(p) = -E_3 + \frac{p^2}{2m} \left(1 + \frac{p^2}{p_c^2} + \dots \right)$$

L'expression entre parenthèses représente un développement en fonction de $\frac{p^2}{p_c^2}$ où $p_c = m_4 s_4$ est le moment caractéristique du système avec m_4 masse d'un atome d' 4He et s_4 vitesse du son dans l' 4He à pression nulle. A basse température les termes d'ordre supérieur à p^2 sont négligeables ($k_c \approx 1,5 \text{ \AA}^{-1}$). Dans ces conditions le spectre d'excitation du liquide est le même que celui d'une particule de masse m dans un puits de potentiel E_3 . On l'assimile à une quasiparticule d' 3He de masse effective $m = m_3^*$ et dont l'énergie de liaison est $-E_3$. Lorsqu'on ajoute N_3 particules d' 3He et dans la limite où la solution reste diluée leur contribution sera la même que celle d'un gaz de quasiparticules obéissant à la statistique de Fermi-Dirac avec un spectre d'énergie :

$$(2) \quad \epsilon = -E_3 + \frac{p^2}{2m_3^*}$$

Les résultats de séparation de phase pour des solutions diluées en ^3He à très basse température²³ ont montré que des solutions dont la concentration molaire d' ^3He , x_3 , est inférieure à 6,4% restent stables jusqu'au zéro absolu. L'interprétation de ces mesures par le modèle d'impuretés isotopiques avec les spectres d'énergie (2) nécessite une variation de E_3 qui augmente avec x_3 . Le modèle est par conséquent trop simple et il faut tenir compte d'une interaction attractive entre quasiparticules.

Avant de nous intéresser à cette interaction signalons que des calculs approchés, ou à partir des premiers principes, permettent de déterminer E_3 et m_3^* .

Raym²⁴ considère l'hamiltonien d'un mélange composé de N_3 atomes d' ^3He et N_4 atomes d' ^4He . Le nombre total de quasiparticules est N , ($N = N_3 + N_4$) et comme la solution est diluée, $N_3 \ll N_4$. Cet hamiltonien s'écrit :

$$(3) \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m_4} \sum_{i=1}^{N_4} \nabla_i^2 + \sum_{i < j=1}^N u(\vec{r}_i - \vec{r}_j) - \frac{\hbar^2}{2m_3} \sum_{j=1}^{N_3} \nabla_j^2$$

$u(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ est le potentiel interatomique identique pour les deux isotopes et ne dépendant que de la distance $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ entre deux atomes ; m_4 et m_3 sont respectivement les masses "nues" de l' ^4He et de l' ^3He .

Utilisant le rapport connu entre les masses des deux isotopes cet hamiltonien peut encore s'écrire :

$$(4) \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m_4} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i < j=1}^N u(\vec{r}_i - \vec{r}_j) + \frac{1}{3} \sum_{j=1}^{N_3} \frac{p_{j,3}^2}{2m_4}$$

Les deux premiers termes représentent l'hamiltonien de N particules d' ^4He . Le dernier terme provient de l'énergie cinétique supplémentaire due à la plus faible masse d'un atome d' ^3He .

En utilisant comme fonction d'onde d'essai l'état fondamental de l' ^4He liquide et en négligeant les effets statistiques entre atomes d' ^3He on obtient²⁴⁻⁵ :

$$(5) \mu_3 - \mu_4 = \frac{1}{3} \langle \frac{p^2}{2m_4} \rangle$$

La différence de potentiel chimique $\mu_3 - \mu_4$ d'un atome d' ^3He et d' ^4He dans la solution est égale à $\frac{1}{3}$ de l'énergie cinétique moyenne d'une particule d' ^4He . Dans la limite de solutions très diluées à $T \approx 0\text{K}$ la valeur théorique de E_3 calculée est $\approx 2,40\text{K}$ alors que la valeur expérimentale obtenue est $2,785\text{K}$.

La notion de masse effective s'explique, elle, en tenant compte du déplacement d'un atome à travers un liquide non visqueux. L'augmentation de masse est alors ⁶ :

$$(6) \Delta m = \frac{1}{2} \rho v$$

où ρ est la densité du liquide et v le volume de l'atome, considéré comme une sphère. On déduit alors une masse effective $m_3^* \approx 1,9m_3$ qui peut être comparée avec la valeur expérimentale $m_3^* \approx 2,4m_3$.

Une théorie microscopique¹⁴ a été proposée utilisant l'hamiltonien (3) pour décrire le système de particules. Un calcul de perturbation donne les résultats $E_3 \approx 2,75 \text{ (K)}$ et $m_3^* \approx 2,37m_3$ très proches des valeurs expérimentales confirmant ainsi les idées physiques proposées initialement par Bardeen, Baym et Pines⁵. Ceux-ci ont calculé, dans la limite des grandes longueurs d'onde, l'interaction effective statique, U_{eff}^0 , entre quasiparticules d' ^3He de spins opposés. Elle est reliée à la variation d'énergie du mélange lorsque deux atomes d' ^3He sont substitués à deux atomes d' ^4He , en maintenant la pression, ou le potentiel chimique d' ^4He , μ_4 , constant. Il y a deux contributions à U_{eff}^0 :

- l'interaction directe qui représente la variation d'énergie d'un atome d' ^3He dont le spin est tourné vers le haut $\uparrow$, lorsqu'un atome d' $^3\text{He}\downarrow$ est ajouté, en maintenant la température et densité de particules d' ^4He , n_4 , constantes.

$$(7) U_{\text{dir}}^0 = \left(\frac{\partial \mu_{3\uparrow}}{\partial n_{3\downarrow}} \right)_{n_4}$$

$n_{3\downarrow}$, est la densité de particules ^3He dont le spin est tourné vers le bas. Nous considérons en général des systèmes à température

et volume fixes. Aussi pour abrégier l'écriture, dans toutes les dérivées thermodynamiques il sera sous entendu que V et T sont constants. Dans le cas contraire il sera précisé, ou il apparaîtra clairement, que ce sont des variables.

- la seconde contribution à U_{eff}° provient de l'interaction entre deux atomes d' ^3He à travers un phonon virtuel d' ^4He (fluctuation de densité).

$$(8) \quad U_{\text{ph}}^{\circ} = \left(\frac{\partial \mu_{3\uparrow}}{\partial n_4} \right) n_3 \cdot \left(\frac{\partial n_4}{\partial n_{3\downarrow}} \right) \mu_4$$

L'interaction effective totale est :

$$(9) \quad U_{\text{eff}}^{\circ} = U_{\text{ph}}^{\circ} + U_{\text{dir}}^{\circ}$$

Utilisant par ailleurs l'hypothèse isotopique, qui suppose que l'énergie nécessaire pour remplacer un atome d' ^4He par un atome d' ^3He à densité $n_{3\uparrow}$ constante ne dépend que de la densité totale de particules, n .

$$(10) \quad \left(\frac{\partial \mu_{3\uparrow} - \mu_4}{\partial n_{3\downarrow}} \right)_{n, n_{3\uparrow}} = 0$$

$$\text{ou encore (10')} \quad \left(\frac{\partial (\mu_{3\uparrow} - \mu_4)}{\partial n_{3\downarrow}} \right)_{n_4, n_{3\uparrow}} = \left(\frac{\partial (\mu_{3\uparrow} - \mu_4)}{\partial n_4} \right)_{n_3}$$

Baym, Bardeen et Pines⁵ obtiennent une interaction effective statique dans la limite des grandes longueurs d'onde qui s'écrit

$$(11) \quad U_{\text{eff}}^{\circ} = - \frac{\alpha^2 m_4 s_4^2}{n_4} = \left(\frac{\partial \mu_{3\uparrow}}{\partial n_{3\downarrow}} \right) \mu_4$$

où S_4 est la vitesse du son dans l' ^4He pur et αv_{40} l'excès de volume occupé par un atome d' ^3He dans la solution

$$(12) \quad v_3 = v_{40} (1 + \alpha)$$

avec v_3 , volume d'un atome d' ^3He dans le mélange, lié au volume de

l'atome d' ^4He pur v_{40} par la relation (12)

L'hypothèse isotopique (10) vient de ce que les deux isotones sont soumis au même champ de force. Aussi lorsque les effets statistiques n'interviennent pas la seule différence entre eux provient des masses, autrement dit du volume moyen occupé par l'un ou l'autre des atomes. Il est donc raisonnable d'écrire l'équation (10) lorsque la densité totale de particules n reste constante.

Remarquons que α est positif ($\alpha \approx 0,28$) puisque l' ^3He occupe le plus grand volume dans la solution, et que l'interaction effective entre quasiparticules, négative, est bien attractive.

L'interaction entre deux fermions ayant des impulsions (p, p') dépend en réalité de leur distance $\vec{r}$. Dans ces conditions la transformée de Fourier de l'interaction s'écrit :

$$(13) \quad U(\vec{p}, \vec{p}', \vec{q}) = \int d^3 \vec{r} \quad e^{-i \frac{\vec{q} \cdot \vec{r}}{\hbar}} \quad U(\vec{r}, \vec{p}, \vec{p}')$$

L'interaction est faible aussi il est possible de calculer dans l'approximation de Hartree Fock⁶ les propriétés statiques des mélanges lorsque $U(\vec{q})$ est connu. Les propriétés de transport peuvent être déterminées dans l'approximation de Born, en calculant les amplitudes de diffusion. La contribution à U_{eff} dans l'espace des q a été obtenue¹⁶⁻⁵ dans la limite des grandes longueurs d'onde. Elle s'écrit :

$$(14) \quad U_{\text{eff}} - U_{\text{eff}}^0 = - A_d \frac{v_{40}}{m_4 n^2} (\vec{p}, \vec{q}) (\vec{p}', \vec{q})$$

où A_d est une constante déterminée à pression nulle $\approx 1,7$ à $1,8$. Cette interaction correspond dans l'espace réel à une interaction du type dipole-dipole, valable seulement dans la limite des grandes distances entre particules. C'est également le type d'interaction entre sphères dures, à grande distance, se déplaçant dans un fluide idéal de densité $\frac{m_4}{v_{40}}$.

Différentes formes analytiques ont été proposées pour U_{eff} qui permettent d'interpréter les résultats expérimentaux. A l'origine le potentiel proposé⁵ était du type :

$$(15) \quad U_{\text{eff}} = U_{\text{eff}}^0 \cos(Dq) \quad \text{avec } D \text{ constant}$$

En se limitant pour $q \rightarrow 0$ aux termes d'ordre q^2 on retrouve la forme (14) lorsqu'on ne considère que la diffusion des quasiparticules à la surface de Fermi.

L'hypothèse isotopique a été analysée par Eckstein et ses collaborateurs¹². En considérant que l'atome d' $^3\text{He}\uparrow$ et l'atome d' ^4He sont affectés de la même manière par l'addition d'un atome d' $^3\text{He}\downarrow$, on néglige toutes corrélations statistiques entre atomes d' ^4He , puisque la densité de particules d' ^4He elle-même est changée. Leur analyse des mesures de pression osmotique pour des mélanges dilués indique que l'interaction entre quasiparticules, attractive sous pression nulle, varie avec la pression et devient même répulsive à $P \approx 20$ atm. Il semble donc que les corrélations statistiques entre atomes d' ^4He ne puissent être négligées qu'à faible pression. Signalons cependant que cette analyse des résultats de pression osmotique est contestée⁵⁴, et que des mesures plus précises sont souhaitables pour confirmer ou infirmer l'hypothèse isotopique à pression non nulle.

Les propriétés de transport des mélanges ne peuvent pas être décrites à mieux que 10% en utilisant un potentiel effectif ne dépendant que de q . De la même manière, bien qu'un accord satisfaisant soit obtenu entre les prévisions théoriques des propriétés thermodynamiques et les résultats expérimentaux⁶, lorsque les solutions ne sont pas très diluées des différences subsistent.

Cette théorie fournit cependant une description essentiellement correcte des propriétés de ces mélanges et permet surtout de dégager les idées physiques fondamentales pour comprendre le comportement des isotopes dans la solution. D'une part le traitement des impuretés en terme de quasiparticules traduit le fait qu'un atome d' ^3He n'est pas une particule libre, il est lié au liquide par une énergie $-E_3$; d'autre part, on peut imaginer cet atome se déplaçant lentement environné par un nuage d'excitations ^4He responsables de la masse additionnelle. Ces quasiparticules d' ^3He interagissent entre elles directement et à travers un phonon. Ces deux types d'interaction s'annulent pratiquement mais il subsiste une attraction entre les quasiparticules qui provient de la différence de masse autrement dit de volume occupé par chaque isotope dans la solution. Il semble toutefois que des corrélations statistiques entre les atomes d' ^4He peuvent modifier cette interaction notamment sous forte pression.

3 - THEORIE DES SOLUTIONS LIQUIDES DILUEES D'⁴He DANS L'³He

I - Modèle d'impuretés isotopiques

Pour ces mélanges également, le modèle d'impuretés isotopiques^{1,2} propose de décrire les atomes d'⁴He comme un gaz d'excitations, dont le spectre d'énergie est :

$$(16) \quad \epsilon_4 = -E_4 + \frac{p^2}{2m_4^*}$$

où $-E_4$ représente cette fois l'énergie de liaison d'un atome d'⁴He dans l'³He liquide et m_4^* est la masse effective de l'impureté ⁴He.

Dans la région à une phase où ces solutions sont stables, la densité de particules reste très faible, aussi ce gaz de bosons est suffisamment dilué pour se comporter comme un gaz classique obéissant à la statistique de Boltzmann. Les corrections dues aux effets quantiques sont toujours faibles²⁵. Il est clair que le traitement proposé pour obtenir l'énergie de liaison des mélanges dilués en ³He ne s'applique pas dans le cas des mélanges concentrés en ³He. En effet, lorsqu'on remplace un atome d'³He par un atome d'⁴He, on ne perturbe pas seulement l'énergie cinétique en modifiant la masse, mais on change également l'état fondamental. Le boson qui remplace le fermion ne va pas avoir de corrélations statistiques avec les nombreux autres fermions et en particulier n'obéira pas au principe d'exclusion de Pauli.

De la même manière, il est difficile de calculer la masse effective en tenant compte simplement du déplacement d'un atome à travers un liquide non visqueux. De la relation (6) on déduit $m_4^* \approx 1,51 m_4$; Alors que la valeur expérimentale est $\approx 4,5 m_4$. Il est donc pour l'instant difficile d'estimer E_4 et m_4^* , mais il est toutefois possible de les considérer comme des paramètres dans un modèle où les impuretés se comportent comme un gaz de quasiparticules. Dans ces conditions les résultats de mesure de séparation de phase sous pression de vapeur saturante fournissent les valeurs de E_4 et m_4^* . Ces mesures sont très bien expliquées par ce simple modèle dans lequel m_4^* et E_4 sont constants³⁻²⁶. Il y a là une forte différence avec le cas des solutions diluées en ³He qui permet déjà de prévoir que dans les solutions diluées en ⁴He l'interaction entre quasiparticules d'⁴He sera nulle ou du moins négligeable.

Il faut cependant signaler, que les mesures de chaleur spécifique sur un mélange contenant 4,6% d' ^4He , dans la région à une phase, ne s'expliquent pas en considérant simplement la contribution supplémentaire de ce gaz de quasiparticules d' ^4He à l' ^3He liquide⁵. Il avait été proposé² de décrire le comportement des impuretés ^4He par un autre spectre d'énergie :

$$(17) \quad \epsilon = -E_4 + \frac{(p-p_0)^2}{2m_4^*}$$

De Bruyn Ouboter et ses collaborateurs⁵ obtenaient avec (17) un accord plus satisfaisant pour leurs mesures de chaleur spécifique que lorsqu'ils utilisaient (16). Inversement, les mesures de séparation de phase³⁻²⁶ s'expliquent à partir du spectre d'énergie (16).

Il est donc clair que ce modèle théorique a besoin d'être complété. C'est pourquoi, dans le même esprit que la théorie des solutions diluées en ^3He , nous cherchons les amplitudes de diffusion entre les quasiparticules d'hélium, qui nous permettent de connaître les interactions effectives entre ces quasiparticules.

2 - Amplitude de diffusion et interaction effective entre quasiparticules

a - Généralités

La probabilité de transition d'un état initial 1 à un état final 2 sous l'influence d'une perturbation constante est donnée par la règle d'or de Fermi²⁷. Lorsque l'énergie E est conservée durant la transition, cette probabilité s'écrit par unité de temps.

$$(18) \quad W_{21} = \frac{2\pi}{\hbar} |A_{21}|^2 \delta(E_2 - E_1)$$

A_{21} représente l'élément de matrice de l'interaction entre l'état initial et final. Lorsqu'on considère la diffusion élastique d'une particule de spin σ , d'impulsion $\vec{p}$ avec une particule de spin σ' et d'impulsion $\vec{p}'$ échangeant l'impulsion $\vec{q}$, l'amplitude de diffusion $A_{\sigma\sigma'}(\vec{p}, \vec{p}', \vec{q})$ se définit à partir de la probabilité intrinsèque de diffusion par unité de temps²⁸

$$(19) \quad W_{(p,p',q)} = \frac{2\pi}{\hbar} |A_{\sigma\sigma'}(\vec{p}, \vec{p}', \vec{q})|^2 \delta(\xi_{\sigma}(p) + \xi_{\sigma'}(p') - \xi_{\sigma}(p+q) - \xi_{\sigma'}(p' - q))$$

où ξ_{σ} et $\xi_{\sigma'}$ représentent les énergies des deux particules.

Lorsque l'interaction est supposée faible, le champ diffusant est considéré comme une perturbation (approximation de Born)²⁹ et $A_{\sigma\sigma'}$ n'est autre que la transformée de Fourier du champ diffusant $U(\vec{r})$ entre deux particules distantes de $\vec{r}$ ³⁰.

$$(20) \quad A_{\sigma\sigma'}(\vec{p}, \vec{p}', \vec{q}) = \int_0^{\infty} U(\vec{r}, \vec{p}, \vec{p}') e^{-i \frac{\vec{q} \cdot \vec{r}}{\hbar}} d^3r$$

Dans l'³He liquide, l'amplitude de diffusion décrivant la diffusion des quasiparticules est aussi donnée par (19)

$A_{\sigma\sigma'}(\vec{p}, \vec{p}', \vec{q})$ a les dimensions d'une énergie et s'exprime à partir des paramètres de la théorie de Fermi⁵⁻⁶⁻²⁸.

Il est commode dans l'étude des solutions d'hélium d'utiliser comme variable la densité de particules plutôt que le nombre de particules. On obtient dans ces conditions une amplitude de diffusion $a_{\sigma\sigma'}(p, p', q)$ de même dimension (énergie x volume) que l'interaction effective. Pour retrouver $A_{\sigma\sigma'}(pp')$ il suffit de diviser par le volume, V , du liquide.

Nous nous proposons de calculer $a_{\sigma\sigma'}(\vec{p}, \vec{p}', \vec{q})$ dans la limite statique et des grandes longueurs d'onde $q \rightarrow 0$. Ce n'est pas autre chose que la moyenne spatiale U_0 de l'interaction $U(\vec{r})$ entre les particules. Elle peut être déterminée à partir d'arguments thermodynamiques et c'est le terme dominant à très basses températures pour des solutions diluées.

Nous rappelons tout d'abord le formalisme de la théorie du liquide de Fermi³¹ au voisinage de $T=0K$. Landau cherche à établir l'état propre réel d'un ensemble de fermions avec interaction, en introduisant adiabatiquement et progressivement l'interaction dans un gaz idéal de fermions. Dans ces conditions, on admet que les états propres du système idéal se transforment en état propre du système réel. Cette hypothèse ne s'applique que si l'état fondamental du gaz idéal n'est pas totalement modifié sous l'influence des interactions. C'est pourquoi cette théorie n'est valable que dans une gamme de températures où le liquide reste normal.

Pour un liquide normal on peut alors étudier l'évolution de chaque état par un traitement de perturbation. Du fait de l'interaction, l'énergie d'un niveau dépend également de l'occupation des autres niveaux. En conséquence, on considère que les niveaux d'énergie ne sont plus occupés par des atomes mais par des quasiparticules. En réalité la quasiparticule n'est définie que si sa durée de vie est suffisamment longue. Ceci est vrai uniquement au voisinage de la surface de Fermi, et c'est donc dans ce domaine seulement que le concept de quasiparticules garde un sens. C'est pourquoi les excitations du système sont décrites par la variation de la fonction de distribution des quasiparticules par rapport à la distribution dans l'état fondamental $n^0(p)$

$$\delta n(p) = n(p) - n^0(p)$$

Les quasiparticules étant des fermions, leur fonction de distribution est :

$$(21) \quad n(\epsilon) = \left(\exp \frac{\epsilon - \mu}{kT} + 1 \right)^{-1}$$

Le potentiel chimique μ est déterminé en écrivant que le nombre total de quasiparticules est égal au nombre d'atomes d' ^3He dans le liquide. L'énergie du système est alors donnée par :

$$(22) \quad E = E_0 + \sum_{\sigma} \sum_p \epsilon^0(\vec{p}, \sigma) \delta n(\vec{p}, \sigma) + \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{pp'} \left[f(\vec{p}\vec{p}', \sigma\sigma') \cdot \delta n(\vec{p}, \sigma) \delta n(\vec{p}', \sigma') \right]$$

L'énergie est développée en série de Taylor au voisinage de l'énergie fondamentale E_0 . $\epsilon^0(\vec{p}, \sigma)$ qui est la première dérivée fonctionnelle de E par rapport à $n(\vec{p}, \sigma)$ représente l'énergie d'une quasiparticule ; $f(\vec{p}, \vec{p}', \sigma\sigma')$ qui est la dérivée seconde fonctionnelle de E représente l'énergie d'interaction entre les quasiparticules excitées.

Remarquons que cette interaction se traduit par la modification de l'énergie $\epsilon^0(\vec{p}, \sigma)$ de la quasiparticule entourée par le gaz de quasiparticules. Son énergie est au premier ordre³².

$$(23) \quad \epsilon(\vec{p}, \sigma) = \epsilon^0(\vec{p}, \sigma) + \sum_{\vec{p}'} \sum_{\sigma'} f(\vec{p}, \vec{p}', \sigma, \sigma') \delta n'(\vec{p}', \sigma')$$

Il est commode de décomposer l'énergie d'interaction $f(\vec{p}\vec{p}', \sigma, \sigma')$ sous la forme :

$$(24) \quad \begin{aligned} f(\vec{p}\vec{p}', \uparrow\uparrow) &= f_{pp'}^S + f_{pp'}^A \\ f(\vec{p}\vec{p}', \uparrow\downarrow) &= f_{pp'}^S - f_{pp'}^A \end{aligned}$$

Dans ces conditions, pour tous les processus d'échange indépendant du spin, seul intervient le noyau symétrique $f_{pp'}^S$, alors que les couplages à travers spin font intervenir le noyau antisymétrique $f_{pp'}^A$. Pour un liquide isotrope, lorsque p et $p' = p_F$ (impulsion à la surface de Fermi) il est possible de développer f^S et f^A en une série de polynômes de Legendre, $P_2(\cos \theta)$, puisqu'ils ne dépendent que de l'angle θ entre $\vec{p}$ et $\vec{p}'$. On définit alors les coefficients sans dimensions :

$$(25) \quad \begin{aligned} F^S &= f^S \cdot \mathcal{V}(0) \cdot V \\ F^A &= f^A \cdot \mathcal{V}(0) \cdot V. \end{aligned}$$

$$\text{avec } (26) \quad F^{S(A)} = \sum_{l=0}^{\infty} F^{S(A)} P_l \cos(\theta)$$

V étant le volume du liquide, $\mathcal{V}(0)$ la densité d'états à la surface de Fermi par unité de volume.

$$(27) \quad \mathcal{V}(0) = \frac{m^*}{\pi^2} \frac{p_F}{\hbar^3}$$

et p_F la quantité de mouvement à la surface de Fermi.

$$(28) \quad p_F = \hbar (3n_3 \pi^2)^{1/3}$$

La théorie du liquide de Fermi fournit une description du comportement de l' ^3He liquide à partir des coefficients F^S et F^A . Elle permet notamment d'écrire la variation de potentiel chimique d'un atome d' ^3He pour une variation de densité de particules sous la forme²⁸.

$$(29) \quad \frac{\partial \mu_3}{\partial n_3} = \frac{(1 + F_0^S)}{v(0)} = \frac{m_3 s_3^2}{n_3}$$

où s_3 est la vitesse du son dans l' ^3He liquide.

Les paramètres du liquide de Fermi $F^{S(a)}$ sont particulièrement utiles pour déterminer l'amplitude de diffusion, puisqu'ils sont une mesure directe de l'interaction²⁸⁻³³. Celle-ci a d'ailleurs été déterminée entre quasiparticules d' ^3He à partir de l'équation de transport²⁸. Nous allons retrouver ces résultats, en utilisant une méthode de calcul différente et ainsi vérifier la validité des arguments thermodynamiques utilisés.

b/ Amplitude de diffusion entre quasiparticules d' ^3He dans l' ^3He liquide à très basse température (35)

Nous considérons l'amplitude de diffusion vers l'avant $a_0^{\uparrow\downarrow}$ entre deux fermions de spin anti-parallèles. Dans le même esprit que Pines et Nozières²⁸ nous nous intéressons à la partie $\ell = 0$, de l'amplitude de diffusion que nous supposons constante et indépendante de la direction des impulsions. Celle-ci peut être représentée sous la forme des diagrammes (fig. I.1). Nous avons d'une part une contribution provenant de l'interaction directe $d_{a_0}^{\uparrow\downarrow}$ entre deux fermions $\uparrow$ et $\downarrow$. L'échange à travers les modes collectifs dans le fluide étant lui-même décomposé en deux. L'échange à travers les fluctuations de densité par phonon, s'ajoutant à l'échange par paramagnon, à travers les fluctuations de densité de spins.

$$(30) \quad a_0^{\uparrow\downarrow} = d_{a_0}^{\uparrow\downarrow} + c_{a_{ph}}^{\uparrow\downarrow} + c_{a_{par}}^{\uparrow\downarrow}$$

L'amplitude de diffusion directe représente la variation d'énergie d'une quasiparticule de spin $\uparrow$ lorsqu'on modifie la densité de particules de spin $\downarrow$.

$$(31) \quad d_{a_0}^{\uparrow\downarrow} = \left(\frac{\partial \mathcal{E}_p}{\partial n_{\downarrow}} \right)_{n_{\uparrow}} \Bigg|_{p=P_F}$$

L'impulsion p est prise égale à P_F , après la dérivation, pour exclure les effets statistiques.

Dans la limite $T \rightarrow 0$, on constate à partir de (23) que cette amplitude peut aussi s'écrire :

$$(31)' \quad d_{a_0}^{\uparrow\downarrow} = \frac{F_0^{\uparrow\downarrow}}{v(0)}$$

Le second diagramme (fig. I-1) représente l'une des contributions à l'amplitude de diffusion due aux modes collectifs. Dans son déplacement un atome d' $^3\text{He} \downarrow$ va induire des fluctuations dans la densité du liquide, il excite un phonon virtuel de vecteur d'onde q/K . Cette interaction quasiparticule $\downarrow$ - phonon est décrite par le vertex d'interaction renormalisé $U_3 \downarrow \text{ph}$. Dans ce liquide il existe une corrélation entre les densités en deux points différents. Si ω est la fréquence à laquelle l'atome $\downarrow$ perturbe le système, la fluctuation de densité observée par la quasiparticule $\uparrow$ dépendra de la fonction de corrélation densité-densité $\chi(\vec{q}, \omega)$. La quasiparticule $\uparrow$ sera diffusée par cette fluctuation de densité, l'interaction quasiparticule $\uparrow$ - phonon étant décrite cette fois par le vertex d'interaction renormalisé $U_3 \uparrow \text{ph}$. Dans la mesure où le système répond linéairement au déplacement de l'atome on en déduit l'amplitude de diffusion à travers phonon entre les quasiparticules $\uparrow \downarrow$. Dans la limite statique ($\omega \rightarrow 0$) et des grandes longueurs d'onde ($q \rightarrow 0$) on obtient :

$$(32) \quad c_{a \text{ ph}}^{\uparrow\downarrow} = U_3 \uparrow \text{ph} \cdot U_3 \downarrow \text{ph} \cdot \lim_{q \rightarrow 0} \cdot \lim_{\omega \rightarrow 0} \chi_{33}(\vec{q}, \omega)$$

La fonction de corrélation $\chi_{33}(q, \omega)$ dépend du régime de propagation de la perturbation dans le liquide. Si la fréquence ω de la perturbation est bien inférieure à la fréquence de collision entre quasiparticules, ce sont ces collisions qui détermineront un régime hydrodynamique dans le liquide. Dans la limite inverse $\omega\tau \gg 1$, τ étant la durée de vie d'une quasiparticule, la perturbation se propage dans un régime sans collisions à travers un mode collectif, le son zéro²⁸. La durée de vie des quasiparticules, $\tau \approx \frac{10^{-12}}{T^2}$, reste finie à toute température, sauf $T = 0\text{K}$. Par conséquent, dans la limite statique $\omega \rightarrow 0$, la fonction $\chi(q, 0)$ est déterminée dans un régime hydrodynamique. Pour une perturbation de longueur d'onde bien supérieure à la distance interatomique, dans un tel régime, elle s'écrit³⁴ :

$$(33) \quad \chi(q, \omega) = - \frac{n_3^2}{m_3(s_3^2 q^2 - \omega^2)}$$

Comme le soulignent Pines et Nozières³⁴, il n'y a que pour $T=0K$ que nous puissions observer l'influence du son zéro dans la limite statique. Mais dans la limite des grandes longueurs d'onde, $\chi(q,0)$ est le même dans les régimes avec ou sans collision³⁴. Nous pouvons donc toujours écrire :

$$(34) \quad \lim_{q \rightarrow 0} \lim_{\omega \rightarrow 0} \chi(q, \omega) = - \frac{n_3}{m_3 s_3^2}$$

La limite statique de la fonction de corrélation s'exprime aussi à partir de (29) comme la variation de densité de particules lorsqu'on modifie le potentiel chimique.

$$(35) \quad \lim_{q \rightarrow 0} \lim_{\omega \rightarrow 0} \chi(q, \omega) = - \frac{\partial n_3}{\partial \mu_3} = - \frac{v(0)}{1 + F_0^S}$$

Les vertex d'interaction $U_3 \uparrow ph$ et $U_3 \downarrow ph$ sont identiques. Ils représentent la variation d'énergie d'une quasiparticule d'énergie due à une perturbation de grande longueur d'onde sur n_3

$$(36) \quad U_3 ph = \left[\frac{\partial \epsilon_p}{\partial n_3} \right]_{p = p_F}$$

De (23) on déduit l'expression $U_3 ph$ par rapport au paramètre symétrique F_0^S

$$(37) \quad U_3 ph = \frac{F_0^S}{v(0)}$$

Il est essentiel, puisque l'on ne veut pas inclure les effets statistiques, de ne pas considérer la dépendance de p avec n_3 . C'est pourquoi on ne prend pour p la valeur p_F qu'après avoir effectué la dérivation (36). Sinon, nous tiendrions compte du fait que $p_F \propto n^{1/3}$. En regroupant les résultats (37) et (35) et en reportant dans (32) nous trouvons l'amplitude de diffusion due à l'échange à travers phonon :

$$(38) \quad c_{ph}^{\uparrow\downarrow} = - \frac{F_0^S}{(1 + F_0^S) \cdot v(0)}$$

La contribution provenant de la fluctuation de densité de spins s'écrit elle (fig. I-1) :

$$(39) \quad c_a^{\uparrow\downarrow} = \parallel \uparrow\text{-par.} \parallel \downarrow\text{-par.} \lim_{q \rightarrow 0} \lim_{\omega \rightarrow 0} \chi_{\sigma}^{\uparrow\downarrow}(q, \omega)$$

où $\chi_{\sigma}^{\uparrow\downarrow}$ représente la fonction de corrélation spin-spin. Dans son déplacement un atome d' ^3He $\uparrow$ induit des fluctuations dans la densité de spin, soit un paramagnon. Cette interaction est décrite par le vertex d'interaction renormalisé $U \uparrow\text{-par.}$ La fluctuation de densité de spin observée par la seconde quasiparticule $\downarrow$ dépendra de la fonction de corrélation spin - spin $\chi_{\sigma}^{\uparrow\downarrow}(q, \omega)$. Cette fluctuation diffusera cette quasiparticule à travers l'interaction $U \downarrow\text{-par.}$

Le couplage quasiparticule paramagnon ne dépend que du paramètre antisymétrique F_0^a . Pour la première quasiparticule $\uparrow$ on aura une interaction :

$$(40) \quad U \uparrow\text{-par} = \frac{F_0^a}{v(0)}$$

Pour la seconde quasiparticule $\downarrow$ elle sera changée de signe.

$$(41) \quad U \downarrow\text{-par} = - \frac{F_0^a}{v(0)}$$

La fonction de corrélation spin-spin s'écrit dans la limite statique et des grandes longueurs d'onde.

$$(42) \quad \lim_{q \rightarrow 0} \lim_{\omega \rightarrow 0} \chi_{\sigma}^{\uparrow\downarrow}(q, \omega) = - \frac{v(0)}{1 + F_0^a}$$

Reportant ces résultats dans la relation (39), on obtient finalement la contribution à l'amplitude de diffusion due aux fluctuations de densité de spin :

$$(43) \quad c_a^{\uparrow\downarrow} = \frac{F_0^a{}^2}{v(0)(1 + F_0^a)}$$

Additionnant les différentes contributions (31) (38) et (43) à l'amplitude de diffusion totale (30) on obtient :

$$(44) \quad a_0^{\uparrow\downarrow} = \frac{F_0^{\uparrow\downarrow}}{v(o)} - \frac{F_0^S^2}{v(o)(1+F_0^S)} + \frac{F_0^a^2}{v(o)(1+F_0^a)}$$

A partir des relations (24) il est possible de l'écrire sous la forme:

$$(45) \quad a_0^{\uparrow\downarrow} = \frac{1}{v(o)} \left(\frac{F_0^S}{1+F_0^S} - \frac{F_0^a}{1+F_0^a} \right)$$

Ce résultat est le même que celui obtenu à partir de l'équation de transport pour l'amplitude de diffusion vers l'avant dans un liquide de Fermi neutre²⁸.

Un raisonnement analogue permet de calculer l'amplitude de diffusion vers l'avant entre deux quasiparticules de même spin dans la limite $T \rightarrow 0K$. La contribution directe est cette fois :

$$(46) \quad d_{a_0}^{\uparrow\uparrow} = \left(\frac{\partial \epsilon_{p\uparrow}}{\partial n_{p\uparrow}} \right) \Big|_{p=p_F} = \frac{F_0^{\uparrow\uparrow}}{v(o)}$$

L'échange à travers un phonon est le même que celui calculé précédemment.

$$(47) \quad c_{a_{ph}}^{\uparrow\uparrow} = - \frac{F_0^S^2}{v(o)(1+F_0^S)}$$

Par contre l'échange à travers les fluctuations de densité de spin devient :

$$(48) \quad c_{a_{par}}^{\uparrow\uparrow} = - \frac{F_0^a^2}{v(o)(1+F_0^a)}$$

On retrouve là encore pour l'amplitude de diffusion totale le résultat obtenu à partir de l'équation de transport²⁸ :

$$(49) \quad a_0^{\uparrow\uparrow} = \frac{1}{v(o)} \left(\frac{F_0^S}{1+F_0^S} + \frac{F_0^a}{1+F_0^a} \right)$$

Pour l'³He liquide les valeurs des paramètres F_0^S et F_0^a permettent de calculer

$$a_0^{\uparrow\downarrow} \approx \frac{2,9}{v(o)} \quad \text{et} \quad a_0^{\uparrow\uparrow} \approx \frac{1,1}{v(o)}$$

La différence entre ces deux valeurs provient du principe d'exclusion de Pauli qui tend à maintenir les particules de spins // éloignées, ce qui réduit la probabilité de diffusion de spin // par rapport à celle de spins anti //. Nous avons donc établi que notre méthode de calcul à partir d'arguments thermodynamiques fournit les résultats exacts dans la limite statique et des grandes longueurs d'onde. Nous allons à présent l'appliquer au cas des solutions diluées d' ^4He dans l' ^3He .

c - Interaction effective entre quasiparticules ^3He - ^4He et ^4He - ^4He dans les solutions liquides diluées d' ^4He à très basse température

Deux types de diagrammes contribuent à l'amplitude de diffusion vers l'avant entre quasiparticules d' ^4He et ^3He (fig. 1-2a). La contribution due aux modes collectifs est dans ce cas, cependant limitée à l'échange à travers les fluctuations de densité. En effet, les modes de spin n'interviennent pas puisque l' ^4He a un spin nul. L'échange à travers un phonon peut s'écrire :

$$(50) \quad c_{a34} = U_{3\text{ph}} U_{4\text{ph}} \lim_{q \rightarrow 0} \lim_{\omega \rightarrow 0} \chi_{33}(q, \omega)$$

Dans cette expression $U_{3\text{ph}}$ et $U_{4\text{ph}}$ sont les vertex d'interaction renormalisés entre quasiparticules et phonons. La fonction de corrélation densité-densité dans la limite statique et des grandes longueurs d'onde est supposée identique à celle de l' ^3He pur (equ. 34 et 35). Cette approximation est justifiée pour des solutions diluées en ^4He . $U_{4\text{ph}}$ représente la variation de potentiel chimique d'un atome d' ^4He , provoquée par une perturbation de grande longueur d'onde, dans la densité d' ^3He .

$$(51) \quad U_{4\text{ph}} = \left(\frac{\partial \mu_4}{\partial n_3} \right)_{n_4} \approx 0$$

En utilisant une identité thermodynamique, $U_{4\text{ph}}$ peut encore s'écrire :

$$(52) \quad U_{4\text{ph}} = - \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial n_3} \right)_{n_4} \cdot \left(\frac{\partial n_3}{\partial n_4} \right)_{\mu_3}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_3}{\partial n_3} \right)_{n_4}$$

s'exprime facilement à partir de la limite de la fonction de corrélation densité-densité (35) ou des paramètres de l' ^3He liquide (29).

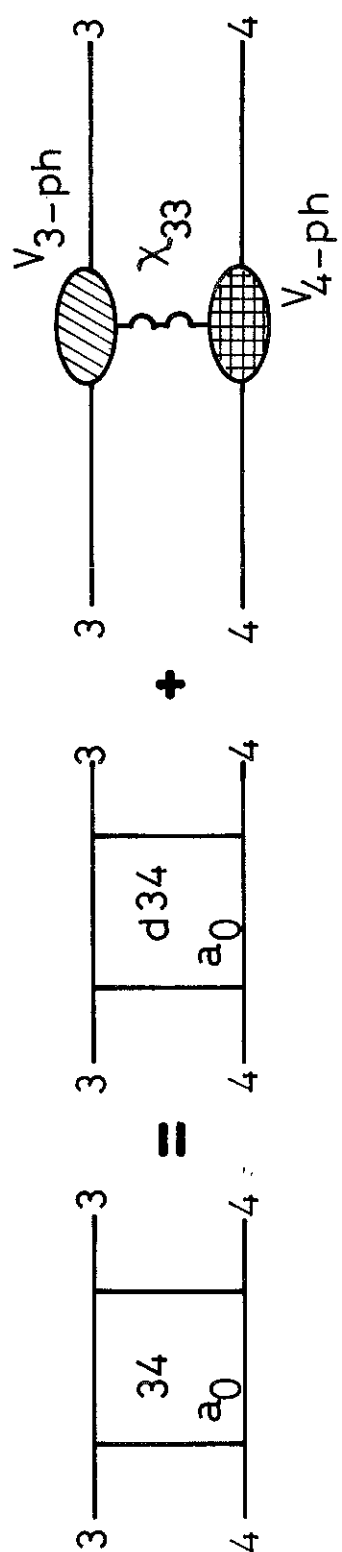


Fig. I 2a

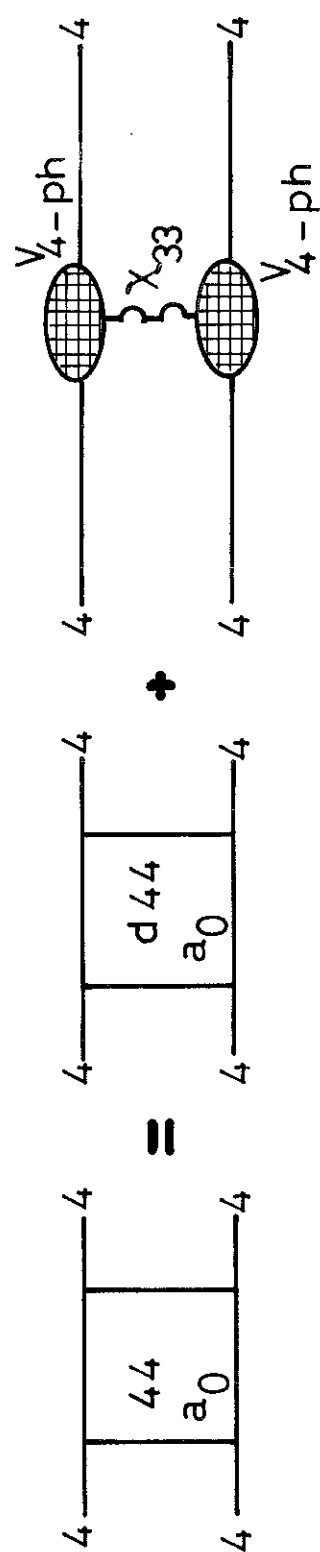


Fig. I-2b - Diagrammes contribuant à l'amplitude de diffusion entre quasiparticules

- a - ${}^3\text{He} - {}^4\text{He}$
 b - ${}^4\text{He} - {}^4\text{He}$

La variation de densité de particules d' ^3He due à une modification de la densité de particules d' ^4He à potentiel chimique μ_3 constant,

$\left(\frac{\partial n_3}{\partial n_4}\right)_{\mu_3}$, provient de la différence de masse de ces isotopes. Tout d'abord nous pouvons écrire la relation de Gibbs Duheim dans le mélange à température constante

$$(53) \quad dP = n_4 d\mu_4 + n_3 d\mu_3$$

Nous remarquons alors que, si $n_4 \rightarrow 0$, garder μ_3 constant, équivaut à maintenir la pression P constante. Nous pouvons par ailleurs, si la concentration molaire d' ^4He , x_4 , est faible ($x_4 = \frac{n_4}{n_3+n_4}$), écrire le volume moyen d'un atome dans la solution sous la forme :

$$(54) \quad v = v_{30}(P) (1 + \beta(P) \cdot x_4)$$

v_{30} est le volume de l'atome d' ^3He pur et β est un paramètre ne dépendant que de la pression. βv_{30} représente l'excès de volume occupé par un atome d' ^4He dans la solution. Nous constatons en effet que v étant aussi égal à :

$$(55) \quad v = v_{30}(P) (1 - x_4) + v_4(P) \cdot x_4$$

où v_4 est le volume occupé par un atome d' ^4He dans la solution. En combinant les relations (54) et (55), $\beta(P)$ devient :

$$(56) \quad \beta(P) = \frac{v_4(P) - v_{30}(P)}{v_{30}(P)}$$

Ce paramètre caractérise bien la différence de volume occupé par les isotopes donc leur différence de masse.

La densité de particules est aussi liée au volume moyen d'un atome dans la solution, v :

$$(57) \quad \begin{aligned} n_3 &= \frac{1-x_4}{v} \\ n_4 &= \frac{x_4}{v} \end{aligned}$$

Dans la limite des solutions diluées il vient :

$$(58) \left(\frac{\partial n_3}{\partial n_4} \right)_{\mu_3} \approx \left(\frac{\partial n_3}{\partial n_4} \right)_P = \left(\frac{\partial n_3}{\partial x_4} \right)_P \cdot \left(\frac{\partial x_4}{\partial n_4} \right)_P$$

Des relations (58) (57) et (54) nous déduisons finalement :

$$(59) \left(\frac{\partial n_3}{\partial n_4} \right)_{\mu_3} \approx - (1 + \beta)$$

L'interaction phonon- ^4He est obtenue en reportant (59) dans (52) et en utilisant la relation (29).

$$(60) U_{4ph} = (1 + \beta) \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial n_3} \right) n_4 = (1 + \beta) \frac{1 + F_0^S}{v(0)}$$

En reportant également les expressions connues de U_{3ph} (equ.37) et de la fonction de corrélation (equ.35) dans la relation (50), nous déduisons finalement la contribution des modes collectifs à l'amplitude de diffusion :

$$(61) {}^c a_{34} = - (1 + \beta) \frac{F_0^S}{v(0)}$$

La variation d'énergie d'un atome d' ^3He , lorsqu'on ajoute un atome d' ^4He en maintenant la coordonnée du mode collectif, n_3 , constante, représente l'interaction directe :

$$(62) {}^d a_{34} = \left[\left(\frac{\partial \epsilon_{3p}}{\partial n_4} \right) n_3 \right]_{P_F} = \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial n_4} \right) n_3 = \left(\frac{\partial \mu_4}{\partial n_3} \right) n_4$$

Elle s'exprime facilement à partir des relations (51) et (60).

$$(63) {}^d a_{34} = \frac{1 + F_0^S}{v(0)} \cdot (1 + \beta)$$

L'amplitude de diffusion totale étant la somme des contributions directes (63) et collectives (61), fig.2, nous obtenons :

$$(64) a_{34} = \frac{1 + \beta}{v(0)}$$

Il est très facile de montrer que cette amplitude de diffusion qui représente aussi l'interaction effective entre deux quasiparticules d' ^3He et d' ^4He peut se mettre sous la forme :

$$(65) U_{\text{eff-34}} = a_{34} \left[\left(\frac{\partial \epsilon_{3p}}{\partial n_4} \right)_{\mu_3} \right]_{P=P_F}$$

C'est donc la variation d'énergie d'une quasiparticule d' ^3He , lorsqu'on ajoute un atome d' ^4He , en maintenant le potentiel chimique μ_3 (ou la pression) constant et en excluant les effets purements statistiques. Il faut signaler que cette amplitude de diffusion, que nous avons calculée à partir d'arguments phénoménologiques³⁵ a été retrouvée en utilisant le formalisme des fonctions de Green³⁶.

De la même manière, l'amplitude de diffusion vers l'avant ($\ell = 0$) de deux quasiparticules d' ^4He est (fig. I-2b) :

$$(66) \quad a_{44} = {}^c a_{44} + {}^d a_{44}$$

L'échange à travers phonon représente la contribution des modes collectifs :

$$(67) \quad {}^c a_{44} = \mu_{4\text{ph}}^2 \cdot \lim_{\alpha \rightarrow 0} \lim_{\omega \rightarrow 0} \chi_{33}(\alpha, \omega)$$

A partir des relations (60) et (35) nous obtenons :

$$(68) \quad {}^c a_{44} = - \left(\frac{\partial \mu_4}{\partial n_3} \right)_{n_4 \rightarrow 0}^2 \left(\frac{\partial n_3}{\partial \mu_3} \right)_{n_4 \rightarrow 0} = - (1+\beta)^2 \frac{1+F_0^S}{v(0)}$$

Le terme ${}^d a_{44}$ dû aux autres processus s'écrit :

$$(69) \quad {}^d a_{44} = \left(\frac{\partial \mu_4}{\partial n_4} \right)_{n_3}$$

Il n'existe malheureusement pas pour l'instant de possibilité d'évaluer ce terme. Nous pouvons cependant reporter (68) et (69) dans (66) et au moyen de simples transformations obtenir :

$$(70) \quad a_{44} = \left(\frac{\partial \mu_4}{\partial n_4} \right)_{\mu_3}$$

L'interaction effective dans ce cas n'est pas directement égale à a_{44} . En effet, les particules étant identiques, il faut tenir compte des effets d'échange³⁷. Lors de la diffusion de deux quasiparticules d' ^4He , nous pouvons donc écrire :

$$(71) \quad a_{44}(p, p', n) = u_{44}(n) + u_{44}(p' - p - n)$$

Dans la limite des grandes longueurs d'onde nous obtenons l'interaction effective :

$$(72) \quad u_{44}(n \rightarrow 0) = \frac{1}{2} a_{44} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_4}{\partial n_4} \right) \mu_3$$

Le calcul de cette interaction effective ne peut pas se faire de manière rigoureuse. Cependant, nous pouvons l'évaluer à partir d'une supposition concernant la nature de la courbe de séparation de phase à $T=0K$. En effet, nous allons montrer qu'il est très raisonnable de considérer, que le point final de la courbe de séparation de phase à $T=0K$ et $x_4=0$, est un point critique tel que :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u_4}{\partial n_4} \right)_P &= 0 \\ T &= 0 \\ x_4 &= 0 \end{aligned}$$

Le sommet de la courbe de séparation de phase est un point de ce type pour lequel la courbe d'instabilité absolue, définie par $\left(\frac{\partial u_4}{\partial n_4} \right)_{P,T} = 0$, et de séparation de phase se rejoignent. Il n'y a pas dans ces conditions d'état métastable pour les solutions.

Considérons les différents cas possibles pour le point terminal du diagramme³⁸ ($T=0, x_4=0$).

- Si ce n'est pas un point critique il existera une région métastable à $T=0K$ et $x_4=0$ dans laquelle nous aurons un gaz de bosons dilués. Dans ce domaine $\left(\frac{\partial u_4}{\partial n_4} \right)_P, T=0$, qui est aussi égal à $\left(\frac{\partial u_4}{\partial n_4} \right)_{\mu_3, T=0}$, sera positif, supérieur à zéro³⁹. Dans ces conditions, il existera un potentiel effectif répulsif entre les bosons (eq.72). Les théories actuelles⁴⁰ indiquent qu'un gaz de bosons dilués dans lequel les forces d'interactions spatiales sont répulsives sera superfluide à $T=0K$.

- Il faudrait donc que ce point terminal, s'il n'est pas critique, soit du moins un point λ , caractéristique d'une transition superfluide dans le mélange. Jusqu'à présent une telle transition superfluide dans la masse

d'un liquide dilué en ^4He n'a pas été observée avant la séparation de phase.

- Il semble donc raisonnable de supposer que le point terminal du diagramme de séparation de phase est un point critique. Par ailleurs les calculs de Cohen et Van Leeuwen¹⁰, utilisant un modèle de sphères dures, ont montré que la courbe d'instabilité absolue est déterminée dans les solutions diluées en ^4He par la courbe λ des mélanges, et rejoint le point $T = 0$ pour $x_4 = 0$. Leurs résultats fin. I-3 confirment donc notre hypothèse.

Par conséquent, à partir de ces arguments concernant la courbe de séparation de phase, nous trouvons que l'interaction effective entre quasiparticules d' ^4He est au voisinage de $T = 0\text{K}$.

$$(73) \quad U_{44}^{\text{eff}} = 0$$

Bien que les interactions effectives entre quasiparticules d'impuretés aient une forme similaire (eq. II et 72) dans les solutions riches et diluées d' ^4He , les résultats sont très différents. Cette différence provient de l'hypothèse isotopique qui s'écrit dans les solutions riches en ^3He :

$$\left(\frac{\partial(\mu_4 - \mu_{3\uparrow})}{\partial n_4} \right)_{n_3, n_{3\uparrow}} \stackrel{?}{=} 0$$

$$\text{ou} \quad \left(\frac{\partial(\mu_4 - \mu_{3\uparrow})}{\partial n_4} \right)_{n_3} \stackrel{?}{=} \left(\frac{\partial(\mu_4 - \mu_{3\uparrow})}{\partial n_{3\downarrow}} \right)_{n_4, n_{3\uparrow}} = (1 + \beta) \cdot \frac{1 + F_0^s}{v_{(0)}} - \frac{F_0^{s\uparrow\downarrow}}{v_{(0)}}$$

En réalité cette hypothèse n'est pas justifiée dans les mélanges dilués en ^4He . Le résultat (73) indique au contraire que l'échange à travers phonon annule complètement l'interaction directe entre quasiparticules d' ^4He .

Nous avons alors :

$$(74) \quad \left(\frac{\partial(\mu_4 - \mu_{3\uparrow})}{\partial n_4} \right)_{n_3, n_{3\uparrow}} = \beta^2 \left(\frac{1 + F_0^s}{v_{(0)}} \right) - \frac{1 + F_0^a}{v_{(0)}}$$

$$\left(\frac{\partial(\mu_4 - \mu_{3\uparrow})}{\partial n_4} \right)_{n_3} = \beta (1 + \beta) \cdot \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial n_3} \right)_{n_4}$$

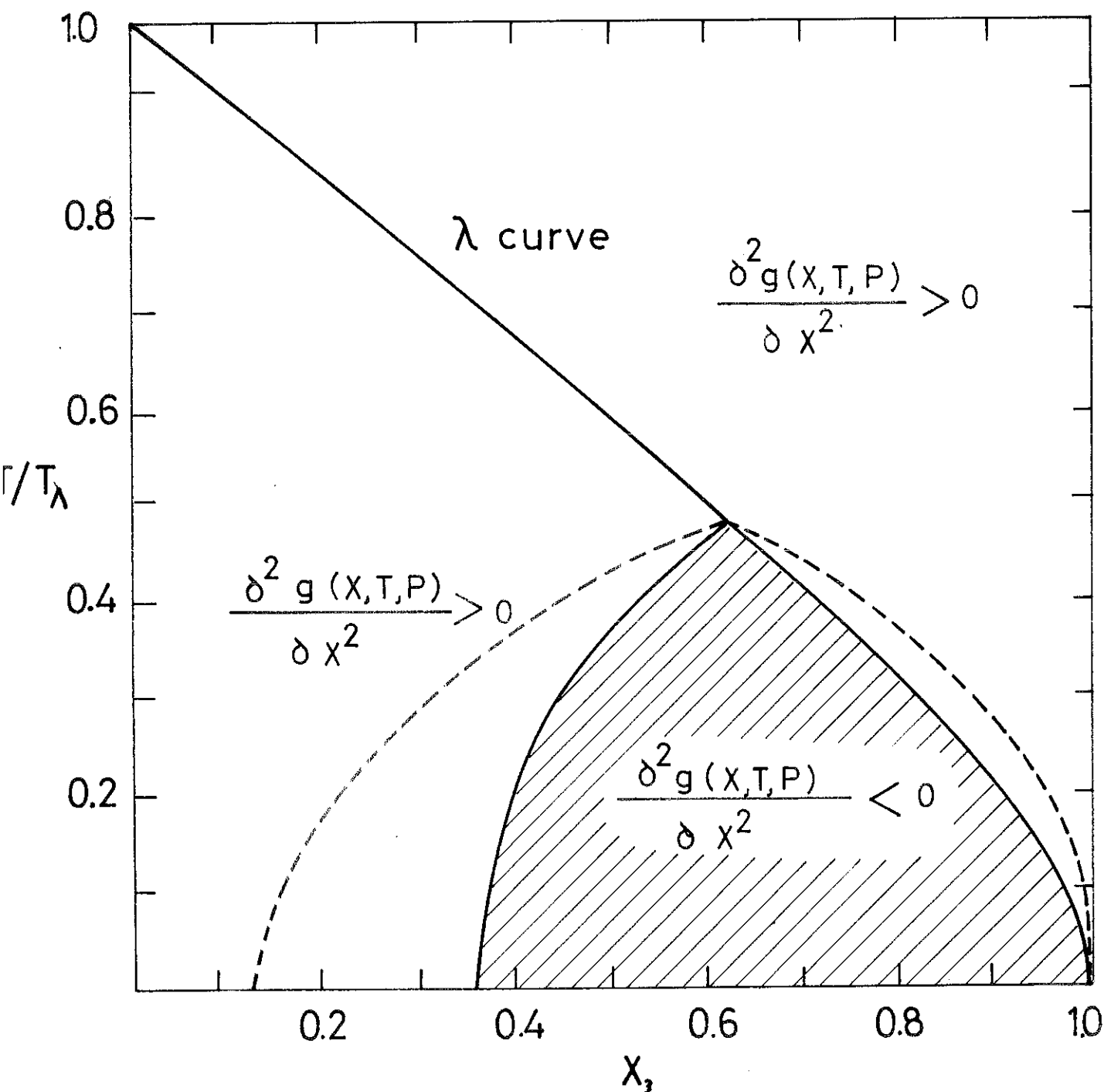


Fig. I-3 - Courbes d'instabilité absolue - et de séparation de phase ---
calculées dans le modèle de sphères dures¹⁰
 X_3 concentration molaire d' ^3He , $\frac{T}{T_\lambda}$ rapport de la température T
sur la température superfluide de ^4He pur.

Il est clair, comme on pouvait s'y attendre, que ce sont les effets statistiques entre fermions qui interdisent un comportement similaire des isotopes, lors du remplacement d'un atome d' $^3\text{He} \downarrow$ par un atome d' ^4He . Bien que le champ moyen de force, d'origine non statistique, ressenti par les isotopes ne dépende que de la densité totale de particules, n , il apparaîtra une différence d'énergie lors du remplacement de l'atome d' $^3\text{He} \downarrow$ par l'atome d' ^4He à n constant. Même dans l'hypothèse où les deux isotopes occupent le même volume, $\beta = 0$, ce remplacement conduirait à une variation d'énergie.

$$\left(\frac{\partial(\mu_4 - \mu_3)}{\partial n_4} \right)_{n_3 \uparrow} = - \frac{(1 + F_0^a)}{v(0)} \quad \text{si } \beta = 0$$

Ces résultats confirment donc les conclusions d'Eckstein et ses collaborateurs¹¹, qui estiment que dans les solutions diluées en ^3He c'était l'absence de fortes corrélations statistiques entre atomes d' ^4He qui était responsable de l'attraction entre quasiparticules d' ^3He . Dans les mélanges concentrés en ^3He , où les corrélations statistiques entre fermions ne peuvent plus être négligées, l'interaction entre quasiparticules d'impuretés est nulle.

3 - Théorie du liquide de Fermi

Nous proposons dans ce chapitre d'étudier l'influence des impuretés (^4He) dans une théorie du liquide de Fermi. Les restrictions imposées, limitant la validité du modèle, sont identiques à celle trouvées dans l' ^3He liquide pur. C'est en particulier dans un domaine de température $\leq 0,1\text{K}$, où le liquide est dégénéré, que nous pouvons seulement utiliser cette théorie. Nous écrivons tout d'abord la différence entre l'énergie E du mélange et l'énergie E_0 de l' ^3He pur dans son état fondamental à $T = 0\text{K}$. C'est un développement au second ordre, par rapport aux variations des fonctions de distribution des quasiparticules δn_{3p} et δn_{4p} , de leurs valeurs à $T = 0\text{K}$ et $x_4 = 0$.

$$\begin{aligned} (75) \quad E - E_0 = & \sum_p \epsilon_{3p}^0 \delta n_{3p} + \sum_p \epsilon_{4p} \delta n_{4p} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{pp'} f_{pp'}^{33} \delta n_{3p} \delta n_{3p'} + \sum_{np'} f_{pp'}^{34} \delta n_3 \delta n_{4p'} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{pp'} f_{pp'}^{44} \delta n_{4p} \delta n_{4p'} + \dots \end{aligned}$$

Pour abrégier l'écriture nous introduisons la notion de spin implicitement dans p et p' . Nous constatons que ce développement est différent de celui

proposé pour l' ^3He pur (22). Nous avons en effet introduit l'énergie des quasiparticules d' ^4He , ϵ_{4p} , mais aussi l'influence des interactions entre quasiparticules 3-4, et 4-4 par l'intermédiaire des secondes dérivées fonctionnelles f_{pp}^{34} et f_{np}^{44} .

Par définition le nombre total des quasiparticules ajouté est équivalent à la variation du nombre de particules nues par rapport à l'état fondamental. Nous avons donc

$$(76) \quad \delta n_4 = n_4 = \sum_p \delta n_{4p}$$

$$\delta n_3 = n_3 - n_3^0 = \sum_p \delta n_{3p}$$

n_3^0 représente la densité de particules d' ^3He dans l'état fondamental qui correspond à l' ^3He pur.

Nous nous proposons d'évaluer les différents termes de (75) en fonction de n_4 , T et δn_3 afin de déterminer les propriétés de ces mélanges.

Pour les quasiparticules d' ^4He nous utilisons un spectre d'énergie.

$$(77) \quad \epsilon_{4p} = -E_{40} + \frac{p^2}{2m_4^*}$$

$-E_{40}$ représente la limite $T \rightarrow 0$, $x_4 \rightarrow 0$ du potentiel chimique μ_4 de l' ^4He , c'est-à-dire l'énergie de liaison dans le modèle d'impuretés isotopiques. En appelant $\epsilon_p(n_4, T)$ l'énergie par particules d'un gaz de bosons dilué de masse effective m_4^* nous avons :

$$(78) \quad \sum_p \epsilon_{4p} \cdot \delta n_{4p} = [-E_{40} + \epsilon_p(n_4, T)] n_4$$

Dans le calcul des autres termes de l'équation (75) nous nous limitons à la partie ($\ell = 0$) des coefficients f_{pp} , supposés constants et indépendants de la température. Cette hypothèse est justifiée à très basse température car δn_{3p} et δn_{4p} sont différents de zéro uniquement au voisinage de p_F , pour δn_{3p} , et dans une région de faibles valeurs de p pour n_{4p} . En supposant alors que les coefficients f_{pp} ne varient pas de manière brutale avec p et p' nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2} \sum_{pp'} f_{pp'}^{44} \delta n_{4p} \delta n_{4p'} \simeq \frac{1}{2} f_0^{44} n_4^2 \\
 (79) \quad & \frac{1}{2} \sum_{pp'} f_{pp'}^{33} \delta n_{3p} \delta n_{3p'} \simeq \frac{1}{2} \frac{F_0^S}{v_0} \delta n_3^2 \\
 & \sum_{pp'} f_{pp'}^{34} \delta n_{3p} \delta n_{4p'} \simeq f_0^{34} n_4 \delta n_3
 \end{aligned}$$

Le premier terme de la partie droite de l'équation (75) doit être évalué avec soin. Il faut tenir compte à la fois des effets dus à l'addition d'atomes d' ^4He et à la température. Ecrivons δn_{3p} sous la forme :

$$(80) \quad \delta n_{3p} = \delta n_{3p}(T) + \delta n_{3p}(0)$$

avec :

$$(81) \quad \delta n_{3p}(0) = n_{3p}(n_3, n_4, 0) - n_{3p}(n_3^0, 0, 0)$$

$$\delta n_{3p}(T) = n_{3p}(n_3, n_4, T) - n_{3p}(n_3, n_4, 0)$$

Cette décomposition est pratique puisqu'elle permet de calculer les contributions dues à la température et aux quasiparticules d' ^4He séparément. Nous avons alors :

$$(82) \quad \sum_p \epsilon_{3p} \delta n_{3p}(0) \simeq \mu_3^0 \delta n_3 + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial \mu_3^0}{\partial n_3} \cdot (\delta n_3)^2$$

ou encore

$$(83) \quad \sum_p \epsilon_{3p} \delta n_{3p}(0) \simeq \mu_3^0 \delta n_3 + \frac{1}{2} \frac{1}{v_0} \cdot (\delta n_3)^2$$

μ_3^0 est le potentiel chimique de l' ^3He pur à $T = 0\text{K}$.

D'autre part nous avons l'influence de la température sur un gaz de Fermi qui s'écrit²⁸ :

$$\begin{aligned}
 (84) \quad \sum_p \epsilon_{3p} \delta n_{3p}(T) &= \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 v_0 (n_3^0 + \delta n_3) \\
 &\simeq \left(\frac{1}{v_0} \frac{\partial v_0}{\partial n_3} \delta n_3 + 1 \right) \cdot \frac{\pi^2}{6} v_0 \cdot (kT)^2
 \end{aligned}$$

En reportant les résultats (84) (83), (79) et (78) dans (75) et en utilisant (80) nous obtenons finalement :

$$(85) \quad E - E_0 = \mu_3^0 \delta n_3 - (E_{40} - \epsilon_P(n_4, T)) n_4 + f_0^{34} n_4 \delta n_3 \\ + \frac{1}{2v_0} (1 + F_0^S) (\delta n_3)^2 + \frac{1}{2} f_0^{44} n_4^2 + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 v_0 \left(1 + \frac{1}{v_0} \frac{\partial v_0}{\partial n_3} \delta n_3\right)$$

Cette relation est fondamentale puisqu'elle nous permet de calculer toutes les propriétés thermodynamiques de ces mélanges.

La chaleur spécifique par unité de volume s'écrit :

$$(86) \quad c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{n_3, n_4} = \frac{3}{2} n_4 k + \frac{\pi^2}{3} k^2 v_0 \left(1 + \frac{1}{v_0} \frac{\partial v_0}{\partial n_3} \delta n_3\right) T$$

Le gaz de bosons reste toujours suffisamment dilué dans la région stable (une phase homogène) pour être assimilé à un gaz classique. Les corrections quantiques sont négligeables. Par ailleurs on trouve la contribution d'un gaz de Fermi $\sim T$. Mais la densité d'états v_0 est corrigée par la présence de 1^4He . En écrivant la relation (59) sous la forme :

$$(87) \quad \delta n_3 = - (1 + \beta) n_4$$

Et en utilisant à partir de (87) :

$$(88) \quad \frac{n_3}{v_0} \frac{\partial v_0}{\partial n_3} = \frac{1}{3} + \frac{n_3}{m_3^*} \frac{\partial m_3^*}{\partial n_3}$$

Nous obtenons finalement

$$(89) \quad c_v \simeq \frac{3}{2} n_4 k + \frac{1}{3} v_0 \pi^2 k^2 T \left(1 - 2,5 (1 + \beta) x_4\right)$$

Ce résultat est différent de celui utilisé par De Bruyn Ouboter et Coll⁴, qui ne tenaient pas compte des corrections sur la densité de particules n_3^0 dues à la présence des atomes d' 1^4He ; pour une mole de mélange ils avaient :

$$(90) \quad c_v = \frac{3}{2} x_4 R + (1 - x_4) c_{v3}(n_3^0, T)$$

où P est la constante des gaz parfaits et $C_{V3}(n^{\circ}_3, T)$ la chaleur spécifique d'une mole d' ^3He pur. La réduction de chaleur spécifique de (89) par rapport à (90) est bien celle observée expérimentalement. Les prévisions théoriques (89) sont en accord avec les mesures de chaleur spécifique⁴, sans qu'il soit nécessaire de faire appel à un spectre d'énergie différent de (77). Il paraît raisonnable d'extrapoler à haute température la relation (89) par :

$$(91) \quad C_V = \frac{3}{2} n_4 k + C_{V3} - \left(\frac{\partial C_{V3}}{\partial n_3^{\circ}} \right) (1+P) x_4$$

Les potentiels chimiques de ^3He ou ^4He ($i = 3$ ou 4) sont :

$$(92) \quad \mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{T, V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, V}$$

L'entropie S s'obtient directement de (86) ou (89), ce qui permet d'écrire en utilisant (85) :

$$(93) \quad \mu_4 = -E_{40} + \mu_B(n_4, T) + f_0^{34} \delta n_3 + f_0^{44} n_4$$

et

$$(94) \quad \mu_3 = \mu_3^{\circ}(n^{\circ}_3) + f_0^{34} n_4 + \frac{1}{v_0} (1+F_0^S) \delta n_3$$

$$- \frac{\pi^2}{6} \cdot \left(\frac{\partial v_0(n_3)}{\partial n_3} \right) \cdot (KT)^2$$

Le potentiel chimique d'un gaz dilué de bosons est donné par la relation bien connue⁴⁰ :

$$(95) \quad \mu_R(n_4, T) = kT \left(\log(n_4 \lambda_T^3) - n_4 \frac{\lambda_T^3}{2^{3/2}} + \dots \right)$$

avec la longueur d'onde thermique $\lambda_T = \left(\frac{2\pi kT}{m_4^*} \right)^{1/2}$

Nous retrouvons à $T = 0K$ l'un des résultats du chapitre précédent :

$$(96) \quad \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial n_3} \right) n_4 = \frac{1+F_0^S}{v_0(0)}$$

mais aussi

$$(97) \quad \left(\frac{\partial \mu_4}{\partial n_4} \right) n_3 = f_0^{44}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_4}{\partial n_3} \right) n_4 = \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial n_4} \right) n_3 = f_0^{34}$$

En utilisant la relation (87) nous obtenons des formes simplifiées pour μ_3 et μ_4 .

$$(98) \quad \mu_4 = -E_{40} + \mu_R(n_4, T) + \left(\frac{\partial \mu_4}{\partial n_4} \right)_{n_3} \cdot n_4$$

$$\mu_3 = \mu_3^0(n_3^0) - \frac{\pi^2}{12} \frac{(kT)^2}{\epsilon_F(n_3^0)} \left[1 - \frac{-1}{\epsilon_F(n_3^0)} \left(\frac{\partial \epsilon_F}{\partial n_3} \right) \delta n_3 \right]$$

avec l'énergie de Fermi de ^3He pur ϵ_F lié simplement à la densité d'états $v_{(0)}$ par :

$$\epsilon_F = \frac{3}{2} \frac{n_3}{v_{(0)}}$$

L'interaction effective entre quasiparticules d' ^4He étant supposée nulle, et utilisant (88') nous avons finalement :

$$(99) \quad \begin{aligned} \mu_4 &\approx -E_{40} + \mu_R(n_4, T) \\ \mu_3 &= \mu_3^0(n_3^0) - \frac{\pi^2}{12} \frac{(kT)^2}{\epsilon_F(n_3^0)} (1 - 1,9 (1 + \beta) x_4) \end{aligned}$$

Le résultat très important obtenu pour μ_4 indique qu'il n'y a pas de corrections au modèle de gaz de bosons dilués avec une énergie de liaison $-E_{40}$. Ceci sera confirmé lors de l'analyse³⁵ de nos mesures de séparation de phase sous pression de vapeur saturante. Nous reviendrons sur ce point lors de la discussion chapitre 4-3. Il apparaît cependant essentiel de vérifier une des conclusions de cette théorie concernant les interactions entre quasiparticules d' ^4He . Celle-ci impose en particulier une séparation totale, quelle que soit la pression. C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude de la séparation de phase sous pression, dans les mélanges liquides dilués d' ^4He dans ^3He .

4 - SEPARATION DE PHASE SOUS PRESSION DANS LES MELANGES DILUES D'⁴He

I - Techniques Experimentales

a) Appareil cryogénique

L'appareil cryogénique est destiné à refroidir les mélanges liquides d'hélium dans une gamme de température $\approx 0,1\text{K}$. La présence de flux de chaleur parasites provenant de la conduction à travers la colonne de gaz sous pression, au-dessus du mélange liquide, et de l'existence d'un film superfluide, nous a amené à réaliser un appareil susceptible de refroidir en présence de pertes importantes⁴².

La réduction de la pression par pompage au-dessus d'un bain contenant 6 litres d'hélium 4, abaisse la température jusqu'à 1,2K (fig. I-4). Le gaz d'échange contenu dans l'enceinte intérieure (calorimètre) est éliminé à 4,2K. Ce refroidissement à 1,2K est assuré par l'intermédiaire de la colonne d'⁴He gazeux entre le bain et le réservoir 1 d'⁴He liquide, puis de la colonne d'³He gazeux entre le réservoir 1 et le réservoir 2 d'³He liquide, en contact thermique avec l'échantillon. L'abaissement de la pression au-dessus de l'⁴He liquide contenu dans le réservoir 1 permet à la fois, d'obtenir une température $\approx 0,95\text{K}$ sur l'échantillon et de réaliser un isolement thermique entre le bain et l'échantillon. Le réservoir 1 contient 20cm³ d'⁴He liquide. Cette quantité est suffisante pour condenser 3,3cm³ de mélange, et refroidir le sel sous champ, l'³He liquide dans le réservoir 2 et l'échantillon. Le pompage du gaz au-dessus du réservoir 2 d'³He permet d'atteindre une température $\approx 0,3\text{K}$. Le volume de 1,2cm³ d'³He liquide permet de refroidir le sel et l'échantillon. Un débit de $3 \cdot 10^{-6}$ moles/s est prévu pour éliminer jusqu'à 100μW de pertes à 0,33K.

L'abaissement de la pression au-dessus du réservoir 2 assure également l'isolement thermique avec le réservoir 1. La dernière étape du refroidissement s'effectue par désaimantation adiabatique d'un sel paramagnétique d'alum de Fer ammonium. Ce sel d'une masse $\approx 200\text{g}$, soit 0,4 ion gramme, est initialement dans un champ de 20 KOe obtenu à partir d'une bobine supraconductrice placée dans le bain d'⁴He.

Nous avons mesuré les pertes, en l'absence d'échantillon, sur la source froide. Elles sont de 2,4 ergs/s. La température minimale atteinte est alors $\approx 0,1\text{K}$. Par contre, en présence du mélange liquide

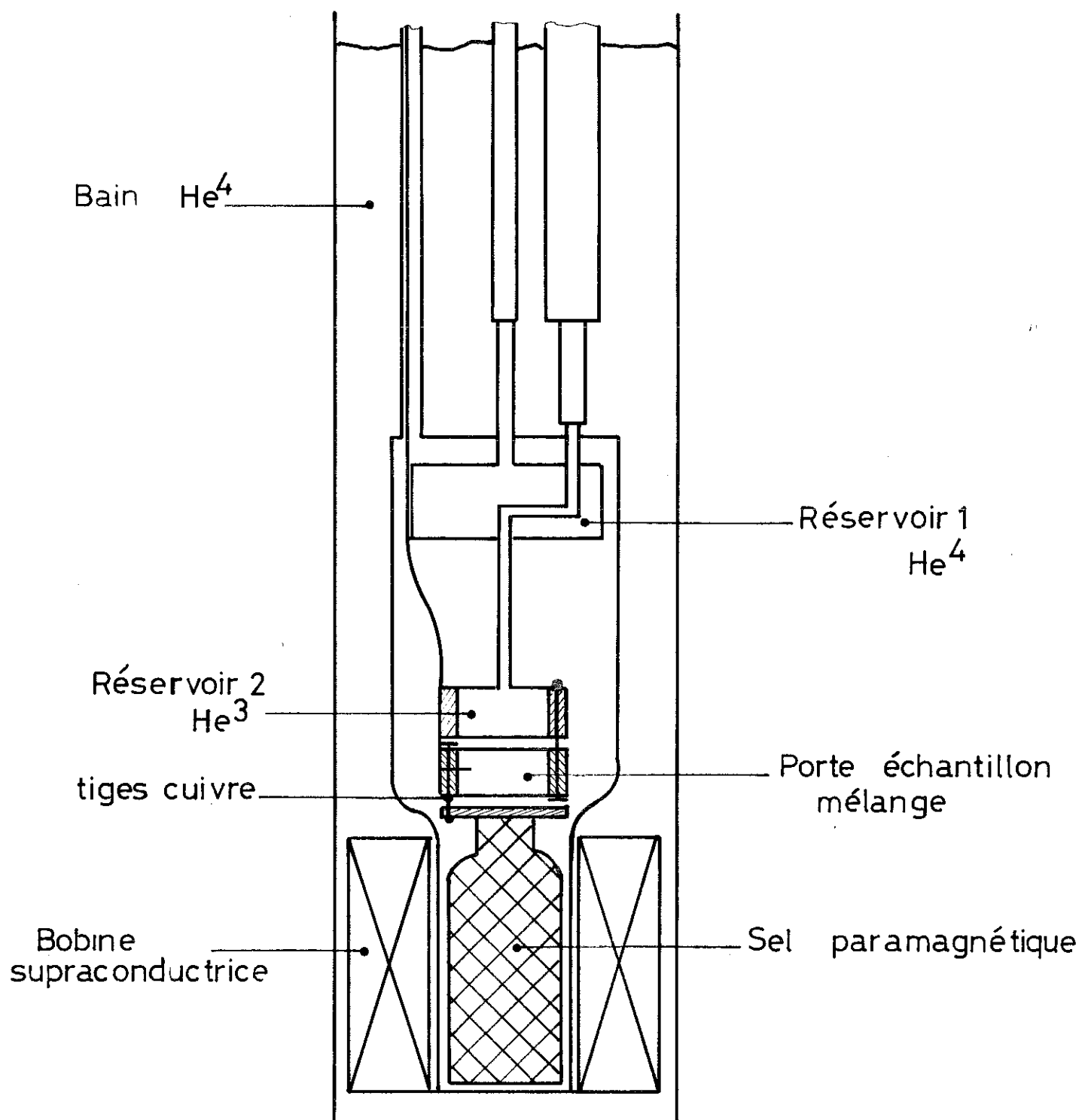


Fig. I-4 - Appareil cryogénique

sous forte pression, il n'est pas possible d'atteindre une température inférieure à 0,2K pour l'échantillon. Les pertes sont alors estimées à 30 μ W.

b) Condensation et mise en pression des mélanges

La condensation des mélanges se fait à $T \simeq 1,2$ K. Le gaz contenu dans les réservoirs et circuits à température ambiante est mis en communication avec les circuits à basses températures et le porte-échantillon. Le réservoir 1 d' He^4 est en contact thermique avec une portion du capillaire de remplissage et également avec la boîte de mélange à cette température. C'est l'évaporation d'une partie de l' He^4 liquide, contenu dans ce réservoir, qui permet d'absorber la chaleur et de liquéfier le mélange.

Pour obtenir une pression variable, au-dessus du mélange liquide contenu dans le porte-échantillon, nous augmentons le nombre de molécules dans la phase vapeur. Ces molécules se trouvent dans un volume fermé, comprenant un volume à température ambiante et le volume du capillaire de remplissage au-dessus du liquide (fig. I-5). La température de la phase gazeuse est donc inhomogène ; Cependant la plus grande partie du gaz est à température ambiante, puisque le volume du capillaire représente moins de 10^{-3} du volume total. Le gaz contenu dans un réservoir de 5 litres, à température ambiante, est tout d'abord adsorbé dans une canne remplie de charbon actif sur un volume de 44 cm^3 . Cette canne est plongée dans une bouteille d' He^4 liquide à 4,2K et elle nous permet d'adsorber au moins 4 litres de gaz (TPN). Lorsque le gaz a été adsorbé, la vanne mettant en communication la canne avec le réservoir est fermée. Il suffit alors de réchauffer le gaz contenu dans la canne, et de la mettre en communication avec les circuits à basses températures. Nous pouvons ainsi à partir de 3,4 litres de gaz TPN condenser 3,3 cm^3 du mélange liquide, et monter la pression du gaz à 20 atmosphères.

La pression absolue est mesurée à l'aide d'un manomètre Rourdon⁴³ dans la gamme de pression supérieure à 6 atmosphères. La précision est $\pm 0,05$ atmosphère. Pour les valeurs inférieures de pression, nous utilisons un capteur de pression différentiel⁴³. La différence de pression exercée sur un diaphragme provoque une modification d'impédance d'une self. Celle-ci est mesurée dans un pont à 4 branches

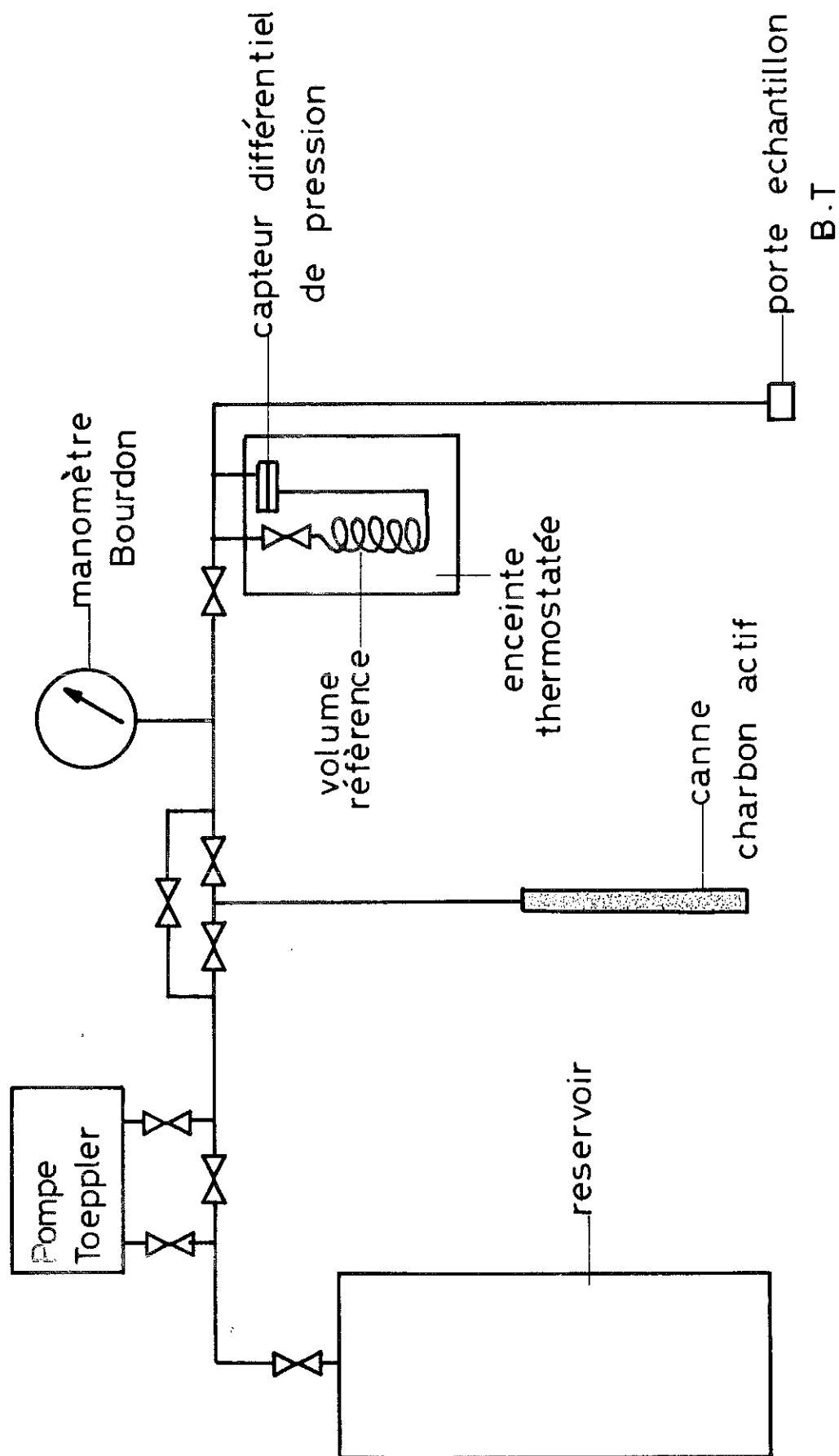


Fig. I-5 - Système de mesure et mise en pression

fonctionnant à une fréquence de 1MHz. Un appareil de mesure étalonné Digi-Vit Kaman fournit la différence de pression en mm de mercure. La gamme de mesure varie du millimètre à 520cm de mercure. La précision est $\pm 0,2\%$ de la lecture, ou $\pm 1\text{mm Hg}$. Pour une mesure de pression absolue il suffit par exemple de réaliser le vide sur l'un des côtés du diaphragme, et d'appliquer la pression sur l'autre face. Même si la pression absolue P_0 est connue il est essentiel de déterminer ses variations au cours de l'expérience. La dilatation volumique du liquide, ou la modification du gradient de température dans le capillaire de remplissage, peuvent en être responsables. La mesure de pression absolue P_0 ne permet pas de déterminer ces variations avec précision. Aussi il est beaucoup plus intéressant d'utiliser le capteur différentiel qui détecte des variations $\approx 1\text{mm Hg}$. C'est pourquoi lors de la mise en pression, celle-ci est appliquée sur les deux faces du diaphragme. Le gaz contenu dans le volume ($\approx 1,4\text{cm}^3$) du côté référence (fig. 5) est maintenu à température constante dans une enceinte thermostatée⁴⁴. La variation relative de pression du côté référence est toujours inférieure à 3.10^{-4} .

La mesure de pression du capteur différentiel nous fournit donc les variations de la pression au dessus du mélange liquide, par rapport à sa valeur initiale P_0 . Cette variation est connue à $\pm 1\text{mmHg}$ ou à $\pm 3.10^{-4} P_0$ si $P_0 \approx 330\text{cm Hg}$.

c) Concentration des mélanges

Les mélanges sont réalisés à température ambiante en ajoutant des volumes connus d' He^4 et d' He^3 gazeux. Un échantillon de chaque mélange est analysé au spectrographe de masse⁴⁵. Les valeurs des concentrations molaires ainsi obtenues sont en bon accord avec celles déduites des mesures des pressions partielles²⁶. Nous avons vérifié que, lors de l'adsorption du gaz sur le charbon actif, il n'y avait pas de différence entre la concentration du mélange adsorbé dans la canne et celle du mélange initial. Par contre, nous avons constaté des variations relatives de concentration, lors du réchauffement du charbon actif. En effet, le gaz initialement libéré est plus riche en He^3 que ne l'est le mélange initial. Inversement, lorsque le charbon actif est pratiquement revenu à température ambiante, le gaz libéré devient alors plus riche en He^4 . Les variations relatives sont $\pm 10\%$.

Pour éviter tout risque d'erreur sur la concentration, nous avons donc pour chaque expérience réchauffé le charbon actif jusqu'à température ambiante. La pression étant ensuite réduite à la valeur choisie, simplement en enlevant du gaz. Cette opération est effectuée à $T \simeq 1,2K$, c'est-à-dire à une température bien supérieure à la température de démixion, afin d'éviter des séparations de phases ou fortes inhomogénéités de concentration qui pourraient provoquer un transfert d' He^4 par film superfluide. D'autre part, nous avons pris des échantillons du mélange liquide une fois réchauffé. Ces échantillons ont été analysés au spectrographe de masse, et nous fournissent la valeur moyenne de la concentration du mélange étudié.

La précision sur les mesures de concentration est $\pm 1\%$. Cependant, la concentration du liquide à basse température peut être différente de celle mesurée. Cette variation provient notamment de la différence de concentration des phases vapeur et liquide. En effet, la tension de vapeur de l' He^3 a une valeur très supérieure de celle de l' He^4 à température donnée⁴⁶. Aussi la phase vapeur est essentiellement constituée d' He^3 . Pour réduire l'importance de cet effet, il faut bien entendu augmenter le rapport du volume de liquide sur le volume de gaz.

Nous avons pu estimer que dans les pires conditions, c'est-à-dire, sous une pression de 20 atmosphères, la variation relative de concentration est :

$$\frac{\Delta x_4}{x_4} \leq \frac{V_{\text{gaz}}}{V_{\text{total}}} \simeq + 2.10^{-3}$$

Une autre source de modification de la concentration peut venir de l'inhomogénéité dans la phase liquide. Dans celle-ci, sous l'influence de la pression, le liquide monte dans le capillaire de remplissage à haute température. Par conséquent dans le capillaire le liquide est soumis à des gradients de température considérables. Il est à l'heure actuelle impossible de déterminer exactement l'influence de tels gradients sur la concentration. Aussi nous ne pourrions que l'estimer de manière pessimiste, dans les conditions les plus défavorables. Nous pouvons en effet supposer que sous l'influence de ΔT il y aura un transfert d' He^4 vers les zones les plus chaudes. Par conséquent, si tout le volume du liquide dans le capillaire, v , est occupé par l' He^4 , la diminution de la concentration

d' ^4He sera dans le porte-échantillon.

$$\Delta x_4 \leq \frac{V}{V_L} \approx 0,8\%$$

où V_L est le volume de liquide dans la boîte.

On constate que si ces conditions extrêmement défavorables sont vérifiées, l'imprécision sur la concentration des mélanges liquides très dilués en ^4He devient considérable. En réalité nous avons effectué des mesures sur le transfert d' ^4He dans un mélange liquide soumis à un gradient de température³. Deux réservoirs remplis d'une solution ($\approx 5,3\%$ d' ^4He) sont reliés par un capillaire inox (0,2 - 0,4mm). L'un des réservoirs est maintenu à température constante $\approx 1\text{K}$, alors que la température du second, variable, peut être réduite à 0,5K ou moins. La concentration du réservoir le plus froid est déterminée en mesurant la température de séparation de phase T_S du liquide. Aucune variation sensible de T_S , donc de concentration, n'est observée lorsque le refroidissement en-dessous de la température de formation du film superfluide T_F est rapide. Par contre, lorsque le mélange est maintenu suffisamment longtemps en-dessous de T_F , on constate un appauvrissement important en ^4He du mélange dans le réservoir le plus froid. Le transfert d' ^4He par le film provoque une modification de concentration dans le liquide, beaucoup plus importante que celle due au gradient de température. Le transfert d' ^4He , dans ces conditions, a été déterminé égal à 6mm^3 liqu /heure. Utilisant cette valeur, la variation absolue de concentration d' ^4He , due au transfert dans la phase liquide au cours de nos expériences, doit être :

$$\Delta x_4 \leq 2 \cdot 10^{-3}$$

Il faut souligner que cet effet devient particulièrement gênant pour des mesures sur les solutions très diluées en ^4He sous pression.

d) Mesures de température et de densité

- Température

La température du mélange est mesurée à l'aide d'une résistance de carbone 220 Ω Speer. Cette résistance est fixée, en bon contact thermique,

sur le porte-échantillon. Elle constitue l'une des branches d'un pont de Wheatstone²⁶, à trois fils, alimenté par un courant alternatif à 0,5 Hz. Cette résistance est étalonnée au début et à la fin de la série d'expériences, en mesurant la tension de vapeur d'⁴He et la susceptibilité magnétique d'un sel paramagnétique de nitrate de cérium magnésium²⁶. La précision sur la température est estimée à $\pm 2\%$. Un second thermomètre (résistance 220 Ω speer) et une résistance de chauffage 100 Ω en constantan sont placés sur le réservoir 2 d'³He liquide. Ils nous permettent de stabiliser la température de l'échantillon en utilisant un pont de mesure et stabilisation⁴⁷. Nous avons mesuré l'écart de température entre notre thermomètre et le liquide. Pour cela nous observons la température de séparation de phase lors du refroidissement puis du réchauffement d'un mélange. L'accord est satisfaisant $\simeq 1\%$ et nous fournit l'écart maximum entre les températures du liquide et du thermomètre⁴⁸.

- Densité

La densité du liquide peut être obtenue par mesure de la constante diélectrique ϵ' . La relation de Clausius Mosotti⁴⁹ relie en effet la densité de particules n et ϵ' :

$$(100) \quad \frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} = \frac{4\pi}{3} n w'$$

avec w' polarisabilité des molécules. Les polarisabilités molaires de l'³He et l'⁴He liquide sont connues⁵⁰⁻⁵¹. Nous avons calculé leur variation relative. Elle est inférieure à $1,5 \cdot 10^{-4}$ pour une pression donnée et quelle que soit cette pression. Il est donc très raisonnable de considérer que w' est indépendant de la concentration. La variation relative de polarisabilité avec la densité reste $\lesssim + 5 \cdot 10^{-4}$ pour l'un ou l'autre des isotopes liquides, entre 20 et 0 atmosphères.

Nous pouvons donc en première approximation choisir pour w' une valeur moyenne. L'incertitude relative est alors $\frac{\Delta w'}{w'} \lesssim 3 \cdot 10^{-4}$ pour tous les mélanges et toutes les pressions.

La constante diélectrique (ou densité de particules) des solutions liquides est mesurée dans le porte-échantillon en cuivre, représenté fig. I-6. Celui-ci a un volume utile de 3,3 cm³. La couche inférieure du liquide constitue le diélectrique d'un condensateur plan. Les deux armatures de cuivre, dont les surfaces en regard sont polies, sont isolées

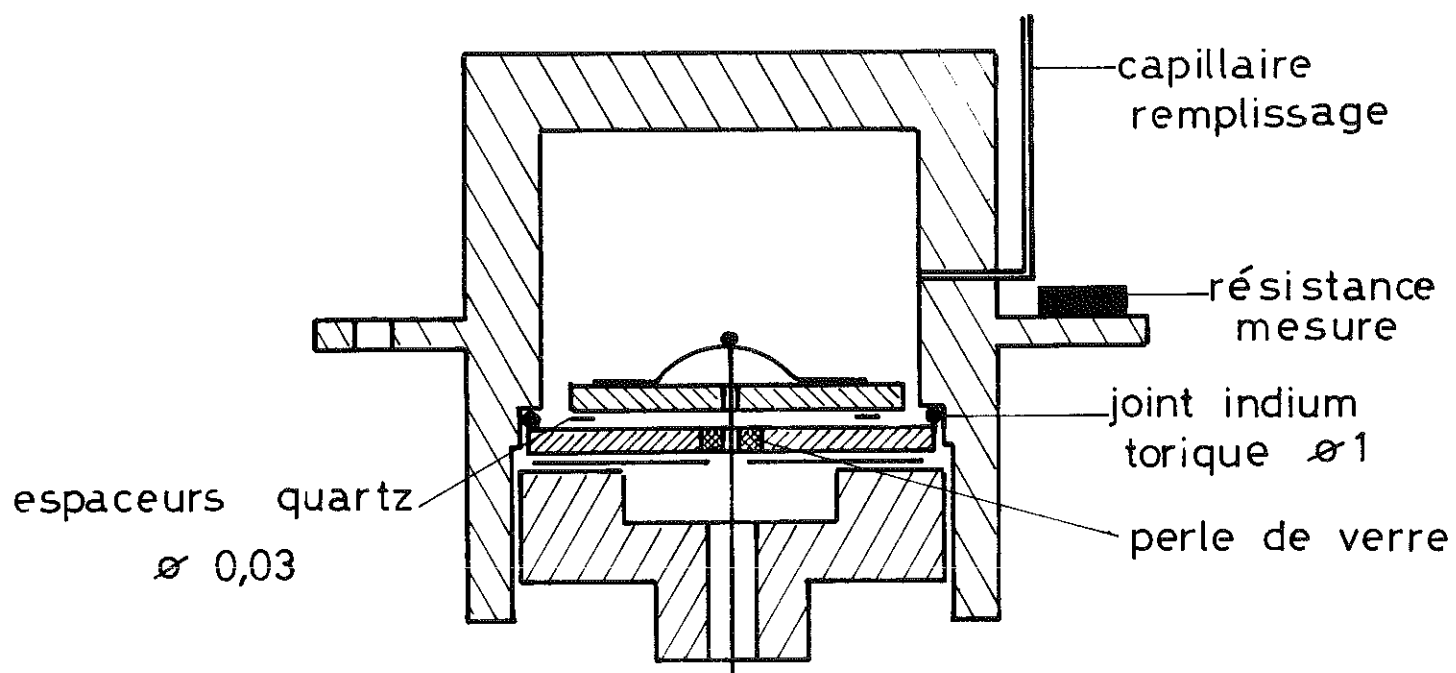


Fig. I-6 - Porte-échantillon

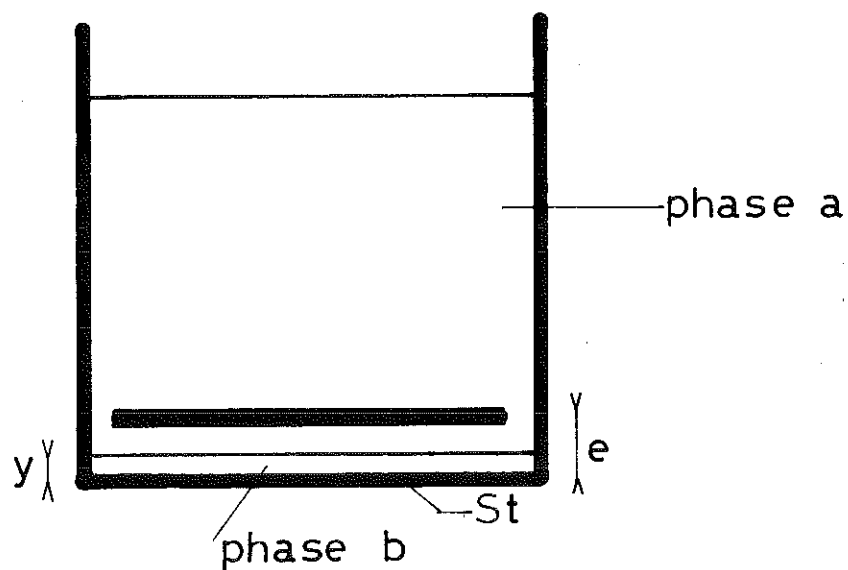


Fig. I-7 - Représentation schématique du porte-échantillon et des phases liquides lors de la séparation

électriquement par des espaceurs en quartz⁵² dont l'épaisseur est 0,03mm. Ce condensateur fait partie d'un oscillateur à diode tunnel dont tous les autres éléments sont maintenus à température constante $\simeq 1,2K$, dans le bain d'⁴He liquide. Le signal délivré par cet oscillateur est amplifié avant d'être injecté dans un fréquencesmètre Hewlett-Packard, puis enregistré. La fréquence d'oscillation F est déterminée par la valeur de la capacité du condensateur plan ($C_x \simeq 60\text{pf}$). Elle est liée à la constante diélectrique²⁶.

$$(101) \quad F^2 = \frac{A}{P + \frac{\epsilon \epsilon'_0 S}{e}}$$

où ϵ'_0 est la constante diélectrique du vide, S et e sont respectivement la surface en regard et la distance entre les armatures ; A et P sont des constantes dépendant des autres éléments de l'oscillateur.

La fréquence d'oscillation est $\simeq 10\text{MHz}$. La stabilité de fréquence est de $\pm 5 \cdot 10^{-7}$ à température fixée au cours d'une expérience. Par contre, la valeur absolue de F peut varier d'une expérience à l'autre après réchauffement. Cette modification est toujours observée dans ce type de mesure qui ne permet pas de retrouver les mêmes conditions expérimentales, donc les mêmes paramètres A et P .

La variation relative de F d'une expérience à l'autre est $\leq \pm 5 \cdot 10^{-5}$. Il est donc très important d'effectuer une mesure test qui pour chaque expérience nous fournit une relation entre les paramètres A, B, S et e . C'est ce que nous faisons en mesurant la fréquence F_0 , à vide en l'absence de liquide, à une même température $\simeq 1,2K$ au début de chaque expérience. Nous avons d'autre part vérifié que F_0 était, dans la limite de précision de nos mesures, indépendant de T . La relation (100) permet d'obtenir le volume molaire d'un mélange $V_m(x_4, T, P)$:

$$(102) \quad V_m(x_4, T, P) = V_0 \cdot \frac{\epsilon + 2}{\epsilon - 1}$$

$$\text{ou }^{15} \quad V_0 = N_0 \frac{4\pi}{3} w' = 0,515\text{cm}^3$$

Les valeurs F_0 et $F(x_4, T, P)$ donnent à partir de (101) et (102) :

$$(103) \quad V_m(x_4, T, P) = V_0 + \frac{\gamma(P) V_0}{\left(\frac{F_0^2}{F^2} - 1 \right)}$$

avec $\gamma(\epsilon_0, S, e, R)$ constant pour une expérience et une pression données. En réalité, dans la limite de précision sur F_0 , d'une expérience à l'autre, ($\pm 5.10^{-5}$) nous considérons γ constant pour une pression donnée. La valeur de $\gamma(p)$ est obtenue à partir des mesures du volume molaire de ^3He pur à 1,2K. Nous pouvons écrire :

$$(104) \quad \gamma(p) = \left(\frac{V_{30}(p) - v_0}{v_0} \right) \cdot \left(\frac{F_0^2 - F_3^2(p)}{F_3^2(p)} \right)$$

Les volumes molaires $V_{30}(p)$ sont connus⁵⁰, et nos mesures $F_3(p)$ sur ^3He pur, fournissent directement la variation du coefficient γ avec la pression. C'est-à-dire l'effet de la pression sur le condensateur plan dans le porte-échantillon. Remarquons que les relations (103)(104) permettent de calculer le volume molaire pour toute pression et toute concentration :

$$(105) \quad V_m(x_4, T, P) = v_0 + \left(V_{30}(p) - v_0 \right) \cdot \left(\frac{F^2(x_4, T, P)}{F_3^2(p)} \right) \cdot \left(\frac{F_0^2 - F_3^2(p)}{F_0^2 - F^2(x_4, T, P)} \right)$$

Dans la relation (105) les valeurs de F_0 et F'_0 correspondant à la mesure à vide sont supposées différentes. En prenant pour valeur de fréquence à vide celle mesurée avant l'introduction d' ^3He pur, F_0 , ou avant de condenser le mélange liquide, F'_0 , nous éliminons les incertitudes provenant des conditions externes variables d'une expérience à l'autre. La précision sur $V(x_4, T, P)$ est estimée à $\frac{\Delta V}{V} \approx 5.10^{-3}$.

Un des paramètres importants de la théorie des solutions diluées d'hélium est la variation relative de volume occupé par un atome d' ^4He dans ^3He (eq. 56).

Il s'obtient à partir des mesures du volume molaire de la solution $V_m(x_4, T, P)$ et du volume molaire d' ^3He pur V_{30} :

$$(106) \quad \beta(P, T) = \frac{V_m(x_4, T, P) - V_{30}(P, T)}{x_4 V_{30}(P, T)}$$

L'incertitude relative la plus importante sur β provient de la différence de deux volumes voisins, $V_m(x_4)$ et V_{30} . Elle est d'autant plus grande que cette différence est faible, c'est-à-dire que les solutions sont diluées.

e/ Détection de la séparation de phase

Pour un mélange de concentration donnée, il apparaît en dessous de T_s une phase (b) riche en He^4 qui, plus dense, occupe le fond du porte-échantillon. La phase (a) concentrée en He^3 , plus **léger**~~e~~^e, est située au-dessus. Cette séparation se traduit par une modification de la densité de particules de la couche inférieure du liquide, donc de la capacité du circuit oscillant. La variation de fréquence résultante est importante. Lorsque le diélectrique entre les armatures est constitué entièrement par la phase (b) riche en He^4 , $(F_b - F_a)$ représente 20 à 30% de $(F_0 - F_a)$ suivant les valeurs des concentrations des phases (a) et (b). Il est intéressant d'analyser le processus de séparation de phase et son influence sur la capacité du circuit oscillant.

Lorsqu'une couche d'épaisseur y de la phase "b" est formée, la capacité entre les armatures est constituée de deux capacités en série (fig. I-7).

La constante diélectrique moyenne est :

$$(107) \quad \overline{\epsilon'} = \left[\frac{y}{\epsilon'_b} + \frac{(e-y)}{\epsilon'_a \cdot e} \right]^{-1}$$

ϵ'_a et ϵ'_b sont respectivement les constantes diélectriques des phases "a" et "b". Les valeurs de ϵ'_a et ϵ'_b sont proches de l'unité, aussi dans une première approximation les relations (101) et (107) donnent :

$$(108) \quad \left(\frac{F_0^2 - F^2}{F^2} \right) \cdot \frac{3}{\gamma} = \epsilon'_a - 1 - \frac{y}{e} (\epsilon'_a - \epsilon'_b)$$

L'épaisseur y de la phase "b" est bien entendu liée au volume de cette phase. Considérant le nombre total de particules N dans le liquide et la densité de particules n_b dans la phase "b", on obtient :

$$(109) \quad y = \frac{N}{S_t n_b} \cdot \frac{X_a - X_0}{X_a - X_b}$$

Dans cette relation S_t est la surface totale du liquide, qui est différente de la surface en regard des armatures, S (fig. I-7). Les concentrations molaires d' ^4He des phases, a, b, et du mélange homogène sont respectivement X_a , X_b et X_0 . Avant la séparation de phase la fréquence d'oscillation F_a est liée à ϵ'_a par l'équation (108) dans laquelle $y = 0$. Lorsque la phase

"b" occupe tout l'espace entre les armatures, la fréquence d'oscillation F_b est donnée par (108) avec $y = e$.

Les températures T_s de séparation de phase, et T'_s pour laquelle la phase "b" occupe tout l'espace entre les armatures, sont très caractéristiques, (fig. I-8). Elles se signalent par une très forte discontinuité de la pente de F avec la température. Ceci s'explique car la phase "b", pour des solutions qui ne sont pas trop diluées en ^4He , atteint une épaisseur e dans un domaine de température très faible en-dessous de T_s . Dans ces conditions, les variations de ϵ'_b et ϵ'_a avec la température et la concentration sont négligeables au premier ordre. C'est donc l'accroissement d'épaisseur, y , de la couche dense, qui affecte essentiellement F . Des relations (109) et (108) on déduit alors :

$$(110) \quad F(T) - F_a \simeq (F_b - F_a) \cdot \frac{N}{S_t \eta_b e} \cdot \frac{X_a - X_0}{X_a - X_b}$$

Cette équation fournit une relation entre les concentrations molaires de chaque phase $X_a(T)$ et $X_b(T)$. La variation de susceptibilité électrique entre T_s et T'_s s'écrit :

$$(111) \quad \frac{\epsilon'_a - \epsilon'_b}{\epsilon'_a - 1} \simeq \frac{F_b - F_a}{F_0 - F_a}$$

Ce résultat est fort intéressant puisqu'il établit la variation relative des volumes molaires entre les phases. En effet, combinant (102) et (111) on trouve :

$$(112) \quad \frac{F_b - F_a}{F_0 - F_a} \simeq 1 - \frac{V_a - V_0}{V_b - V_0} = \frac{V_b - V_a}{V_b - V_0}$$

Dans le cadre de la théorie des solutions diluées, il est tentant de poursuivre le calcul afin d'obtenir une relation entre les paramètres β et α :

$$(113) \quad \beta = \left\{ \left(\frac{F_0 - F_b}{F_0 - F_a} \right) \cdot \left[\frac{V_{40} - V_0}{V_{30}} + \frac{V_{40}}{V_{30}} \alpha (1 - X_b) \right] - \left(\frac{V_{30} - V_0}{V_{30}} \right) \right\} \frac{1}{X_a}$$

Malheureusement l'imprécision sur β obtenu par cette relation est grande. Elle ne permet que de donner l'ordre de grandeur du paramètre.

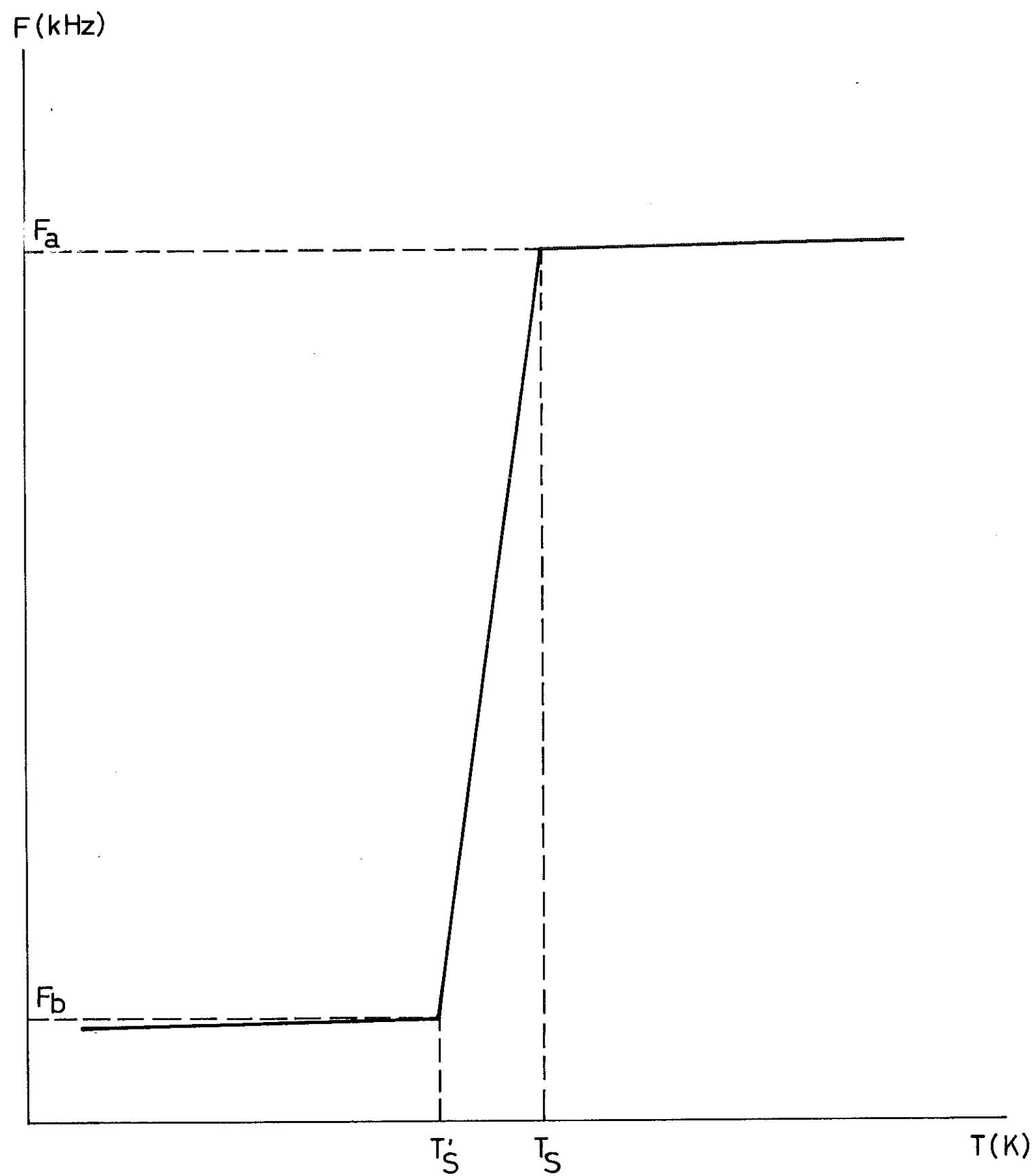


Fig. I-8 - Représentation schématique de la variation de fréquence (F) du circuit oscillant au voisinage de la température de séparation de phase T_S

2 - Résultats

Nous avons étudié des mélanges de concentration molaire d' ^4He , 14,8%, 10,3%, 5,1%, 4,1% et 1,46%. Nous représentons, fig. I-9, pour deux solutions et deux pressions les variations de fréquence observées au voisinage de la température de séparation de phase T_s . La séparation est très nettement décelable pour ces mélanges concentrés en ^4He . La discontinuité de la pente à T_s s'accompagne d'une forte variation de fréquence, en dessous de T_s , indiquant le changement de densité de la phase inférieure. Pour la solution la plus concentrée (14,8%), la variation totale de densité est moins forte, mais les chutes de fréquence sont suffisamment brutales et importantes pour permettre une détection précise de T_s (200Hz/mK à 500Hz/mK pour $x_4 \approx 5,1\%$). L'observation de la séparation se fait lors du refroidissement, qui s'effectue très lentement pour maintenir une température homogène dans le liquide. En réchauffant, la mixtion des deux phases s'observe également à T_s si l'on prend soin d'élever la température lentement. Cependant, si les deux méthodes sont quasi-équivalentes pour des solutions sous pression de vapeur saturante ou des mélanges concentrés, la détection lors du refroidissement permet de réduire les variations de concentration dues au transfert d' ^4He par film superfluide. Nous avons représenté fig. I-10, pour une solution, la variation de T_s en fonction du temps pendant lequel le mélange liquide est resté séparé en deux phases. Il est clair que la diminution de T_s observée indique un appauvrissement en ^4He de la solution avec le temps. L' ^4He superfluide est transféré vers les zones du liquide à plus haute température où il se mélange. Le processus inverse est très lent et pour retrouver, pratiquement, la concentration initiale nous sommes conduits à réchauffer le liquide au voisinage de 1K. Ce transfert d' ^4He est un élément perturbateur très gênant dans nos mesures sur des solutions diluées. En effet, si nous observons encore (fig. I-11) pour le mélange de concentration molaire $x_4 \approx 4,1\%$, une chute de fréquence importante (5,5KHz) révélatrice de la séparation de phase, pour le mélange le plus dilué en ^4He que nous ayons étudié sous pression (1,46%) la détection de T_s devient plus difficile. C'est essentiellement le changement de pente qui permet de déceler T_s , la variation totale de fréquence ne dépasse pas 300 Hz (fig. I-11). Pour les solutions diluées sous pression, le transfert d' ^4He par film superfluide semble suffisant pour empêcher la formation de la phase dense au fond du porte-échantillon. Pour des solutions encore plus diluées, à ces difficultés de détection de T_s viendrait s'ajouter

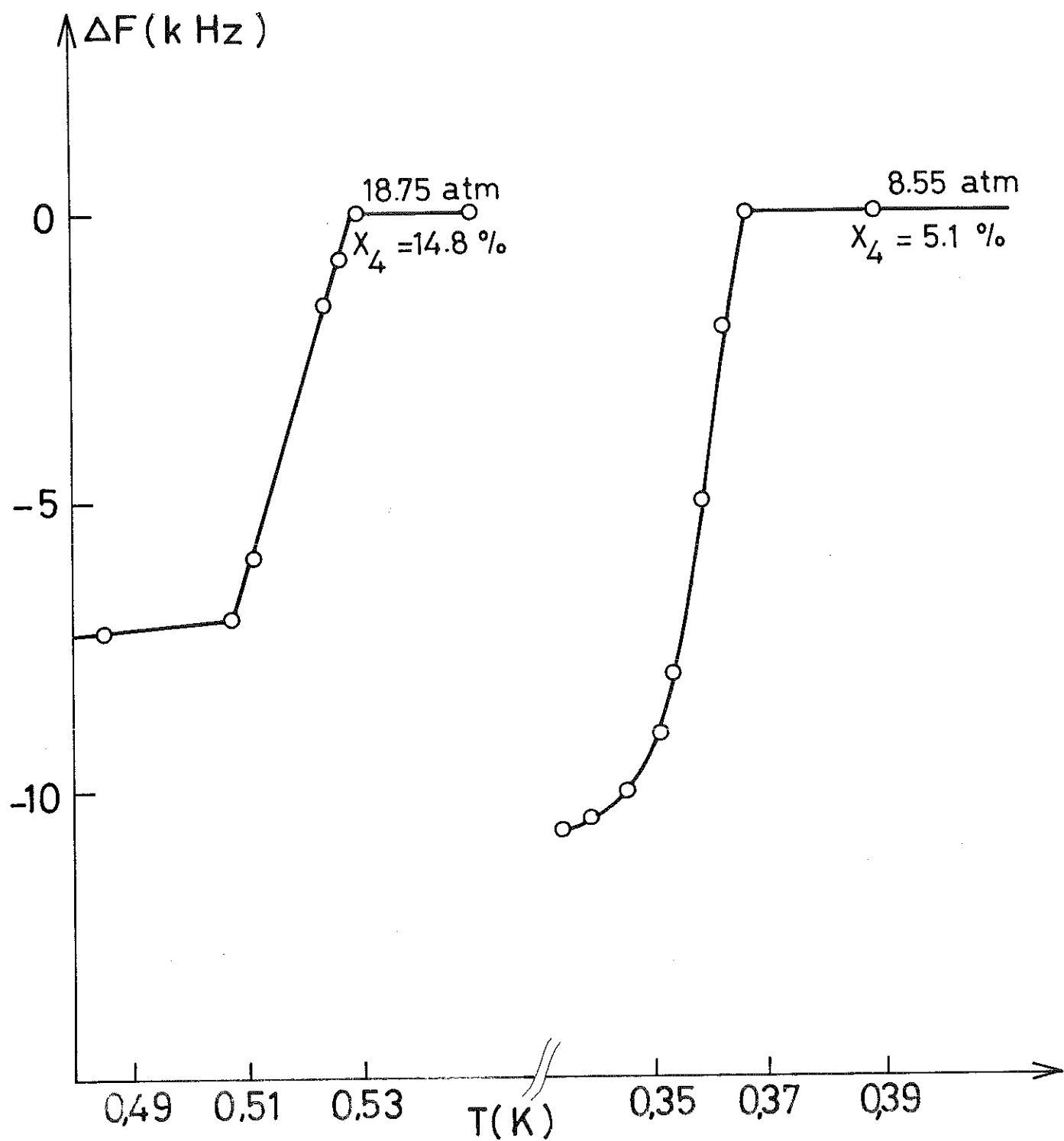


Fig. I-9 - Variation typique de fréquence ΔF au voisinage de la température de séparation de phase

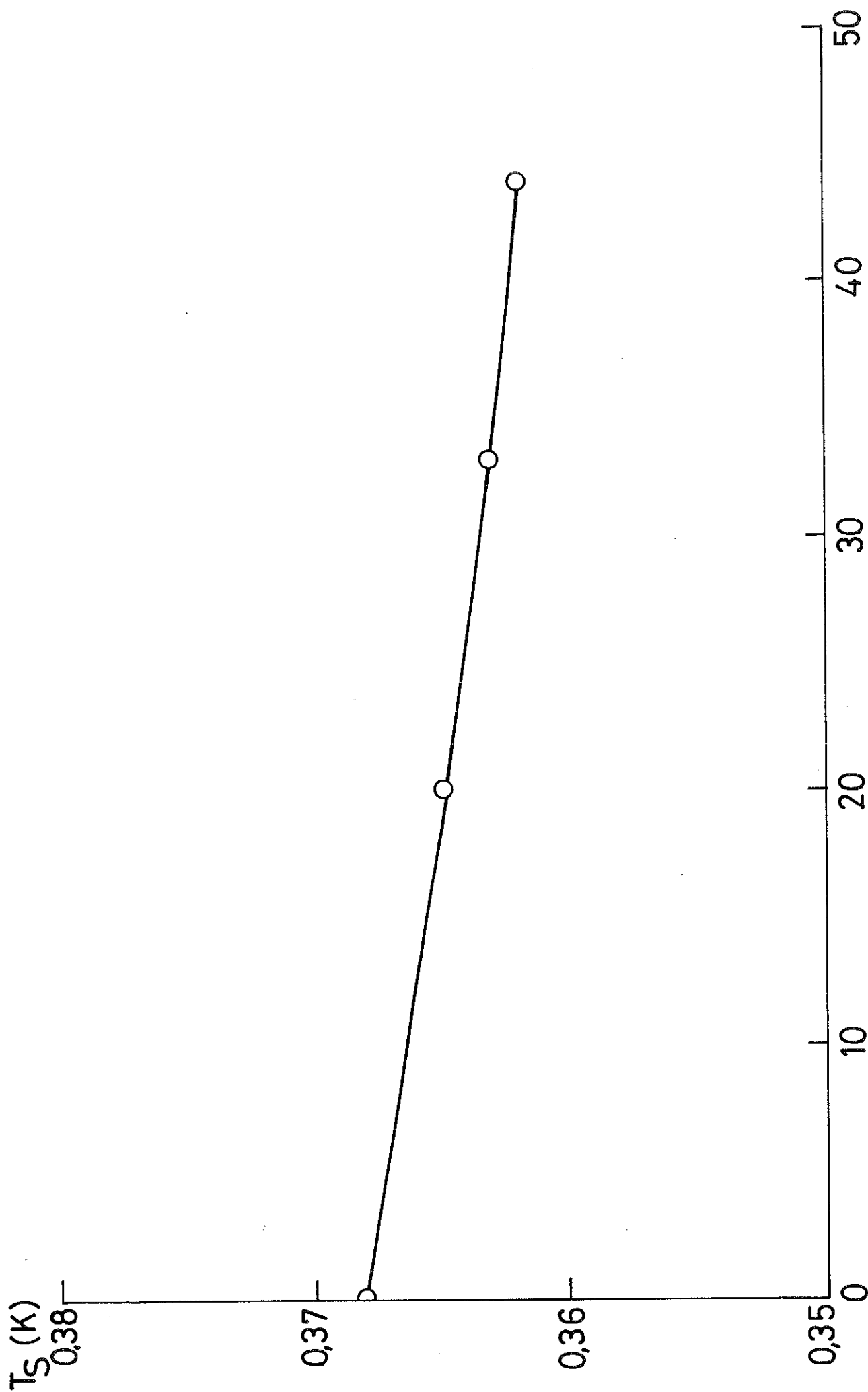


Fig. I-10 - Variation de la température de séparation de phase T_S en fonction du temps pendant lequel le mélange est resté séparé en deux phases $X_4=5,2\%$ - $P=8,55\text{atm}$.

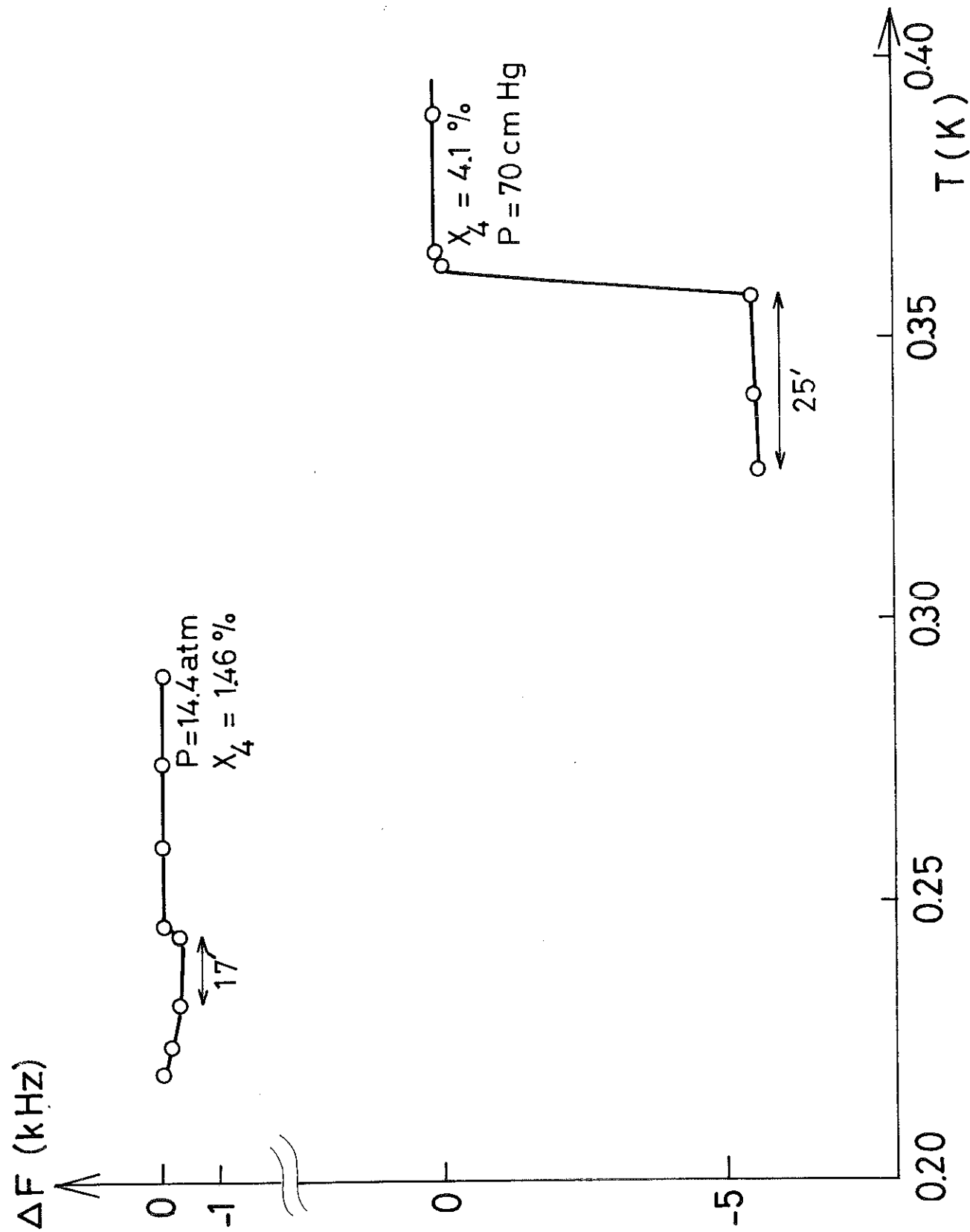


Fig. I-11 - Variation typique de fréquence ΔF au voisinage de la température de séparation de phase

une très grande incertitude sur la concentration réelle du liquide en raison de l'appauvrissement en ^4He . Par contre, lors des mesures sous pression de vapeur saturante, lorsque la surface libre est dans le porte-échantillon évitant ainsi un gradient de température dans le liquide, la séparation de phase se détecte facilement même pour des solutions très diluées. Le transfert d' ^4He étant alors limité³⁻²⁶ nos mesures sous pression de vapeur saturante peuvent s'étendre à des solutions très diluées en ^4He .

L'ensemble de nos résultats de température de séparation de phase est donné dans le tableau I-1. La représentation de T_s en fonction de la pression fournit un réseau de courbes, fig. I-12, pour différentes concentrations. Dans cette figure, nous avons également inclus deux courbes représentant les résultats de Zinov'eva⁵³. A partir des courbes $T_s(P)$ nous avons déduit les diagrammes, tracés pour cinq pressions (S.P.V., 2, 5, 10 et 15 atm.) fig. I-13. Ils sont prolongés dans la gamme des plus fortes concentrations grâce aux mesures⁵³ effectuées par observation visuelle de la formation des deux phases. Le recoupement au voisinage de 15% de nos résultats et de ceux de Zinov'eva⁵³ est très satisfaisant. Finalement une présentation des résultats peut être faite sous forme "d'isothermes de séparation de phase". A partir des diagrammes fig. I-13, nous avons obtenu cinq "isothermes" donnant la concentration en fonction de la pression pour une température de séparation de phase fixée, fig. I-14.

3 - Discussion

Les résultats obtenus peuvent être analysés dans le cadre de la théorie des solutions diluées de deux manières :

- directement à partir de considérations thermodynamiques et en utilisant les valeurs connues des volumes molaires des isotopes purs.
- à partir du modèle élaboré au chapitre 3-3 et déduisant ainsi les variations des paramètres de la théorie avec la pression.

A la température de séparation de phase T_s , les deux mélanges sont en équilibre thermodynamique. Le potentiel chimique, μ_4 , d'un atome d' ^4He dans la phase légère, riche en ^3He , est égal au potentiel chimique, μ'_4

TABLEAU I-I

x_4	P (atm)	T(K)	x_4	P(atm)	T(K)
14,8%	0	0,618	5,2%	0	0,400
14,8%	0,730	0,615	5,2%	8,55	0,368
14,8%	2,28	0,594	4,1%	0	0,370
14,8%	4,70	0,576	4,1%	0,132	0,368
14,8%	9,0	0,558	4,1%	0,922	0,363
14,8%	11,8	0,546	4,1%	4,85	0,345
14,8%	18,75	0,530	4,1%	5,3	0,344
10,3%	0	0,524	4,1%	8,5	0,342
10,3%	0,87	0,513	4,1%	13,5	0,344
10,3%	2,95	0,494	1,46%	0	0,272
10,3%	5,7	0,485	1,46%	3,0	0,256
10,3%	10,9	0,479	1,46%	8,0	0,250
10,3%	16,7	0,469	1,46%	14,15	0,246

Séparation de phase dans les mélanges
isotopiques d'hélium

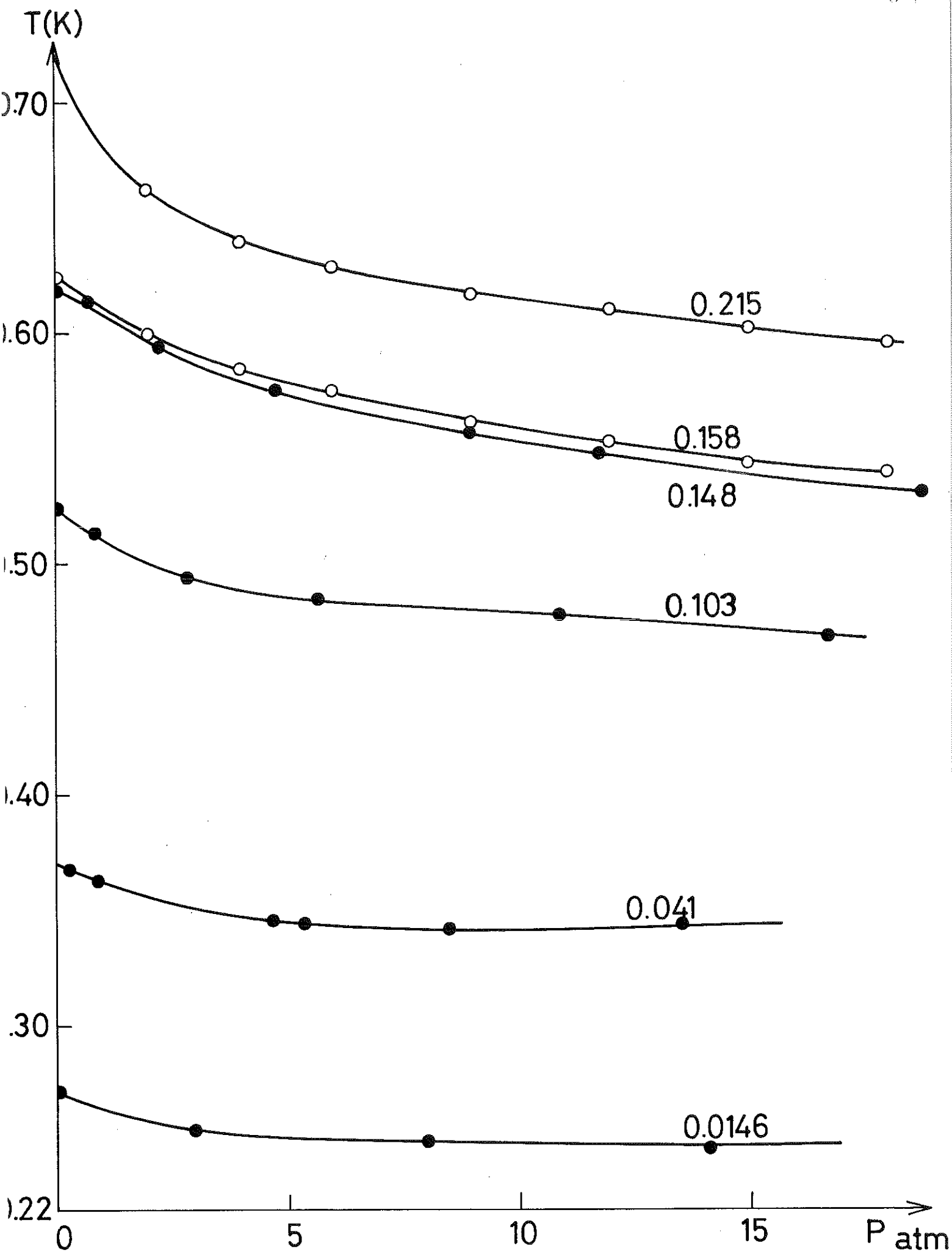


Fig. I-12 - Température de séparation de phase en fonction de la pression pour différentes concentrations molaires d' ^4He
 • nos résultats ○ ref. 53

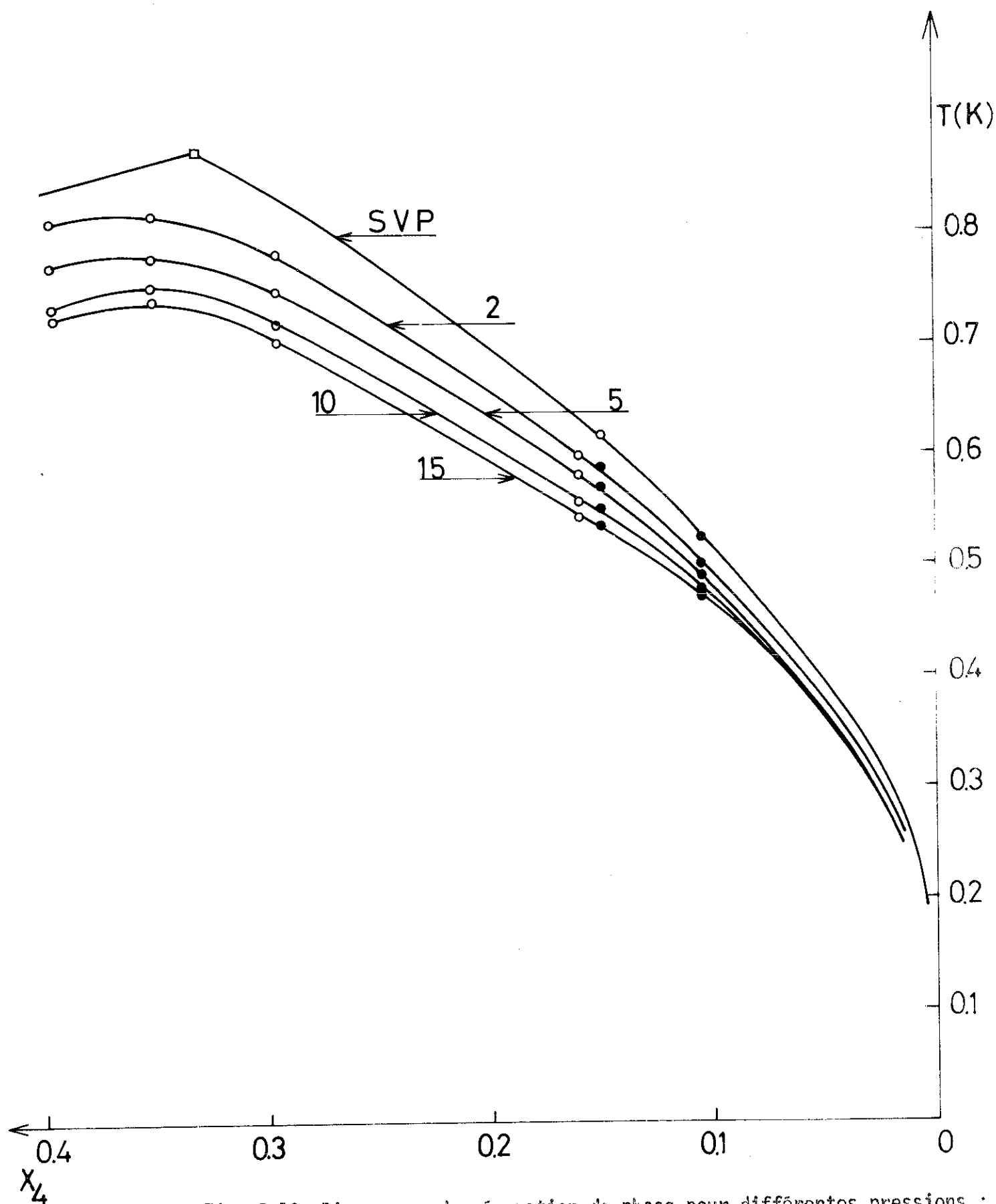


Fig. I-13 -Diagrammes de séparation de phase pour différentes pressions :
 Température en fonction de la concentration molaire d' ^4He X_4
 ref 53 ○ nos mesures : ● et à température inférieure
 Le diagramme sous pression de vapeur est déterminé par ref. I-15
 au-dessus de 0.7K et nos résultats en dessous de 0.7K

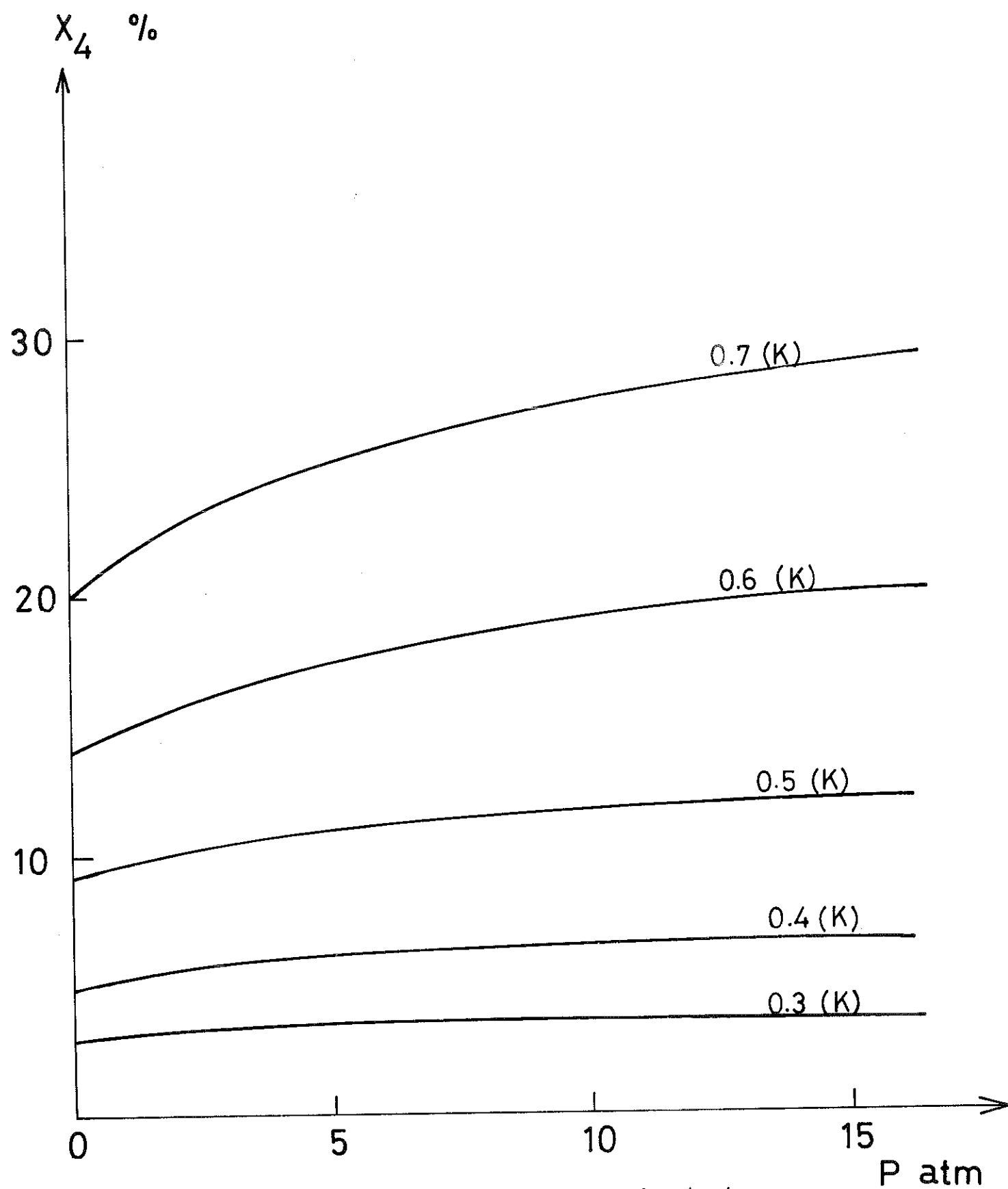


Fig. I-14 - "Isothermes" de séparation de phase

d'un atome d' ^4He dans la phase la plus dense, concentrée en ^4He , qui vient de se former :

$$(114) \mu_4(x_4, T_s, P_s) = \mu'_4(x'_3, T_s, P_s)$$

La concentration molaire initiale du mélange en ^4He est x_4 . Pour cette pression P_s , la concentration d' ^3He , x'_3 , dans l'autre phase, se détermine à partir des diagrammes de séparation de phase des solutions diluées en ^3He . L'égalité (114) doit permettre de relier des grandeurs telles que T_s et x_4 , donc décrire les diagrammes de séparation de phase des solutions diluées en ^4He . Nous pouvons écrire l'influence de la pression sur les potentiels chimiques sous la forme :

$$(115) \begin{aligned} \mu_4(x_4; T_s, P_s) &= \mu_4(x_4, T_s, 0) + \int_0^{P_s} \left(\frac{\partial \mu_4}{\partial P} \right)_{x_4, T_s} . dP \\ \mu'_4(x'_3, T_s, P_s) &= \mu'_4(x'_3, T_s, 0) + \int_0^{P_s} \left(\frac{\partial \mu'_4}{\partial P} \right)_{x'_3, T_s} . dP \end{aligned}$$

Dans ces expressions $\mu'_4(x'_3, T_s, 0)$ a été calculé par P. P. Radebaugh⁵⁵. Les variations par rapport à la valeur $\mu'_4(0,0,0) = -59,62\text{J/mole}$ sont inférieures à 2% dans la gamme de température et concentration qui nous intéresse ; elles sont essentiellement dues à la présence des impuretés ^3He .

Les volumes des deux phases peuvent s'écrire sous la forme :

$$(116) \begin{aligned} V &= N_3 v_{30}(T, P) + N_4 v_{30}(T, P) [1 + \beta(x_4, T, P)] \\ V' &= N'_4 v_{40}(T, P) + N'_3 v_{40}(T, P) [1 + \alpha(x'_3, T, P)] \end{aligned}$$

v_{30} et v_{40} sont les volumes occupés par les isotopes dans les phases liquides pures.

Considérant par ailleurs que la fonction de Gibbs (enthalpie libre) du mélange est une fonction d'état, il est très facile d'établir les relations :

$$(117) \begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_4}{\partial P} \right)_{T, N_3, N_4} &= \left(\frac{\partial V}{\partial N_4} \right)_{T, N_3, P} \\ \left(\frac{\partial \mu'_4}{\partial P} \right)_{T, N'_4, N'_3} &= \left(\frac{\partial V}{\partial N'_4} \right)_{T, N'_3, P} \end{aligned}$$

Nous pouvons réécrire (114) en utilisant les équations 115 à 117.

$$(118) \quad B(P_S) = \mu_4(x_4, T_S, 0) - \mu'_4(x'_4, T_S, 0)$$

$$B(P_S) = - \int_0^{P_S} v_{30} \left[1 + \beta + (x_4 - x_4^2) \left(\frac{\partial \beta}{\partial x_4} \right) \right]_{T, P} dP + \int_0^{P_S} v_{40} \left[1 - x_3'^2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x_3'} \right) \right]_{T, P} dP$$

La dépendance de α avec la concentration x'_3 reste négligeable²³⁻⁵¹ en dessous de 0,5K. Dans ces conditions nous pouvons écrire $B(P_S)$ sous la forme d'un développement :

$$(119) \quad B(P_S) = P_0(P_S) + K T_S B_1(P_S) + x_4 B_2(P_S) + \dots$$

Bien entendu si β ne dépend que de la pression, le coefficient B_2 sera nul. Nous pouvons finalement remplacer dans (118) $\mu_4(x_4, T_S, 0)$ par son expression (95) pour obtenir une relation liant x_4 et T_S :

$$(120) \quad x_4 \simeq \left(\frac{m_4^* K T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} v_{30} (1 + \beta x_4) T_S^{3/2} \exp \frac{1}{K T_S} (\mu'_4(x'_3, T_S, 0) + E_{40} + B(P_S)) \\ \cdot \exp \left\{ \frac{x_4}{v_{30}(1 + \beta x_4)} \left(\frac{\partial \mu_4}{\partial n_4} \right) \mu_3 \cdot \frac{1}{K T_S} \right\}$$

Cette expression est correcte dans la mesure où les solutions sont toujours suffisamment diluées en ^4He pour que l'on puisse négliger les corrections quantiques (équ.95). Bien entendu cette supposition doit être vérifiée à posteriori lorsque l'on connaît les diagrammes de séparation de phase.

Nos résultats peuvent donc être analysés sous forme de lois du type

$$(121) \quad \ln \left(\frac{T_S^{3/2}}{x_4} \right) = \frac{C_2}{T} + C_1$$

avec d'après (120) et (119) :

$$(122) \quad C_1 = \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m_4^* K} \right)^{3/2} \frac{1}{v_{30}(1 + \beta x_4)} - B_1(P_S) \\ C_2 = - \frac{1}{K} \left[\mu'_4(x'_3, T_S, 0) + E_{40} + P_0(P_S) + x_4 B_2(P_S) + \frac{(\partial \mu_4 / \partial n_4) \mu_3}{v_{30}(1 + \beta x_4)} \right]$$

Une représentation de nos résultats par des lois (121) est donnée fig. I-15 et I-16. Les mesures sous pression de vapeur saturante permettent de vérifier la validité du modèle. En effet, les points expérimentaux s'alignent sur une droite jusqu'à des concentrations $\approx 10\%$. Les coefficients B_0 , B_1 et B_2 étant dans ce cas nuls nous pouvons estimer les différents paramètres de la théorie à partir de la pente de la droite (C_2), et du point d'intersection avec l'ordonnée (C_1). Nous obtenons³⁵

$$m_4^* \approx 4,5 \cdot m_4$$

$$E_{40} \approx 6,61 \text{ (K)}$$

m_4 est la masse nue de l'atome d' ^4He . Il est impossible de détecter une quelconque influence de l'interaction entre quasiparticules d' ^4He $\left(\frac{\partial \mu_4}{\partial n_4}\right)_{\mu_3}$ qui se manifesterait par une variation de la pente de la droite avec la concentration. Dans la limite de précision de nos mesures nous ne pouvons que chiffrer une limite supérieure pour cette interaction

$$\frac{1}{v_{30}} \left(\frac{\partial \mu_4}{\partial n_4}\right)_{\mu_3} < 0,2 \text{ (K)}$$

Pour les pressions plus élevées nos résultats s'alignent également sur des droites fig. I-16, pour des concentrations d' $^4\text{He} \leq 10\%$. Pour des concentrations plus grandes les déviations par rapport à la droite sont d'autant plus fortes que la pression est importante. Bien que la gamme de mesure soit moins étendue pour les mélanges sous pression, nous pouvons tout de même déterminer les coefficients C_1 et C_2 . Nous observons que le point d'intersection avec l'ordonnée est pratiquement le même quelle que soit la pression, ce qui signifie que $B(P_s)$ dépend peu de T , ou que $B_1(P_s)$ est négligeable. Dans la relation (118), il est clair que les variations de B avec T proviennent de v_{30} , v_{40} et β . Dans la gamme de pression et température qui nous intéresse⁵⁰⁻⁵¹ les variations des volumes molaires des isotopes purs avec T sont $\approx +0,1\%$ et l'on peut donc conclure que les variations de β restent faibles aussi. Cependant, comme la détermination du point d'intersection avec l'ordonnée n'est pas très précise, on ne peut en réalité que donner une borne supérieure de la variation de β avec T .

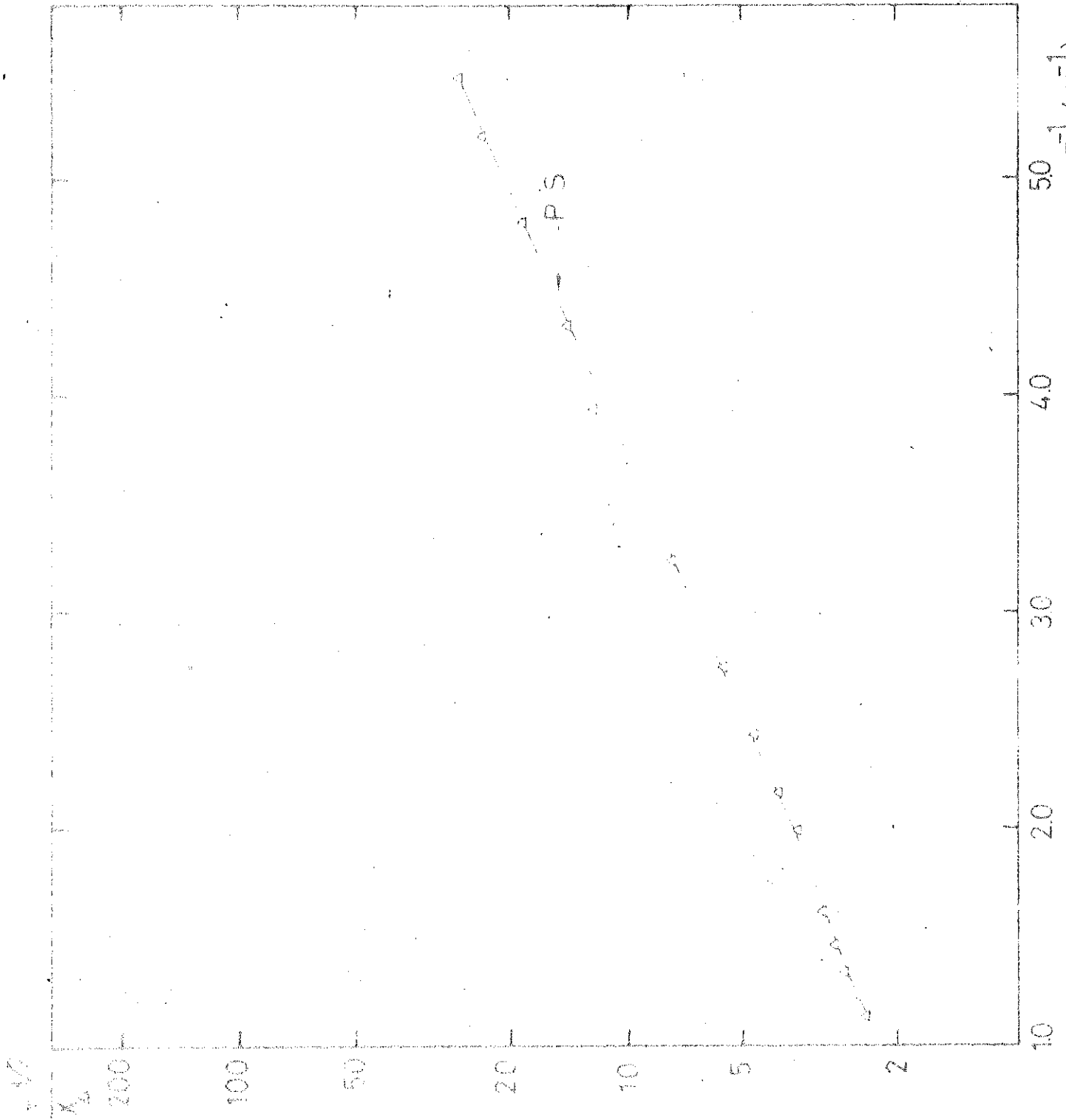


Fig. I-15 - Représentation des résultats S.P.V. sous forme de l'expression (21)

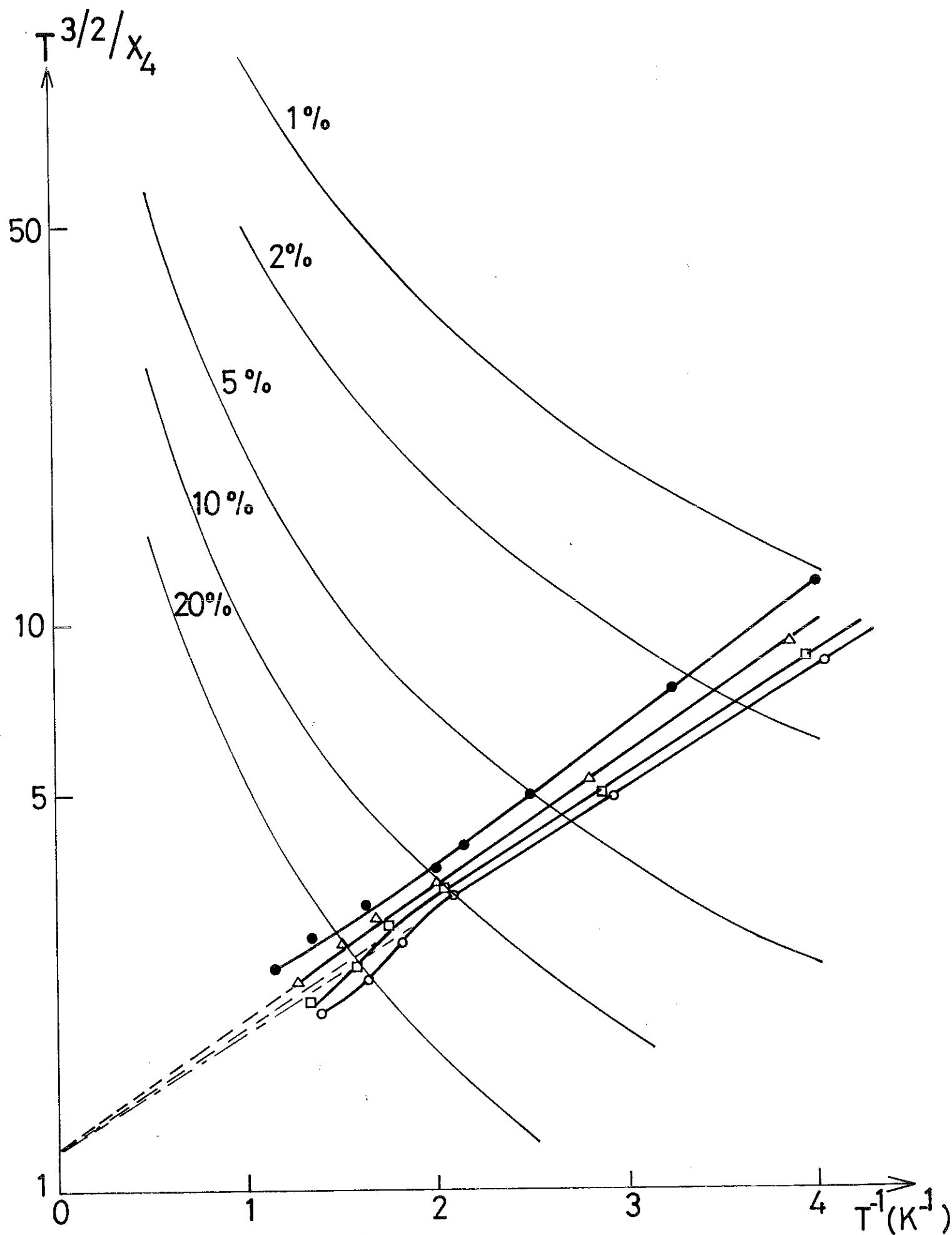


Fig. I-16 - Représentation des résultats de séparation de phase pour différentes pressions sous forme de l'expression 121
 ● SPV, ▲ 2atm, □ 5atm, ○ 10atm

Les différentes lois obtenues sont alors⁵⁶

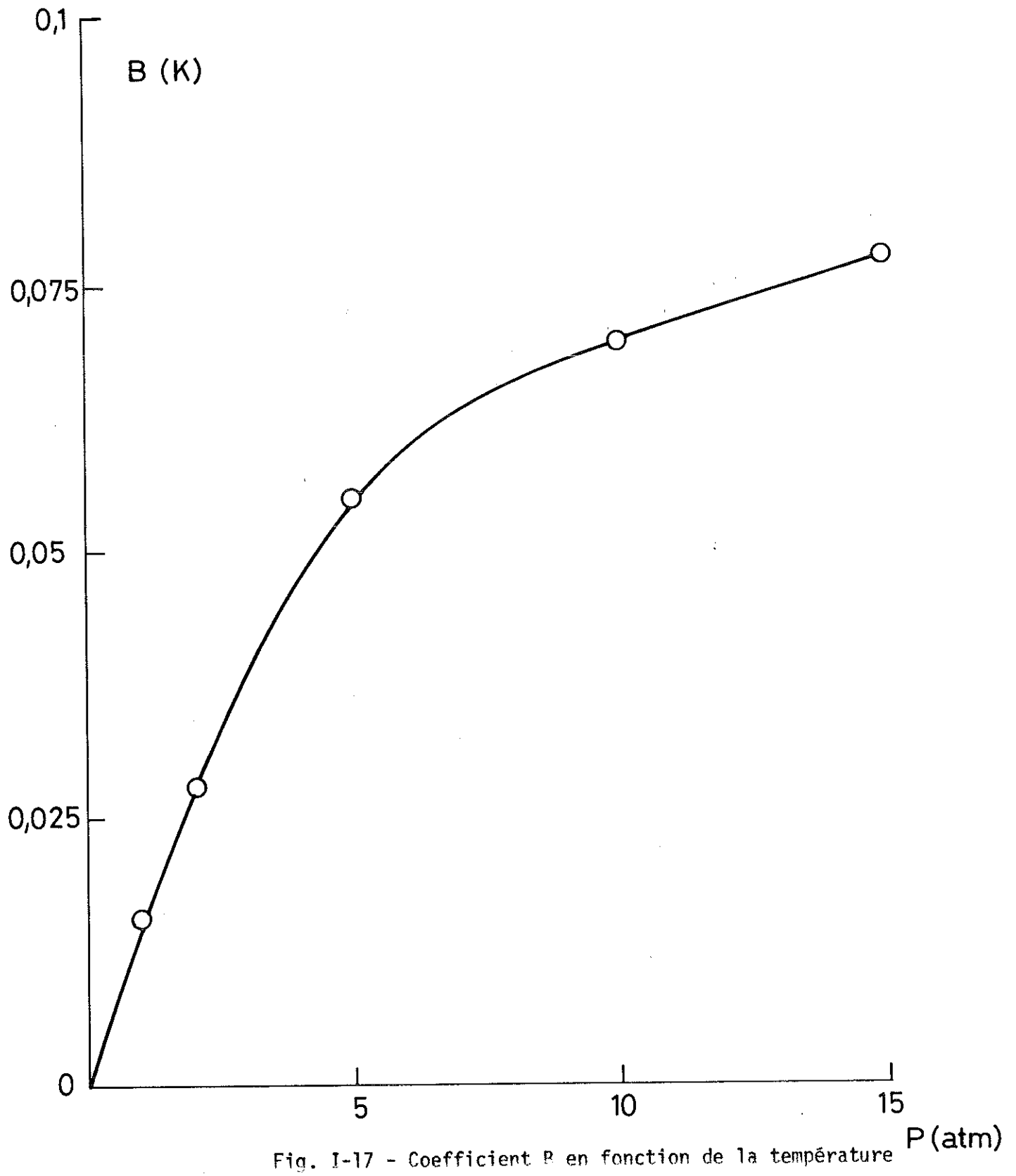
$$\begin{aligned}
 x_4 &\simeq 0,85 \, T_s^{3/2} e^{-\frac{0,560}{T_s}} \text{ sous pression de vapeur saturante} \\
 x_4 &\simeq 0,85 \, T_s^{3/2} e^{-\frac{0,532}{T_s}} \text{ pour } P = 2 \text{ atm} \\
 (123) \quad x_4 &\simeq 0,85 \, T_s^{3/2} e^{-\frac{0,505}{T_s}} \text{ pour } P = 5 \text{ atm} \\
 x_4 &\simeq 0,85 \, T_s^{3/2} e^{-\frac{0,490}{T_s}} \text{ pour } P = 10 \text{ atm} \\
 x_4 &\simeq 0,85 \, T_s^{3/2} e^{-\frac{0,482}{T_s}} \text{ pour } P = 15 \text{ atm}
 \end{aligned}$$

Le coefficient $B_2(P)$ a également été négligé car la variation de pente des droites avec x_4 ne peut pas être décelée dans la gamme de concentration $\leq 10\%$. Dans ces conditions le coefficient de l'exponentiel (C_2) dans les relations (123), avec (122) et les valeurs connues de E_{40} et μ'_4 , nous permettent d'obtenir $B(P_s) \simeq B_0(P_s)$. Nous représentons fig. I-17, la variation de $B(P_s)$ avec la pression. Le paramètre β peut être obtenu ensuite de l'équation intégrale (118) en négligeant les variations de α et β avec la concentration et connaissant les variations de v_{30} et v_{40} avec la pression⁵⁰⁻⁵¹. Cette estimation est cependant difficile car $B(P_s)$ est fourni par l'intégrale d'une différence de volumes très voisins. Ce paramètre ainsi obtenu peut être comparé, fig. I-18, avec les valeurs expérimentales de $\beta(P)$ déterminées à 1,2K, en mesurant la variation de fréquence (densité) en fonction de la pression de l' ^3He pur et du mélange 14,8%. (equ.106). Etant donné les approximations faites et la précision des mesures l'accord entre les valeurs est satisfaisant.

Une exploitation de nos résultats est également possible à partir de la théorie du liquide de Fermi élaborée chapitre 3-3. En l'absence d'interactions entre quasiparticules d' ^4He , le potentiel chimique de l'atome d' ^4He dans la phase concentrée en ^3He est :

$$(124) \quad \mu_4 = -E_{40}(P) + \mu_B(n_4, T, P)$$

L'influence de la pression se manifeste cette fois directement au niveau des paramètres du modèle : $E_{40}(P)$ et $\mu_4(P)$. Reportant (124) dans (114) et poursuivant le calcul, on retrouve l'expression (121) avec les coefficients



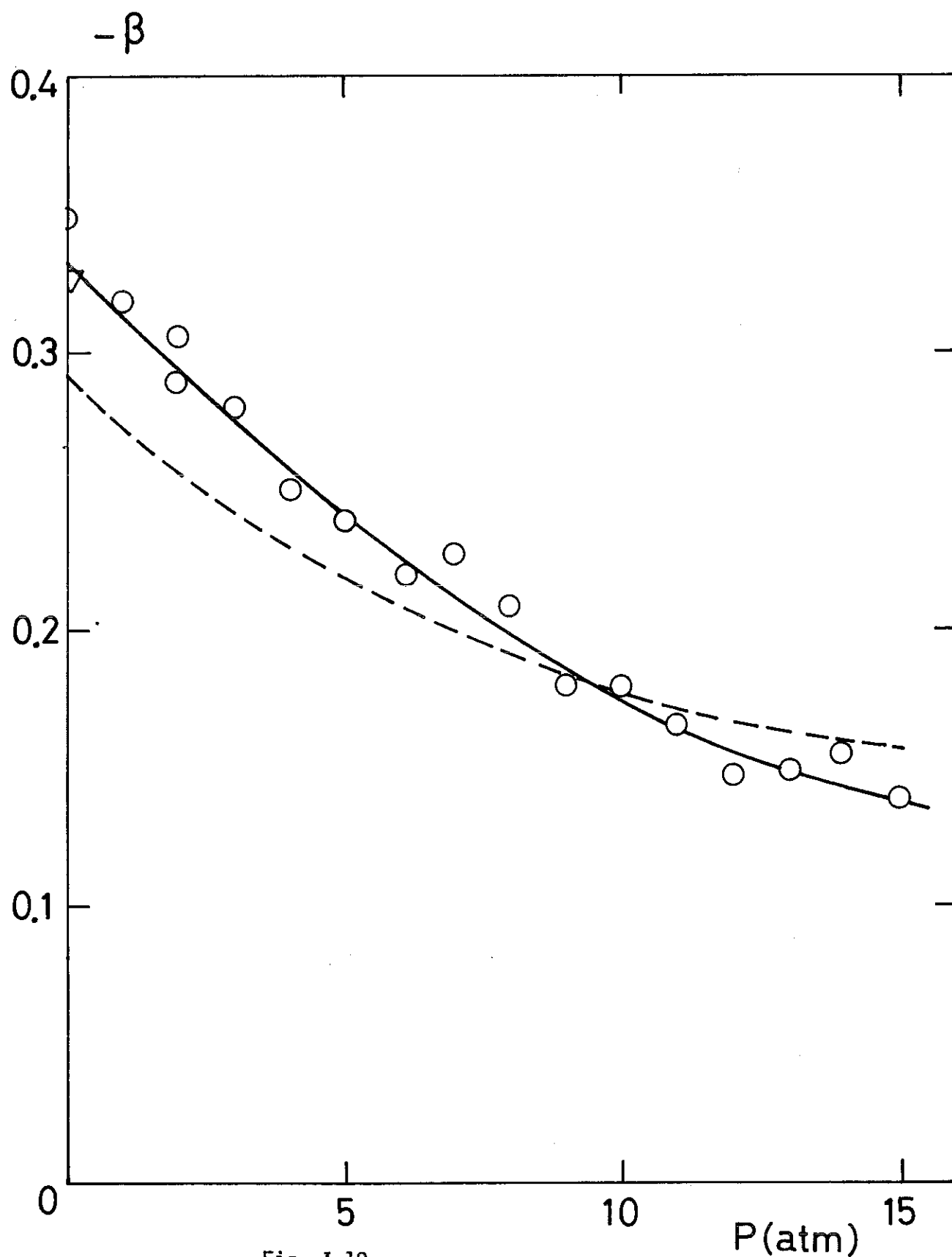


Fig. I-18

Fraction d'excès de volume occupé par un atome d' ^4He dans le mélange en fonction de la pression : $\circ$ nos mesures ∇ ref.41

--- calcul à partir de l'équation 118

$$(125) \quad C_1 = \left(\frac{2\pi h^2}{m_4^*(P) \cdot kT} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{v_{30}(P)[1+R(P)x_4]}$$

$$C_2 \approx -\mu'_4(x'_3, T_s, 0) + E_{40}(P) + \int_0^P v_{40} dP$$

Les valeurs de C_2 (equ. 123) de $\mu'_4(x'_3, T_s, 0)^{55}$ et $v_{40}(P)^{51}$ nous fournissent la variation de l'énergie de liaison d'un atome d' ^4He dans ^3He avec la pression, fig. I-19. Cette variation est pratiquement égale au volume de l'atome d' ^4He pur. On obtient :

$$(126) \quad \frac{\partial E_{40}}{\partial P} \approx -0,3 \text{ (K/atm)}$$

Par contre les mesures de séparation de phase ne sont pas suffisamment précises pour fournir la variation de masse effective avec la pression. Il est cependant possible d'estimer les limites inférieures et supérieures, en considérant la variation de C_1 avec la pression et la précision sur C_1 . Nous avons :

$$(127) \quad \frac{1}{C_1} \left(\frac{\partial C_1}{\partial P} \right) \approx K_T \left(1 - \frac{3}{2} \frac{n_3}{m_4^*} \frac{\partial m_4^*}{\partial n_3} \right)$$

où K_T est le coefficient de compressibilité isotherme de ^3He pur. Ce qui nous permet finalement d'écrire :

$$(128) \quad 0 \leq \frac{n_3}{m_4^*} \frac{\partial m_4^*}{\partial n_3} \leq 2$$

Cette inégalité peut être comparée avec la variation de masse effective dans ^3He pur, obtenue en mesurant la chaleur spécifique sous pression³⁵⁻⁴¹.

$$(129) \quad \frac{n_3}{m_3} \frac{\partial m_3}{\partial n_3} \approx 2,2$$

Alors que la variation de masse effective de ^3He dans les solutions riches en ^4He , déduite de la mesure du second son sous pression⁵⁷⁻⁵⁸, est :

$$(130) \quad \frac{n_4}{m_3} \frac{\partial m_3}{\partial n_4} \approx 1,1$$

En conclusion, nos mesures ont prouvé la validité du modèle d'impuretés isotopiques. Nous pouvons vérifier que dans la région à une

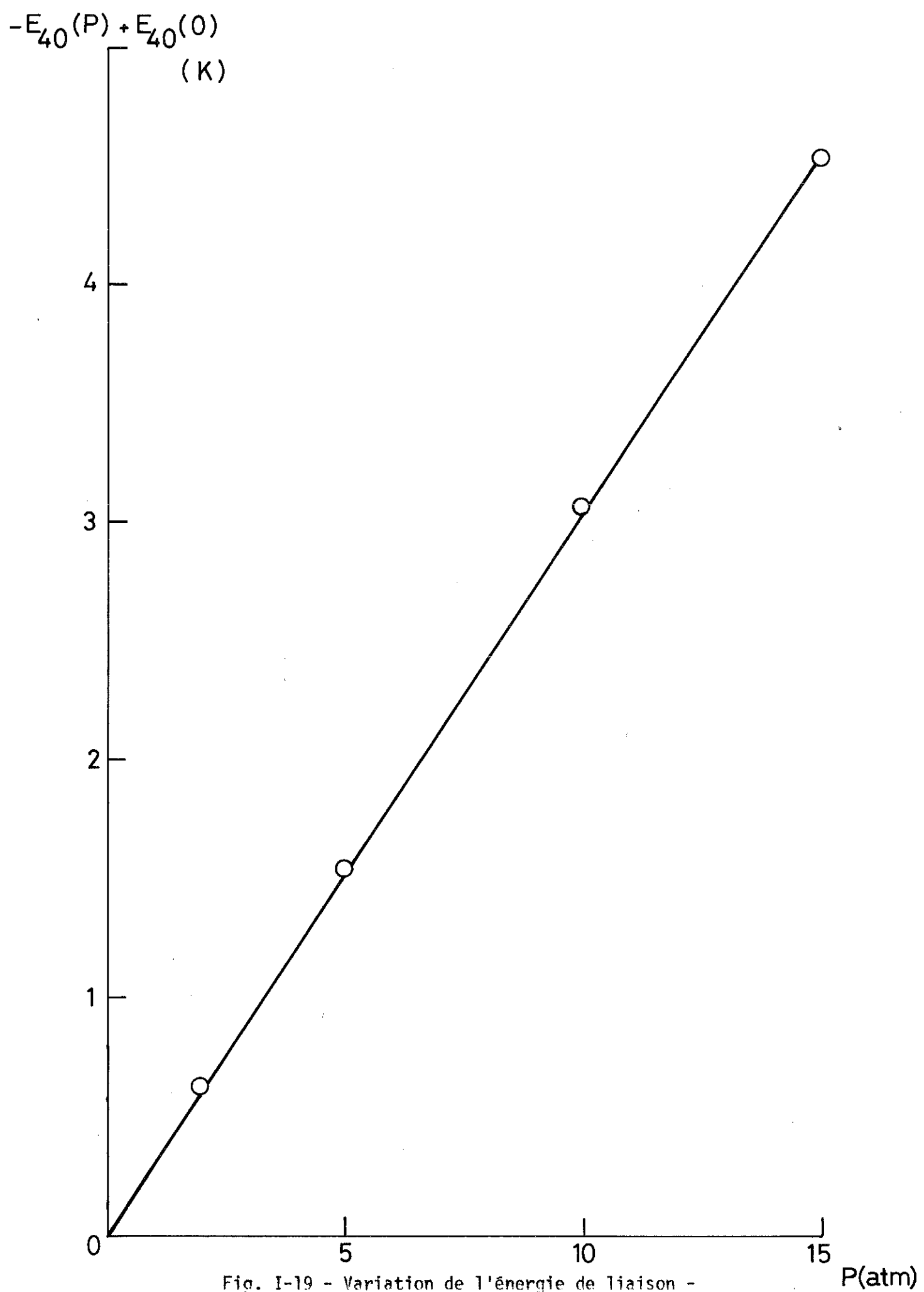


Fig. I-19 - Variation de l'énergie de liaison - E_{40} avec la pression

phase, où les mélanges concentrés en ^3He sont stables, ces solutions sont toujours suffisamment diluées en ^4He pour que les quasiparticules d' ^4He se comportent pratiquement comme un gaz classique. Nous avons d'autre part, montré que les interactions entre quasiparticules d' ^4He sont nulles ou du moins trop faibles pour être décelées expérimentalement. Par conséquent, même si l'augmentation de pression réduit T_c pour une concentration donnée les courbes d'instabilité absolue $\left(\frac{\partial \mu_4}{\partial n_4}\right)_{P,T} = 0$ se rejoindront selon toute vraisemblance à $T=0\text{K}$ au point $x_4 = 0$. Ce résultat est fondamental car il permet d'expliquer en partie la différence de comportement des solutions diluées en ^4He et diluées en ^3He . Dans ces dernières la condition d'instabilité absolue $\left(\frac{\partial \mu_3}{\partial n_3}\right)_{P,T} = 0$ est obtenue lorsque l'interaction effective attractive entre quasiparticules de spins opposés compense exactement la force répulsive provenant du principe d'exclusion de Pauli. Saam²² écrit cette condition sous la forme:

$$(131) \quad \left(\frac{\partial \mu_F}{\partial n_3}\right)_{n_4} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu_{3\uparrow}}{\partial n_{3\downarrow}}\right) \mu_4 = 0.$$

L'effet d'origine statistique étant plus important pour les faibles concentrations d' ^3He , la courbe d'instabilité absolue coupe à $T = 0\text{K}$ l'axe des concentrations à une valeur $x_{3\text{ins}}$, non nulle. Ce résultat fait prévoir que des solutions diluées en ^3He seront métastables, sinon stables à $T = 0\text{K}$. Cette dissymétrie de la courbe d'instabilité absolue était aussi prévue dans le modèle de sphères dures⁵⁸. Nos mesures indiquent que la séparation de phase sera totale à $T=0\text{K}$ pour les solutions diluées en ^4He , quelle que soit la pression. Une solubilité finie a par contre été observée dans les mélanges liquides riches en ^3He à toute pression⁵¹⁻⁶. A $T=0\text{K}$, il y aura donc coexistence entre une phase dense diluée en ^3He et la phase légère exclusivement constituée d' ^3He . Nos résultats ont également permis de déterminer l'énergie de liaison et la masse effective de l'impureté dans l' ^3He liquide, ainsi que d'estimer l'influence de la pression sur ces paramètres. Le calcul de ces paramètres à partir des premiers principes n'a pas encore été effectué. Ce calcul est en effet plus difficile que pour les solutions diluées en ^3He où l'on considère que l'influence des impuretés se manifeste sous la forme d'une perturbation dans l'énergie cinétique. Comme nous l'avons déjà vu, la différence de statistique ne permet plus dans les solutions concentrées en ^3He , d'écrire que le remplacement de l'atome d' ^3He par un atome d' ^4He se traduit seulement par une modification d'énergie cinétique.

Nous pouvons cependant discuter qualitativement les différentes contributions à l'énergie de liaison E_{40} en comparant avec l'énergie de l'atome d' ^4He dans la phase liquide pure.

L'énergie cinétique moyenne d'une sphère dure de masse m_4 , de diamètre d se déplaçant dans une cage de rayon " $a-d$ " se déduit des principes élémentaires de mécanique quantique⁵⁹.

$$(132) \quad E_c = \langle \frac{p^2}{2m_4} \rangle = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_4(a-d)^2}$$

L'énergie potentielle, E_p , de l'hélium liquide a été calculée par London⁶⁰ à partir du potentiel d'interaction $\phi(r)$ entre atomes d'hélium :

$$(133) \quad E_p = \frac{N}{2} \int_0^\infty \phi(r) D(r) \cdot 4\pi r^2 dr$$

$D(r)4\pi r^2 dr$ représente la probabilité de trouver un atome à une distance comprise entre r et $r+dr$ d'un atome central donné. $D(r)$ est donc la fonction de distribution radiale. Les résultats des calculs de London fournissent la variation de l'énergie potentielle et des énergies cinétiques de l' ^3He et l' ^4He avec le volume molaire fig. (I-20).

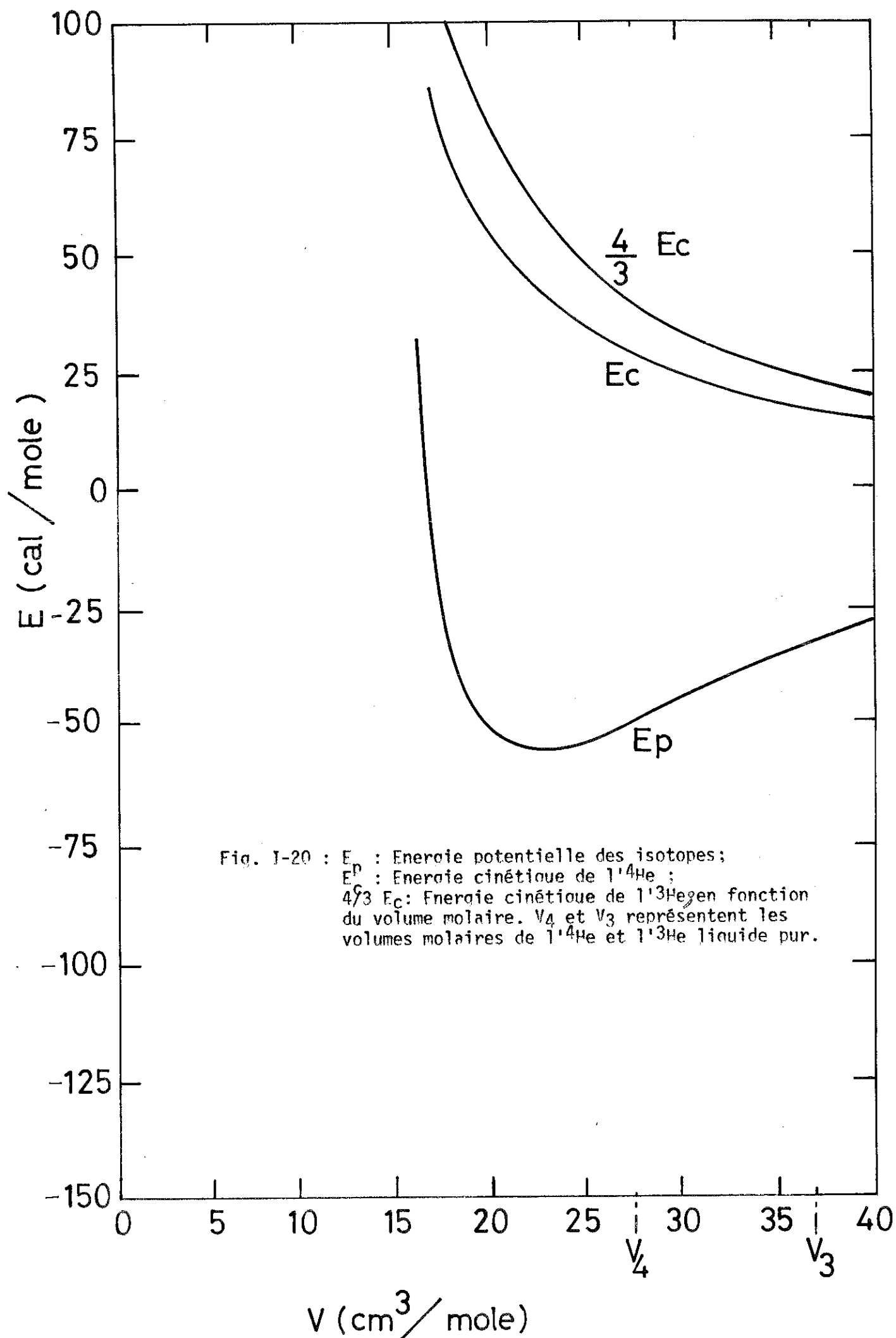
La distance " a " de l'atome d' ^4He au centre de ses plus proches voisins est plus grande dans la solution diluée d' ^4He que dans le liquide pur. On s'attend donc à une diminution de l'énergie cinétique d'un atome d' ^4He en solution.

Par contre son énergie potentielle augmente et finalement la somme de ces deux effets accroît faiblement l'énergie de liaison de l'atome d' ^4He en solution par rapport à celle de l' ^4He dans le liquide pur.

$$(134) \quad -E_{40} - \mu_{40} \approx 0,6(K)$$

Si l'on compare les atomes d' ^3He dans une solution diluée d' ^3He et dans la phase liquide pure, où la distance entre proches voisins est plus grande, on trouve :

- une augmentation de l'énergie cinétique pour l'atome d' ^3He en solution.



- une diminution de l'énergie potentielle pour ce même atome.
De ces deux effets opposés c'est finalement la réduction d'énergie potentielle qui l'emporte⁶.

$$(135) -E_{30} - \mu_{30} \approx -0,31K$$

Les valeurs théoriques⁶⁰ de E_D et E_C ne sont pas suffisamment précises pour calculer les variations d'énergie observées (equ. 134 et 135). En effet pour les isotopes purs elle conduisent déjà à une incertitude relative $\approx 20\%$ sur les valeurs des potentiels chimiques. Elles permettent cependant de confirmer le signe de la variation d'énergie déterminée par l'expérience.

En conclusion, l'énergie inférieure d'un atome d' ^3He en solution permet l'observation de mélanges dilués d' ^3He , stables à $T=0K$. Par contre l'énergie supérieure de l'atome d' ^4He dans un mélange dilué d' ^4He ($-E_{40} > \mu_{40}$) exclut l'existence de telles solutions stables, à $T=0K$.

REFERENCES

- 1 - Y. POMERANCHUK, Zh. Eksp. Teor. Fiz (U.R.S.S.) 20-919 (1950)
- 2 - V.N. ZHARKOV et V.P. SILIN. Zh Eksp. Teor. Fiz (U.R.S.S.) 37-143 (1959)
Sov Phys. J.E.T.P. 10, 102 (1960)
- 3 - J.P. LAHEURTE et J.R.G. KEYSTON, Cryogenics 11-485 (1971)
- J.P. LAHEURTE et J.R.G. KEYSTON XII Conf. Int. I.I.F. Madrid (1967)
- 4 - R. De BRUYN OUROTER, K.W. TACONIS, C. LE PAIR et J.J.M. BEENAKKER
Physica 26, 853 (1960)
- 5 - J. BARDEEN, G. BAYM et D. PINES, Phys. Rev. 156-1-207 (1967)
- 6 - C. ERNER et D.O. EDWARDS, Physics Reports 20-2 (1971)
- 7 - I.M. KHALATNIKOV Zh Eksp Teor. Fiz (U.R.S.S.) 55, 1919 (1968)
Sov Phys. J.E.T.P. 28, 5, 1014 (1969)
- 8 - V.J. EMERY, Phys. Rev. 148, 138 (1966)
V.J. EMERY. Phys. Rev. 161, 194 (1967)
- 9 - A.K. SREEDHAR, Phys. of Fluids 9, 1359 (1966)
- 10 - J.M.J. VAN LEEUWEN et E.G.D. COHEN, Phys. Rev. 176-385 (1968)
- 11 - S.G. ECKSTEIN, Y. ECKSTEIN, C.G. KUPPER et AMIRAM RON, Phys. Rev. Lett.
25, 97 (1970)

12 - M. BLUME, V.J. EMERY et P.B. GRIFFITHS, Phys. Rev. A-1071 (1971)

13 - C. ERNER, Phys. Rev. 156, 222 (1967)

14 - C.W. WOO, H.T. TAN et W.E. MASSEY, Phys. Rev. 185, 287 (1969)

Phys. Rev. 1A 519 (1970)

H.T. TOIN, C.W. WOO et F.Y. WU, J. Low Temp. Phys. 5-3-261 (1971)

15 - T.B. DAVIDSON et E. FEENBERG, Phys. Rev. 178, 306 (1969)

16 - W.L. MAC MILLAN - Phys. Rev. 175, 266 (1968)

- Phys. Rev. 182, 299 (1969)

17 - J.P. HANSEN et D. SCHIFF, Phys. Rev. Lett. 23, 1488 (1969)

18 - E. OSTGAARD, Phys. Rev. 1A 1048 (1970)

19 - L.J. CAMPBELL, Phys. Rev. Lett. 19-156 (1967)

20 - T. TAZUKI et T. TSUNETO, Prog. Theor. Phys. 38, 745 (1967)

21 - S. STENHOLM et D. TEP HAAR, Physica 38, 133 (1968)

22 - W.F. SAAM - Annals of Phys. 53, 219 (1969)

- Annals of Phys. 53, 239 (1969)

23 - D.O. EDWARDS, D.F. PREWER, P. SELIGMAN, M. SKERTIC et M. YAKUB

Phys. Rev. Lett. 15, 773 (1965)

E.M. IFFT, D.O. EDWARDS, R.E. SARWINSKI, Phys. Rev. 177, 380 (1969)

D.O. EDWARDS, E.M. IFFT, R.E. SARWINSKI et M.M. SKERTIC,

Phys. Rev. Lett. 19, 831 (1967)

24 - G. BAYM, Phys. Rev. Lett. 17, 952 (1966)

25 - L. LANDAU et E. LIFSHITZ, Mécanique Statistique Ch.4 et 5.

Editions Mir. Moscou (1966)

26 - J.P. LAHEURTE - Thèse Université Grenoble (1968)

27 - A.S. DAVYDOV, Quantum Mechanics Ch. 9-77

Pergamon Press - London (1965)

28 - D. PINES et P. NOZIEPES, The theory of Quantum Liquids Ch 1

W.A. Benjamin Inc. New-York (1966)

29 - L.I. SCHIFF - Quantum Mechanics Ch.7-26

Mac Graw Hill Co New-York (1955)

30 - L. LANDAU et E. LIFSHITZ, Mécanique Quantique Ch. 17-125

Editions Mir, Moscou (1966)

31 - Une étude détaillée du liquide de Fermi peut être trouvée ref.28 et 32

32 - P. NOZIERES, Le problème à N corps Ch 1 Dunod, Paris (1963)

33 - D. TER HAAR - Men of Physics L.D. LANDAU Ch. 3- Pergamon Press

London (1965)

34 - Voir ref. 28 Ch.2.

35 - W.F. SAAM et J.P. LAHEURTE, Phys. Rev. A4 1170 (1971)
W.F. SAAM - Communication privée

36 - W.F. SAAM Phys. Rev. A 4 1175 (1971)

37 - Voir ref. 28 Ch 2

38 - L'existence à $T=0K$ d'une phase pure d' 3He stable impose que $\left(\frac{\partial u_4}{\partial n^4}\right)_{n=n_f, T=0} \geq 0$

39 - I. PRIGOGINE et R. DEFAY, Chemical Thermodynamics Longmans Green

London (1954)

E-A GUGGENHEIM, Thermodynamics North Holland Amsterdam 1959

40 - H. HUANG, Statistical Mechanics Ch 13 et 19 Wiley New-York (1963)

41 - J. WILKS, the properties of liquid and solid helium p. 677 Table IIA14

Oxford - London (1967)

42 - Les expériences²⁶ avaient montré qu'il était difficile de refroidir
en dessous de 0,2(K) pour un mélange sous pression de vapeur saturante.

43 - Manomètre Rundenberg Gauge Co, Broadheath (G.B.)

Capteur de pression différentiel Kaman K 1409-100-Kanon

Colorado - Spring (U.S.A.)

44 - Enceinte thermostatée Prolabo permettant de réguler à 0,1(K)

45 - Analyses effectuées sur un appareil Atlas CH4 au laboratoire d'analyse
du C.E.N.G. par M. RICHIER et R. MASSOT.

46 - B.N. EELSON et G. PEREZNIK, Zh. EKSPER, Teor. Fiz 30, 628 (1956)

Sov. Phys. J.E.T.P. 3, 568 (1956)

- Voir ref. 41 Ch 9

47 - J.P. FAURE, Ensemble de Mesure de Basse Température C.N.R.S. Grenoble
non publié

48 - Voir aussi ref. 26

49 - Y. ROCCARD - Electricité, Masson et Cie - Paris (1956)

50 - B.M. ABRAHAM et D.W. OSBORNE, J. Low Temp. Phys. 5-3-335 (1971)

51 - G.E. WATSON, J.D. REPPY et R.C. RICHARDSON, Phys. Rev. 188-1-384 (1969)

52 - Des espaceurs en quartz sont utilisés car ils rendent négligeables les variations de constante diélectrique ; à vide, dans la gamme de température d'intérêt.

53 - K.N. ZINOV'EVA, Zh EKSPER, Theor. Fiz (U.R.S.S.) 44-1837 - 1963

Sov. Phys. J.E.T.P. 17-6 - 1235 (1963)

54 - E. VAROQUAUX, Thèse Université Paris-Sud 1971 non publiée

C. EBNER - Communication privée

55 - R. RADEBAUGH, N.R.S. Technical Note 362 - Table 10 - N.R.S. Boulder-Colorado

56 - Une extension jusqu'à $x_4 \approx 15\%$ du modèle fournit pour deux pressions, un coefficient $B_1(P)$ non nul. En utilisant $P_1(P) \approx 0,08$ les lois deviennent alors

$$x_4 \approx 0,79 \exp \frac{-0,503}{T} \quad \text{pour } P=2 \text{ atm}$$

$$x_4 \approx 0,79 \exp \frac{-0,476}{T} \quad \text{pour } P=5 \text{ atm}$$

Il apparaît cependant plus raisonnable de limiter, comme sous pression de vapeur, la validité du modèle à $x_4 \approx 10\%$ et $T \approx 0,5K$.

57 - B.M. ABRAHAM, O.G. BRANDT, Y. ECKSTEIN, J. MUNARIN et G. BAYM

Phys. Rev. 188-1-309 (1969)

58 - Dans un modèle de sphères dures¹⁰ l'influence des statistiques est un facteur primordial pour déterminer l'instabilité des mélanges.

$T=0K$. Un mélange de fermions aurait une solubilité finie alors que dans le mélange de bosons la séparation de phase serait complète.

59 - J. DE BOER - Prog. in Low Temp. Phys. C.J. Gorter - North Holland - Amsterdam 1957 VII.

60 - F. LONDON, Superfluids, Chap. B. VII Dover, New-York 1954.

II - EFFETS DE SURFACE DANS LES MELANGES D'HELIUM LIQUIDE

=====

I - PROPRIETES SPECIFIQUES DES SURFACES DU LIQUIDE

Un liquide possède deux types de surfaces de séparation :

- les surfaces de contact avec le récipient qui le contient,
- la surface libre séparant la phase liquide en équilibre avec la phase vapeur.

L'influence des couches superficielles du liquide est essentielle sur des propriétés telles que la tension superficielle ou la résistance thermique superficielle (Kapitza). Dans les mélanges liquides, l'étude de ces propriétés fournit des informations sur la concentration molaire des couches de liquide à la surface libre ou aux surfaces de contact. Connaissant la concentration au coeur du liquide, il est alors possible d'établir la nature et l'influence des forces d'interaction sur l'énergie des atomes d'hélium dans les couches superficielles. Remarquons que l'étude des propriétés de surface se révèle particulièrement fructueuse si le comportement des mélanges est sensiblement différent de celui d'une solution idéale. En effet, des gradients de concentration sont alors mesurables qui indiquent par exemple une adsorption préférentielle de l'un des isotopes aux surfaces. C'est le cas dans les mélanges d' ^3He et d' ^4He où l'existence des surfaces de contact ou de surface libre modifie même des propriétés intrinsèques du liquide :

- les mélanges dilués d' ^4He dans l' ^3He ne sont pas superfluides. La présence des parois, inévitables lors de la réalisation d'une expérience, est responsable de la formation d'un film superfluide ⁽¹⁾.
- En l'absence de surface libre, des solutions métastables diluées d' ^3He dans l' ^4He ont pu être observées ⁽²⁾⁽³⁾. Cela signifie qu'au voisinage de $T = 0\text{K}$, des mélanges contenant plus de 6,4% d' ^3He peuvent être étudiés. Par contre lorsque la vapeur est présente de telles observations sont impossibles. Cela revient à dire qu'une surface libre rend plus favorable la formation de noyaux de concentration d' ^3He plus grande que 15% ⁽⁴⁾ qui atteignent la courbe d'instabilité absolue.

- Il n'est pas inutile de rappeler que la propagation du 3^{ème} et 4^{ème} son dans les mélanges superfluides d'hélium est aussi due à l'existence d'une couche superficielle où à la présence de surfaces de contact (5).

L'importance des phénomènes liés aux surfaces est indéniable et cela explique le grand nombre de travaux effectués dans ce domaine en particulier durant les cinq dernières années.

Nous nous proposons d'examiner successivement l'influence des surfaces de contact et la présence d'une surface libre sur les mélanges d'hélium. Nous n'aborderons pas les problèmes spécifiques des systèmes à deux dimensions, films non saturés ou mélanges dans les canaux très fins. Cela déborde du cadre de ce travail qui cherche à analyser les effets des surfaces sur le comportement du liquide à trois dimensions.

Dans le chapitre 2-1 nous décrivons les différentes observations qui ont permis d'établir l'enrichissement en ^4He des couches superficielles au voisinage des parois et les premières explications proposées. Les chapitres 2-2 et 2-3 sont consacrés à l'étude de la résistance thermique superficielle, une propriété qui dépend directement des couches superficielles du liquide. Après avoir expliqué (chap. 2-2) l'origine de cette résistance, nous examinons (chap. 2-3) son importance relative suivant la géométrie et la gamme de température. Des résultats obtenus sur des solutions diluées sont analysés et montrent l'adsorption préférentielle d' ^4He aux parois. Le chapitre 2-4 décrit nos mesures de résistance thermique qui ont été effectuées pour tenter de déterminer l'importance des effets de surface sur des solutions plus concentrées en ^4He et à plus haute température. Nous mettons ainsi en évidence que l'existence d'un flux de chaleur peut perturber profondément le système. Des mécanismes tels que la diffusion thermique ou l'ébullition locale, encore peu étudiés et mal connus dans les mélanges d'hélium, provoquent des gradients de concentration non négligeables. De nouvelles mesures de séparation superficielle par détection d'un film superfluide sont décrites au chapitre 2-5. Elles s'étendent dans une gamme de concentration très large, plus étendue que les précédents résultats. Un modèle est proposé chapitre 2-6 qui, tenant compte de l'interaction des atomes avec les parois et de la différence de volume occupé par chaque isotope, explique l'enrichissement en ^4He des couches

superficielles. Dans le chapitre 3, nous examinons le comportement des couches de liquide au voisinage de la surface libre. Dans les solutions diluées en ^3He , les mesures de tension superficielle confirment l'existence d'états liés à la surface libre pour les atomes d' ^3He et l'enrichissement de ces couches en ^3He . Pour terminer, nous proposons dans un modèle idéal de calculer l'enrichissement en ^3He à la surface libre pour expliquer les résultats de tension superficielle dans les solutions diluées d' ^4He .

2 - PROPRIETES DUES AUX SURFACES DE CONTACT

2-1/ Enrichissement en ^4He des couches superficielles au voisinage des parois

L'enrichissement en ^4He de certaines couches du liquide, dans des conditions parfaitement isothermes, a été observé pour la première fois dans les mélanges dilués d' ^4He dans l' ^3He liquide⁽¹⁾. Nous avons montré qu'en dessous d'une température T_F dépendant de la concentration initiale du mélange, se formait un film superfluide riche en ^4He . La détection de ce film se faisait par l'observation simultanée de la pression au-dessus du liquide et de la fuite de chaleur en un point du capillaire de remplissage, situé 2cm au-dessus du porte-échantillon⁽¹⁻⁶⁾. En dessous de T_F , on assiste à une augmentation sensible de la pression et de la puissance de chauffage nécessaire pour maintenir le point du capillaire à température constante (fig II.1). Ces observations caractérisent la formation d'un film superfluide. Celui-ci augmente la pression du gaz dans le capillaire en s'évaporant à haute température. Il accroît la conductibilité thermique entre le porte-échantillon (point le plus froid) et le point du capillaire de remplissage à température fixe. L'apparition du film superfluide se situe à une température supérieure à la température de séparation de phase pour une concentration donnée. Ces deux phénomènes, formation du film et séparation de phase, ont pu être distingués lors d'une mesure simultanée de la constante diélectrique et de la fuite de chaleur. A la température d'apparition du film, T_F , (fig. II.2), la puissance de chauffage augmente mais aucune variation de la constante diélectrique n'est enregistrée. Cela signifie que la concentration du liquide dans la masse n'a pas varié. Ce n'est qu'à plus basse température, T_S , lorsque le film d' ^4He est déjà saturé, que se produit la séparation de phase.

Une interprétation très grossière de ces résultats peut être faite en considérant un film superfluide d' ^4He pur au dessus de la surface libre en équilibre avec la vapeur du mélange liquide au moment de la séparation superficielle. Ceci conduit à écrire que le potentiel chimique d'un atome d' ^4He à la surface de contact dans le film est plus faible que dans l' ^4He liquide pur. La variation de potentiel chimique obtenue est :

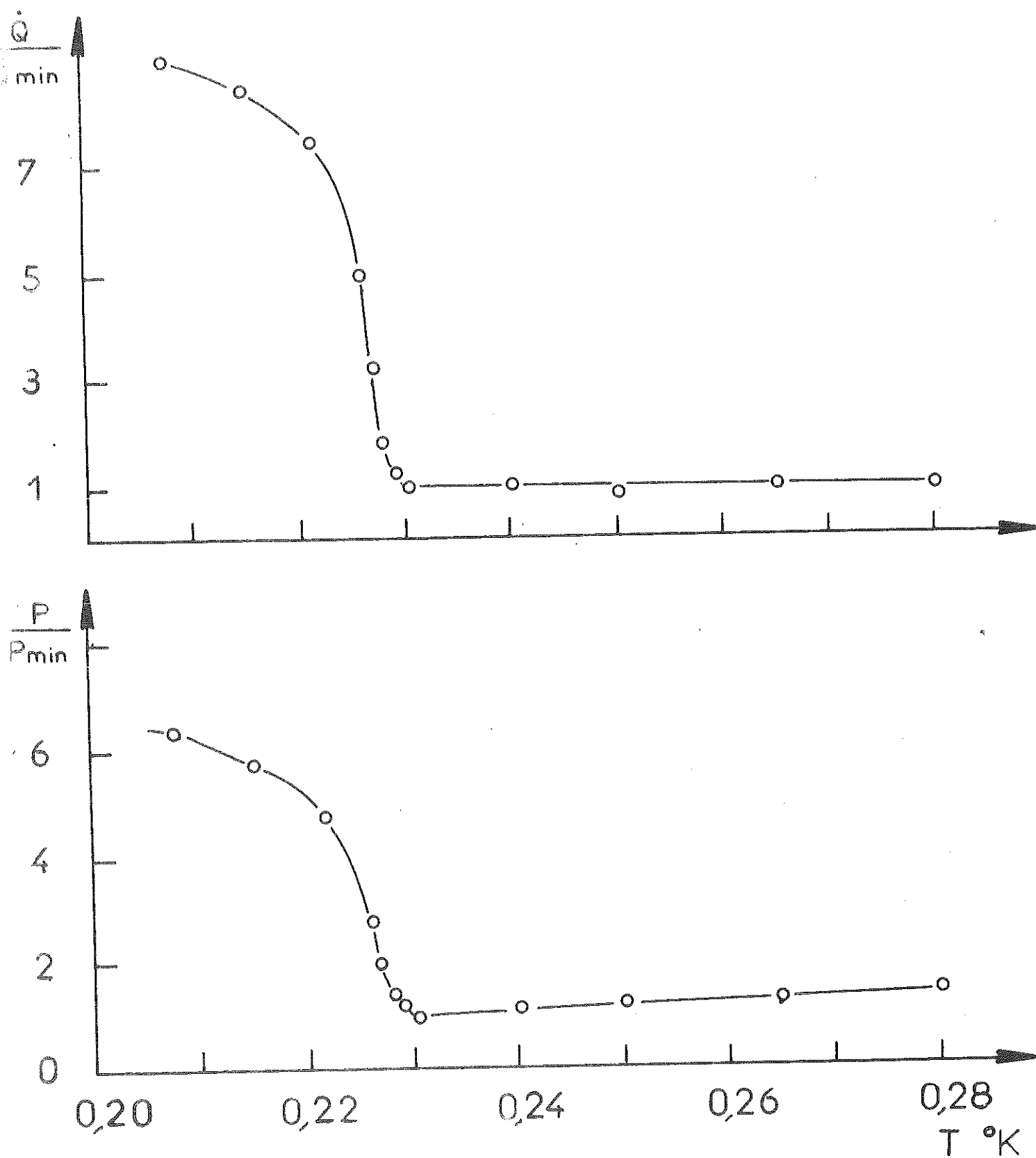


Fig. II-1 - Détection du film - rapport des puissances de chauffage $\frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_{\min}}$ et pressions au voisinage de T_F ($X_4 \approx 0,07\%$)

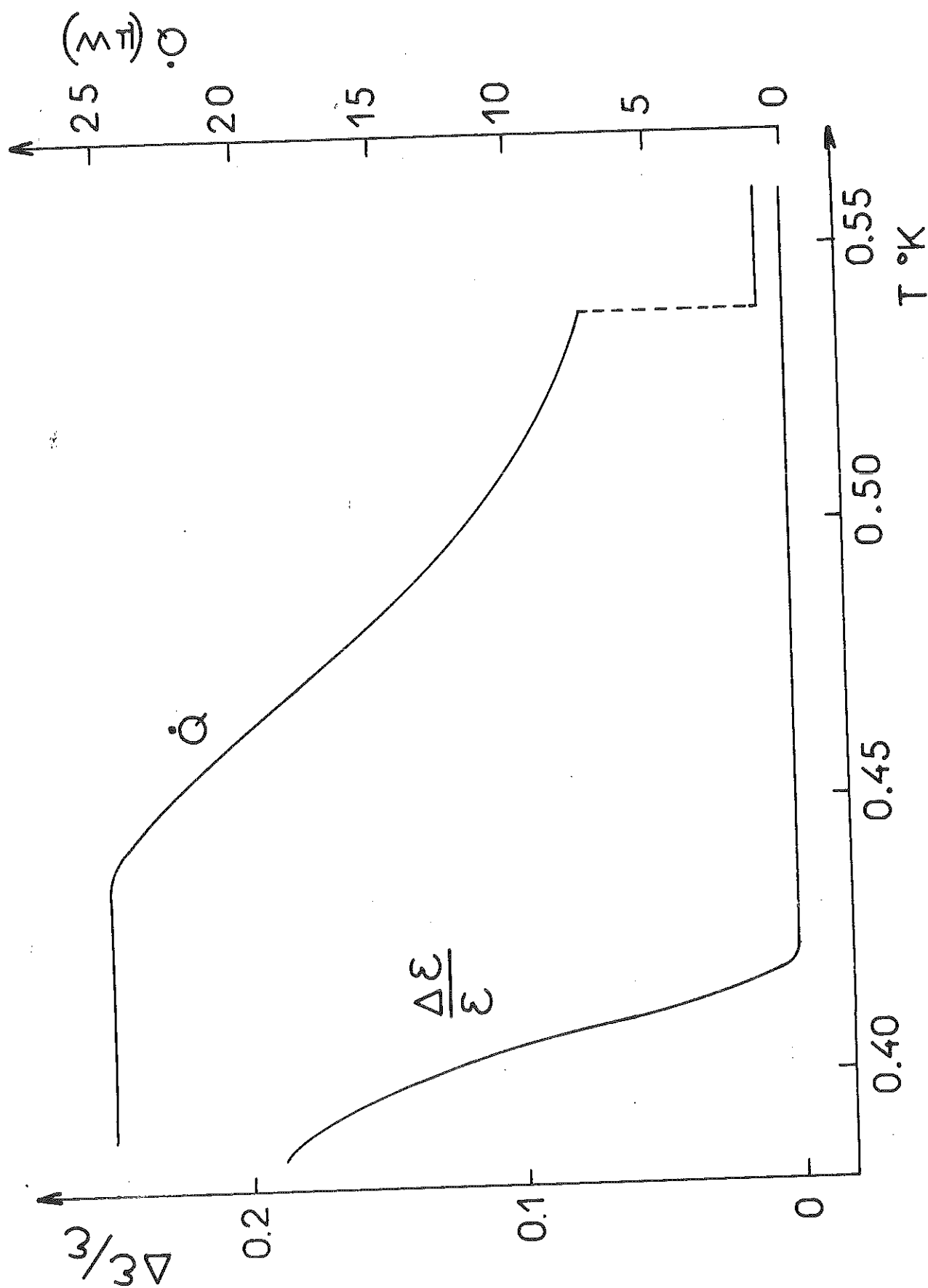


Fig. II-2 - Distinction entre séparation de phase et formation du film -
- variation de constante diélectrique $\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon}$ et de la puissance de
chauffage Q au voisinage de T_F et T_S

$$(1) \quad \Delta\mu_4 \approx \mu_4 - \mu_{40} = -0,6 \text{ (K)}$$

Dans un modèle simple où seules les forces d'interaction de Van der Waals entre la paroi et l'atome d' ^4He sont responsables de la variation $\Delta\mu_4$, on obtient :

$$(2) \quad \Delta\mu_4 = -\frac{a}{d^3}$$

où "a" est une constante dépendant de la nature du porte-échantillon et "d" représente la distance entre l'atome d' ^4He et la paroi.

Il est possible d'évaluer l'épaisseur du film d' ^4He ⁽¹⁾ en utilisant la valeur de "a" déterminée par H. Margenau et W.G. Pollard⁽⁷⁾. On obtient une épaisseur de film $d \approx 20 \text{ \AA}$, ce qui correspond à l'ordre de grandeur typique de films non saturés superfluides d' ^4He ⁽⁸⁻⁹⁾.

Seligmann et ses collaborateurs⁽¹⁰⁾ ont souligné qu'à toute surface de contact liquide-solide, les couches superficielles sont enrichies en ^4He sous l'action des forces de Van Der Waals. Pour les solutions diluées en ^3He , une séparation de surface ne peut cependant pas être détectée par la formation d'un film superfluide, puisque la masse du liquide est déjà superfluide. Nous verrons par la suite que pour ces solutions l'existence d'un gradient de concentration se vérifie en mesurant l'excès d'atomes d' ^3He à la surface libre.

Wheatley et ses collaborateurs⁽¹¹⁾ ont examiné l'influence du film superfluide du côté concentré en ^3He sur les performances des réfrigérateurs à dilution. Ils ont observé qu'au cours du fonctionnement en un cycle, c'est-à-dire sans circulation d' ^3He , la présence d'un film superfluide court-circuite les échangeurs en uniformisant la température. Bien entendu, si les échangeurs à "haute température" refroidissent, la température du point le plus froid (chambre de mélange) s'élève et il est impossible d'obtenir la température minimale escomptée. Dans le cas du réfrigérateur à dilution fonctionnant en continu, il a été vérifié⁽¹¹⁾ qu'en éliminant l' ^4He circulant du côté concentré en ^3He , la température minimale atteinte était abaissée de 30%. L'amélioration des performances s'explique en considérant soit l'influence de "ponts superfluides" entre basse et haute température qui amène un flux de chaleur parasite au point froid, soit l'écoulement de l' ^3He à travers une colonne superfluide.

Dans ce cas un mélange se réalise à haute température supprimant les propriétés superfluides et absorbant de la chaleur ce qui refroidit localement. Dans les zones plus froides, côté concentré du réfrigérateur, c'est-à-dire au voisinage de la chambre de mélange une démixion peut se produire amenant de la chaleur. Ces zones vont alors se réchauffer et il apparaîtra des courants superfluides localisés. L'enrichissement en ^4He des couches superficielles proches des parois est donc indéniable dans les solutions diluées d' ^4He et va bien entendu affecter la résistance de Kapitza dans ces mélanges.

2-2/ Résistance thermique superficielle

Lorsque la chaleur est transmise entre un solide et un liquide, une différence de température apparaît à la surface de contact. Cette résistance thermique superficielle fut découverte par Kapitza⁽¹²⁾ en 1941, en étudiant l' ^4He superfluide. Bien que la résistance thermique superficielle (ou résistance de Kapitza) soit probablement associée également à un flux de chaleur traversant une interface solide-solide⁽¹³⁾, il est beaucoup plus facile de l'étudier à l'interface liquide-solide, car elle est à la fois mieux définie et plus importante. Le cas de l' ^4He superfluide est bien sûr idéal puisque la température peut rester homogène dans le liquide en présence du flux de chaleur. Des articles récents⁽¹³⁻¹⁴⁾, de revue, analysent les résultats expérimentaux et les modèles théoriques qui décrivent la résistance de Kapitza entre un solide et l' ^4He ou l' ^3He liquide. Tous deux concluent que ce phénomène reste à l'heure actuelle mal expliqué. C'est pourquoi nous allons simplement résumer les mécanismes physiques proposés et montrer que des mesures comparatives de la résistance de Kapitza de différents mélanges et des isotopes d'hélium purs, fournissent malgré tout des renseignements utiles sur les atomes d'hélium dans les couches superficielles.

La résistance thermique superficielle se définit comme :

$$(3) \quad R_K = S \frac{\Delta T}{\dot{Q}}$$

où S est la surface de contact liquide-solide, ΔT l'écart de température à l'interface et $\dot{Q}$ le flux de chaleur traversant la surface.

Les résultats expérimentaux établissent que la variation de R_K est en gros proportionnelle à T^{-3} aussi bien pour ^3He que pour ^4He . Par contre, les valeurs absolues de R_K obtenues s'étalent sur plus d'un ordre de grandeur pour une interface solide-liquide et une température données. Les résultats sont extrêmement sensibles à l'état de surface du solide.

Khalatnikov⁽¹⁵⁾ a établi que le mécanisme, essentiellement responsable du transfert d'énergie entre le solide et l'hélium liquide, est la transmission de phonons par la surface oscillante du solide. Si les impédances acoustiques du liquide et du solide étaient identiques, la résistance thermique superficielle serait déterminée par le nombre de phonons disponible dans une couche à la surface du solide⁽¹⁴⁾. Cette couche aurait une épaisseur de l'ordre du libre parcours moyen du phonon. Les phonons plus facilement excités dans le liquide ne limitant pas l'échange, cette valeur représente une limite inférieure de la résistance de Kapitza, limite radiative⁽¹⁴⁾. En réalité, les impédances acoustiques des solides (vitesse du son $\times$ densité), sont environ 10^3 fois plus grandes que celles des isotopes d'He liquide. Par conséquent une fraction seulement des phonons est transmise. Ce qui accroît environ par ce facteur 1000, la limite radiative obtenue pour R_K . Les résultats expérimentaux sont malheureusement compris entre des limites 10 fois supérieures à la limite radiative et 10 fois inférieures aux calculs de Khalatnikov. L'introduction d'une couche très dense de liquide à la surface de contact, qui réduirait le rapport des impédances acoustiques entre les deux milieux a été suggérée par Challis, Dransfeld et Wilks⁽¹⁶⁾. Cette hypothèse améliore quelque peu le modèle de Khalatnikov, mais reste sujet à controverse⁽¹⁷⁾. D'autres mécanismes de transfert d'énergie ont été envisagés⁽¹⁸⁾, en particulier l'excitation ou la libération d'atomes d'hélium, piégés à la surface du solide, par des phonons incidents. Cependant, nous ne possédons pas encore à l'heure actuelle, de théorie cohérente expliquant la résistance de Kapitza. L'importance de ce phénomène est cependant capitale dans la technologie des très basses températures, où l'on cherche à refroidir des échantillons, c'est-à-dire transférer de l'énergie. Ce n'est que récemment que quelques mesures sur les mélanges d'hélium ont été réalisées. Les résultats sont difficiles à interpréter ; en plus des problèmes inhérents à la résistance de Kapitza (états de surface, modèles théoriques incomplets...) des paramètres nouveaux interviennent. Nous reviendrons sur ce point dans la 4^{ème} partie. Il n'en reste pas moins que ces études fournissent des informations utiles par comparaison avec les isotopes purs ou par l'observation de transitions.

2-3/ Résistance thermique dans les solutions diluées d'hélium

Dans les conditions expérimentales habituelles, il est bien sûr impossible de mesurer uniquement la résistance de Kapitza. La conductibilité du liquide, même si son épaisseur est très faible, intervient également. Il est donc essentiel lorsqu'on veut mesurer les propriétés des couches superficielles de déterminer la géométrie du porte-échantillon et le domaine de température pour lesquels la résistance de Kapitza est la résistance thermique la plus importante.

Baym et Ebner⁽¹⁹⁾ ont étudié les propriétés de transport des solutions diluées superfluides d' ^3He dans l' ^4He . Ils ont analysé les différents mécanismes de diffusion qui limitent la conductibilité. Celle-ci à basse température, est due au transport par quasiparticules ^3He et phonons ^4He en parallèle. Elle s'écrit :

$$(4) \quad K = K_3 + K_{ph}$$

K_3 la conductibilité thermique de l' ^3He est déterminée par deux résistances thermiques en série, la résistance de Kapitza (R_{3s}) et la résistance due à la diffusion entre quasiparticules.

$$(5) \quad K_3^{-1} \sim R_3 = R_{3s} + R_{33}$$

De la même manière, en-dessous de 0,6K, le transport par les phonons ^4He est limité par la diffusion aux parois et par la diffusion et l'atténuation des phonons par les quasiparticules d' ^3He .

$$(6) \quad K_{ph}^{-1} \sim R_{ph} = R_{phs} + R_{ph3}$$

Il est intéressant d'analyser en fonction de la température les mécanismes qui sont essentiellement responsables des propriétés de transport. A très basses températures, les libres parcours moyens des quasiparticules d' ^3He et des phonons sont de l'ordre de la taille "d" du récipient. C'est donc la diffusion par les parois qui limite le transport.

$$(7) \quad K \approx K_{3s} + K_{phs}$$

De plus :

$$(8) \quad K_{3s} \approx \frac{1}{3} C_3 v_f d$$

$$(9), \quad K_{phs} \approx \frac{1}{3} C_{ph} s d$$

Dans ces relations C_3 et C_{ph} sont les chaleurs spécifiques par unité de volume de 1^3He et des phonons 4He ; v_f et s sont respectivement la vitesse de Fermi et la vitesse du son. Comme à très basses températures $C_3 \gg C_{ph}$ la conductibilité thermique s'écrit :

$$(10) \quad K \approx K_{3s} \sim T$$

Lorsque la température s'élève la conduction à travers 1^3He est limitée par la diffusion des quasiparticules. Il a été calculé (19) que déjà à $T = 0,2\text{mK}$, pour une concentration molaire d' 1^3He , $x_3=5\%$ et une distance $d \approx 2\text{mm}$ entre les parois du récipient, les deux résistances sont équivalentes ($R_{3s} \approx R_{33}$)

Par conséquent, pour des température $T > 1\text{mK}$ et dans les conditions ordinaires d'expérience, la contribution du liquide de Fermi devient essentielle (20-21)

$$(11) \quad K \approx K_{33} = \frac{4\pi^2}{3T} \frac{\hbar^3 p_F^3}{m^{*4} \langle W \sin^2(\theta/2) / \cos(\theta/2) \rangle} \sim T^{-1}$$

p_F est l'impulsion à la surface de Fermi, m^* est la masse effective d'un atome d' 1^3He et $W(\theta, \rho)$ représente le débit de transitions de quasiparticules à partir d'un état initial (où θ est l'angle entre les impulsions des quasiparticules à la surface de Fermi) à un état final où le plan des deux moments a tourné d'un angle φ .

Autour de 20mK ($x_3 = 5\%$) la contribution de la diffusion des phonons par les parois $K_{ph.s}$ devient déjà comparable à K_{33} . A plus haute température, elle détermine essentiellement la conductibilité du mélange :

$$(12) \quad K \approx K_{ph-s} \sim T^3$$

Toutefois les processus de diffusion et d'absorption des phonons par les quasiparticules ne sont plus négligeables vers 100mK et ils deviennent prépondérants jusqu'à 0,6K. Baym et Ebner⁽¹⁹⁾ écrivent la contribution des phonons à la conductibilité thermique :

$$(13) \quad K_{ph-3} = \frac{1}{3} C_{ph} v_s l_{eff}$$

Le libre parcours moyen des phonons l_{eff} limité à la fois par la diffusion des phonons par les quasiparticules et par le mécanisme responsable de l'atténuation ultrasonore a été calculé⁽¹⁹⁾ pour deux solutions (fig.II-3a). Au-dessus de 0,6K, la diffusion des phonons par les phonons et les rotons devient importante et les propriétés des solutions superfluides dans cette gamme de température ont été étudiées par Khalatnikov et Zharkov⁽²²⁾. Les seules mesures de résistance thermique superficielle entre le cuivre et une solution saturée diluée d'³He dans l'⁴He ont été réalisées par Wheatley, Vilches et Abel⁽²³⁾. Leurs résultats sont comparés (fig.II-3b) avec des mesures de résistance de Kapitza entre le cuivre et l'³He ou l'⁴He purs⁽²⁴⁾. Il apparaît que le transfert d'énergie dans cette gamme de température se fait tout d'abord par la diffusion des phonons ⁴He aux parois. Ceux-ci cèdent ensuite leur énergie aux quasiparticules d'³He (qui possèdent toute la chaleur spécifique) à travers l'interaction ⁴He phonon ³He quasiparticule. En effet, si l'énergie était transmise directement des parois du solide aux quasiparticules d'³He la conductibilité thermique (equ.11) serait plusieurs ordres de grandeur plus faible que celle mesurée⁽²³⁾. La résistance thermique (fig. II-3b) varie en gros comme T^{-3} (equ.12) et c'est donc bien la diffusion des phonons par les parois qui est le mécanisme prédominant, d'autant plus que la taille du porte-échantillon est de l'ordre du libre parcours moyens des phonons à $T \approx 30mK$ (0,4cm).

A température inférieure à 10mK, les mesures de conductibilité thermique⁽²⁵⁾ (fig.II-3c) indiquent une variation de $K \sim T^{-1}$, provenant de la diffusion des quasiparticules (equ.11). Ces expériences soulignent l'importance des phénomènes de surface entre 10mK et 100mK sur la résistance thermique dans les solutions superfluides d'hélium. Lorsque la technologie permettra d'atteindre des températures $< 0,2mK$ ils seront à nouveau prépondérants puisque c'est la diffusion des quasiparticules par les parois⁽¹⁹⁾ qui limitera alors la conduction thermique dans ces solutions.

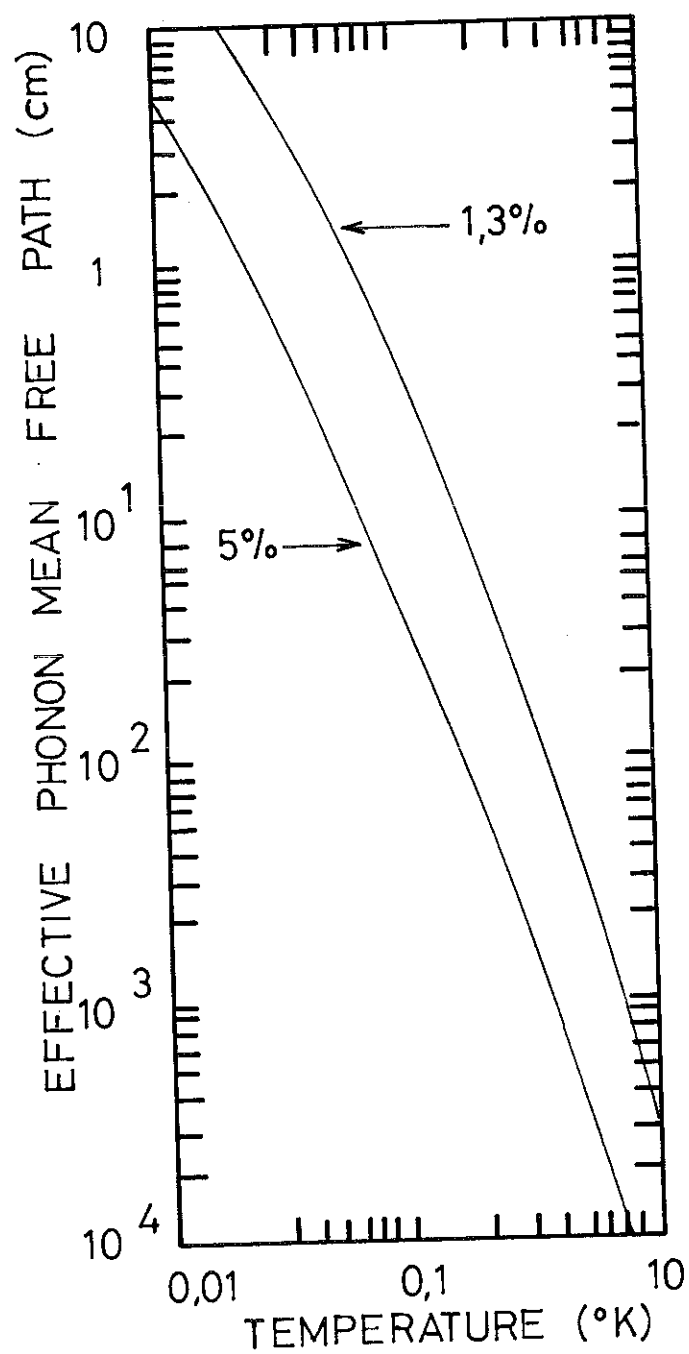


Fig. II-3a - Libre parcours moyen effectif¹⁹ des phonons dans les mélanges dilués d' ^3He $X_3 = 1,3\%$ et $X_3 = 5\%$

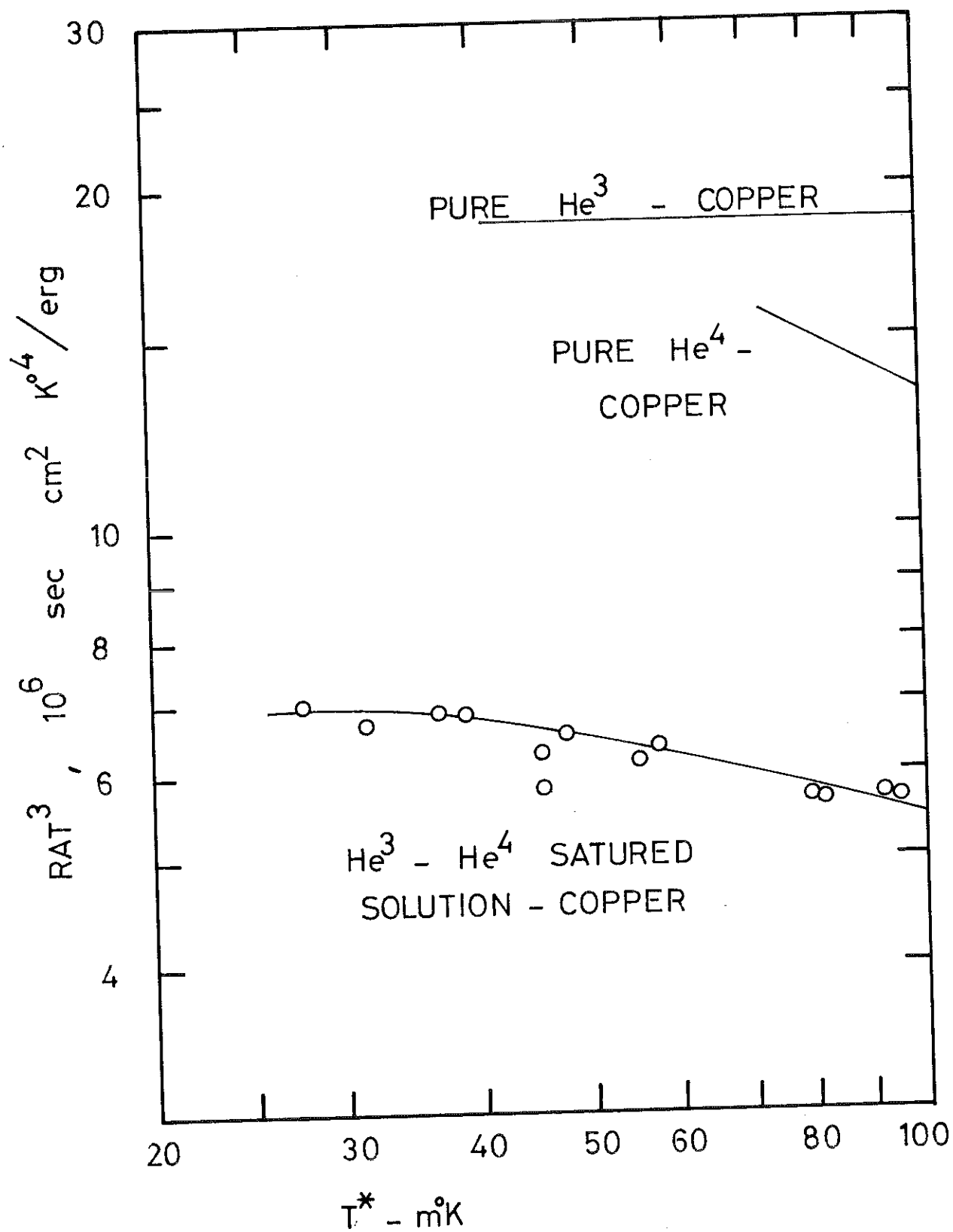


Fig. II-3b - Résistance thermique superficielle p²³⁻²⁴

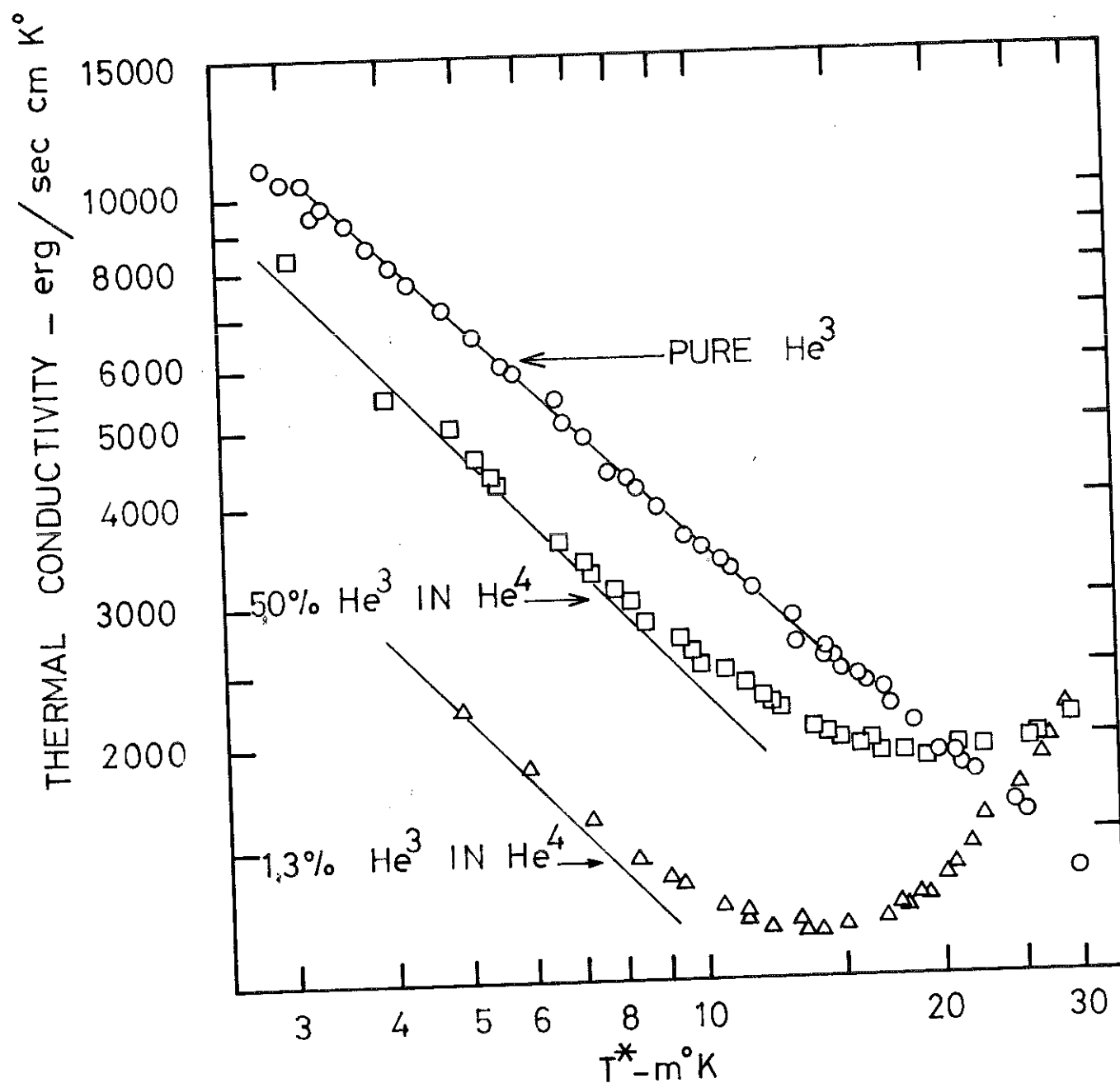


Fig. II - 3c - Conductibilité thermique²⁵ -

Dans les solutions diluées d' ^4He dans 1^3He à très basses températures, le nombre de phonons ^4He est extrêmement réduit et le comportement de ces solutions est voisin de celui de 1^3He pur. Les théories développées par Bekarevich et Khalatnikov⁽²⁶⁾, puis par Gavoret⁽²⁷⁾ montrent que la résistance thermique superficielle varie $\sim T^{-3}$. Cependant, si au-dessus de 0,2K l'énergie est transmise par l'intermédiaire des phonons de 1^3He , en-dessous de cette température le son se propage dans le liquide à travers un mode collectif (son zéro). La transition doit se traduire par une faible diminution (10%) de la résistance thermique⁽²⁶⁻²⁸⁾, et c'est pourquoi cet effet n'a pu être observé jusqu'à présent.

Des expériences⁽²⁹⁾ sur la résistance thermique superficielle entre une poudre de nitrate de cerium magnésium (NCM) et des solutions diluées d' ^4He dans 1^3He ont cependant abouti à des résultats spectaculaires et prouvé l'importance des phénomènes de surface. Ces expériences avaient pour origine deux observations :

- la découverte⁽³⁰⁾ d'un temps d'équilibre thermique extrêmement court entre une poudre de NCM et 1^3He liquide pur de 2 à 20mK. La résistance thermique superficielle déduite variant linéairement avec la température.
- le temps de relaxation devient extrêmement long si la poudre de NCM est en contact avec une solution isotopique d'hélium⁽³¹⁻²⁹⁾. Dans la chambre de mélange d'un réfrigérateur à dilution, ce temps de mise en équilibre est indépendant de la position du sel, c'est-à-dire de la concentration de la solution en contact avec le sel de NCM. La résistance thermique superficielle varie dans ce cas $\sim T^{-3}$ comme prévu par les théories.

La mesure de la constante de temps de mise en équilibre thermique du NCM et de solutions diluées d' ^4He dans 1^3He , contenus dans une même cellule a été réalisée⁽²⁹⁾. Les résultats obtenus pour quatre solutions (30, 90, 300 et 500 p.p.m. d' ^4He) sont présentés (fig. II-4). Le chauffage "électrique" par effet joule d'une résistance provoque le déséquilibre de température. Considérant que 1^3He et le NCM sont des réservoirs thermiques dans lesquels les temps de relaxation interne sont très courts, ils échangent de la chaleur à travers une résistance R telle que⁽²⁸⁾ :

$$(14) \quad \tau = R \left\{ \frac{C_s}{C_3} \frac{C_3}{C_s} \right\}$$

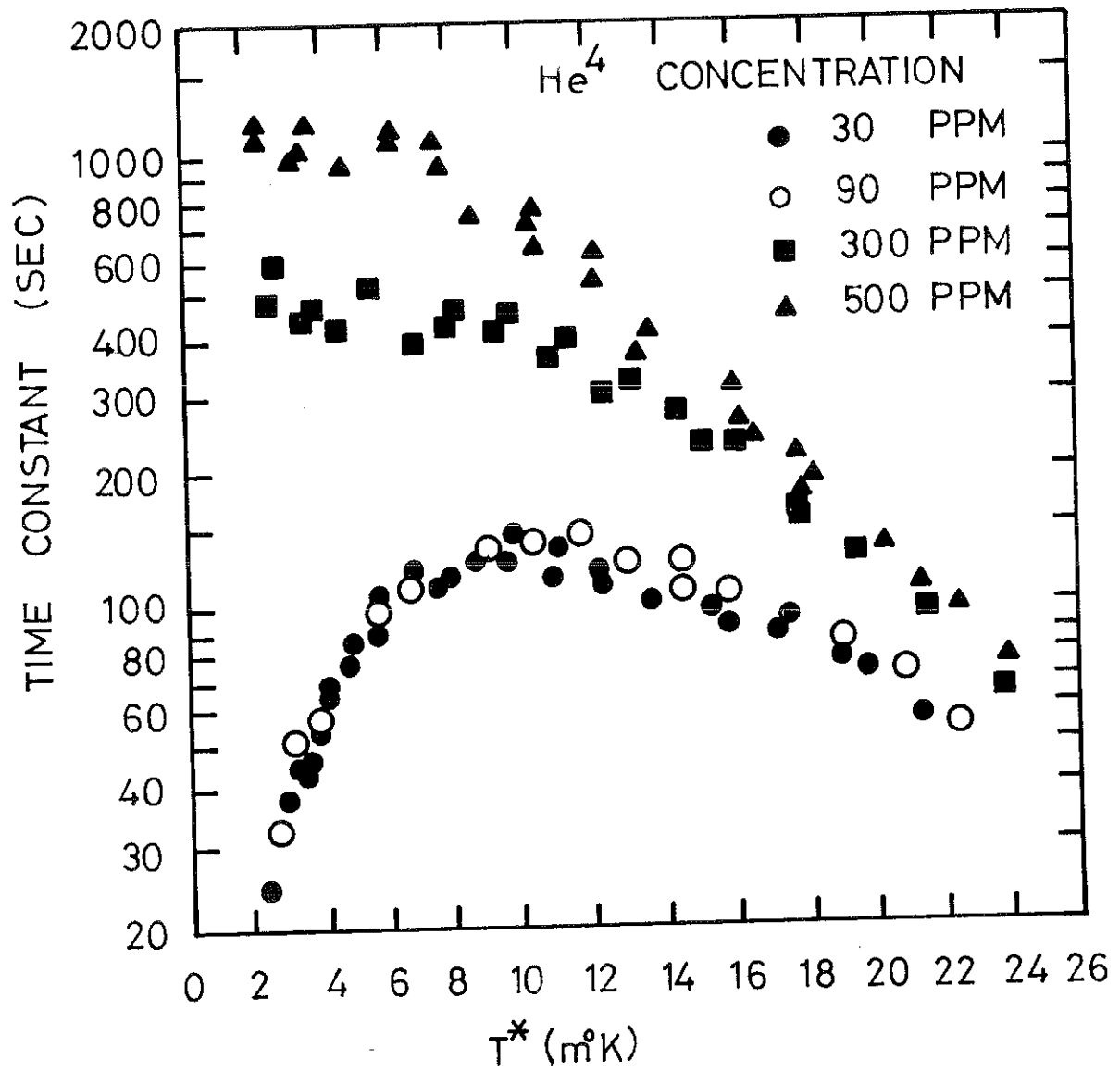


Fig. II-4 - Constante de mise en équilibre thermique²⁹ dans les solutions diluées d'⁴He

où τ est la constante de temps de mise en équilibre, C_s et C_3 sont respectivement les chaleurs spécifiques du sel NCM et de 1^3He .

Il apparaît clairement que pour les plus faibles concentrations d' ^4He (30, 90 ppm) les constantes de temps sont similaires et indiquent une variation linéaire de la résistance thermique superficielle avec T en-dessous de 10mK. Par contre, pour des concentrations d' ^4He plus fortes (300 et 500 ppm) l'augmentation de τ à basse température indique qualitativement que la résistance de Kapitza ($R \sim T^{-3}$) limite le transfert d'énergie. Au vu des résultats⁽¹⁾ montrant une adsorption préférentielle de ^4He aux surfaces de contact, il est intéressant d'évaluer le taux de couverture du NCM en ^4He . Black et ses collaborateurs⁽²⁹⁾ ont calculé que si tout ^4He présent dans la solution recouvrait le sel, cela représenterait moins d'une couche monoatomique, lorsque la concentration d' ^4He est inférieure ou égale à 90ppm. Par contre, lorsque la concentration d' ^4He est ≥ 300 ppm, une couche monoatomique au moins peut recouvrir le sel.

Il a été établi qu'il existait un mécanisme de transfert de chaleur extrêmement favorable entre 1^3He pur et le sel de NCM, probablement dû au couplage entre les spins d' ^3He et de NCM⁽³²⁾. Celui-ci devient donc inefficace lorsqu'on interpose une couche monoatomique d' ^4He dépourvue de spin. Ce résultat apporte une preuve supplémentaire de l'existence et de l'influence du film d' ^4He aux surfaces de contact. Il interdit malheureusement tout espoir d'utiliser ce processus favorable de couplage par spins pour refroidir un échantillon magnétique dans la chambre de mélange d'un réfrigérateur à dilution.

2-4/ Détection de la transition superfluide par mesure de la résistance thermique dans les mélanges d'hélium liquide

a/ Introduction

L'influence des surfaces de contact sur les solutions diluées d' ^4He est qualitativement bien comprise. Les expériences de détection du film superfluide⁽¹⁾ et les mesures de résistance thermique⁽²⁹⁾ indiquent une forte inhomogénéité de concentration allant jusqu'à la séparation de phase superficielle. Il n'avait pas été possible d'observer l'existence du film superfluide dans des solutions contenant plus de 10% d' ^4He et à des températures supérieures à 0,6K. En effet, la présence de la vapeur en équilibre avec le liquide devient gênante à haute température lorsque la pression n'est plus négligeable, et elle masque les effets dus à la formation du film⁽⁶⁾. C'est pourquoi nous avons envisagé d'étudier la résistance thermique superficielle⁽¹⁸⁾. Il est probable qu'une forte variation de la concentration des couches superficielles fera passer R_K (résistance de Kapitza) d'une valeur voisine de celle de l' ^3He à une valeur proche de celle de l' ^4He . Ce qui fait prévoir des variations relatives de R_K allant jusqu'à 100%. Ce type de mesure doit également permettre de déterminer l'influence des surfaces de contact sur la transition superfluide dans ces mélanges. Là encore la superfluidité du mélange peut être précédée d'une transition superfluide dans les couches superficielles où la concentration d' ^4He est plus forte. C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude de la résistance thermique pour trois solutions de concentration molaire d' ^4He ($X_4 = 0,21 ; 0,30 ; 0,45$), ce qui représente dans le diagramme de séparation de phase une zone d'intérêt voisine du sommet de la courbe.

b/ Techniques expérimentales

Le porte-échantillon est formé de deux cylindres en cuivre (fig.II-5), séparés par un joint verre-platine. Deux résistances de germanium⁽³³⁾ sont utilisées comme thermomètres (R_1, R_2), mesurant respectivement les températures des blocs de cuivre (1) et (2). Sur le cylindre inférieur est enroulée et collée à l'araldite une résistance de manganin (H) qui sert à chauffer le bloc de cuivre (2). Ce porte-échantillon est monté dans un cryostat à ^3He permettant d'atteindre une température minimale de 0,5K⁽³⁴⁾. Le bain d' ^4He (4 litres) reste à sa température d'ébullition 4,2K. Par l'intermédiaire d'une microvanne

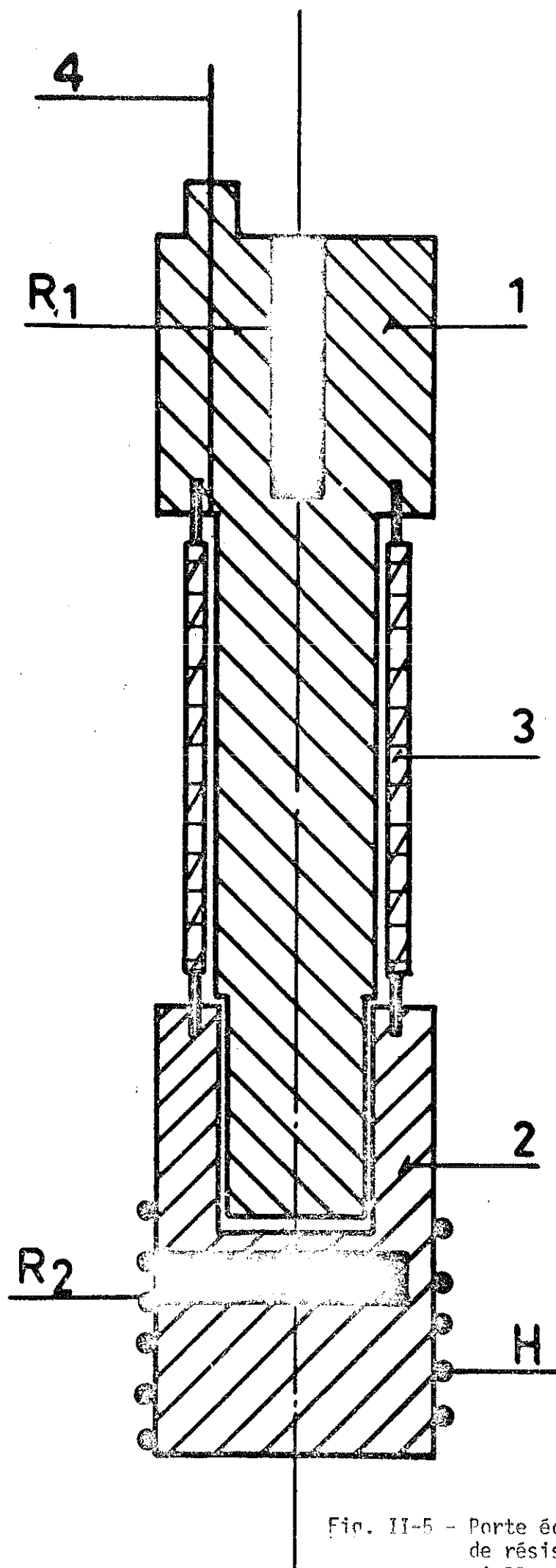


Fig. II-5 - Porte échantillon pour mesure de résistance thermique superficielle

1^4He liquide est transféré du bain dans un réservoir ($\sim$ dizaines cm^3) à l'intérieur du calorimètre. En abaissant la pression au-dessus du liquide dans ce réservoir, on atteint une température $T \approx 1,3\text{K}$. Puis en pompant sur 1^3He liquide contenu dans un second réservoir ($\approx 1\text{cm}^3$) à l'intérieur du calorimètre on réduit la température à $T \approx 0,5\text{K}$.

Le bloc supérieur (1) du porte-échantillon est en contact thermique avec ce réservoir d' 1^3He . Le capillaire de remplissage (D.I.O,8mm) relie le porte échantillon aux circuits à température ambiante. Au cours de chaque expérience entre 60% et 80% du volume disponible ($1,2\text{ cm}^3$) est rempli par le mélange liquide à étudier. La séparation verticale des deux blocs de cuivre (fig.II-5) est 2,5mm. La différence moyenne des rayons des cylindres de cuivre est d'environ 0,3mm. Pour toutes les mesures effectuées sur les mélanges, le cuivre utilisé était de faible pureté (99,5%) et aucun traitement spécial des surfaces n'était effectué. Dans le cas des mesures comparatives qui nous intéressent une attention particulière sur la qualité des surfaces n'est pas nécessaire. Toutefois, lors d'une mesure de contrôle de la résistance de Kapitza de 1^4He pur, un cuivre de haute pureté⁽³⁵⁾ (99,999%) a été utilisé et les interfaces avec l'hélium ont été électropolies.

La résistance des thermomètres est déterminée avec un pont de mesure⁽³⁶⁾ de type potentiométrique qui permet d'estimer des variations relatives $\approx 10^{-4}$. Ces résistances ont été étalonnées avant et après la série de mesures. Dans la gamme des hautes températures l'étalonnage se fait à partir de la tension de vapeur de 1^4He liquide. Pour les températures inférieures à 1,4K on utilise la susceptibilité magnétique d'un rubis sphérique⁽³⁷⁾ mesuré à l'aide d'un pont de mutuelle inductance. Deux points de contrôle ont été réalisés en mesurant la susceptibilité magnétique d'échantillons de Cadmium et de Zinc et en observant les températures de transition supraconductrice. Celles-ci correspondent aux valeurs connues⁽³⁸⁾ ce qui confirme notre étalonnage. La précision sur la température est estimée à 2% à haute température et 5% en-dessous de 1,4K.

La concentration des mélanges est mesurée à l'aide d'un spectrographe de masse⁽³⁹⁾, l'erreur relative sur la concentration est $\frac{\Delta x}{x} < 2\%$. Nous avons effectué une vérification expérimentale du changement de concentration à basse température lors de la condensation du mélange. Nous avons d'autre part, calculé dans le pire des cas l'enrichissement en ^3He de la phase vapeur. Cette estimation est faite en supposant que le gaz dans les circuits à basse température est uniquement constitué d' ^3He sous pression de vapeur saturante. L'erreur relative totale obtenue devient alors $\frac{\Delta x}{x} \leq 4\%$ pour toutes les solutions à la température de transition.

c/ Résultats

La mesure de la résistivité thermique du liquide se fait en observant la variation de température du cylindre inférieur (2), (fig. II-5), thermomètre R_2 , lorsqu'on injecte une puissance de chauffage connue dans la résistance, H. La température du cylindre supérieur (1), thermomètre R_1 , est maintenue constante grâce à une stabilisation de température sur le réservoir d' ^3He . La valeur de la résistance de chauffage, H, (108 Ω) est déterminée par mesure simultanée de la tension aux bornes et du courant circulant à $T = 4,2$ (K). A cette température, en effet, la contribution de la résistance des fils d'aménées est négligeable, comme dans les conditions expérimentales. Une alimentation stabilisée fournit un courant connu avec une précision meilleure que 10^{-3} . A chaque température, on effectue au moins trois mesures en envoyant des puissances de chauffage variant sur plus d'un ordre de grandeur, et en observant la variation de R_2 résultante. Les variations de température enregistrées représentent au plus 3% de la température absolue, ce qui permet d'effectuer des mesures assez précises sans perturber profondément le système dans les liquides purs. De plus, pour des variations de température aussi faibles, il est possible de linéariser la courbe d'étalonnage $R_2(T)$. A une température T_0 , on a :

$$(15) \quad \Delta T \approx \gamma'(T_0) \Delta R_2$$

où γ' est un coefficient fonction de la température.

On obtient, pour une concentration donnée, une série de courbes, du type de celle présentée fig. II-6, en faisant varier la température.

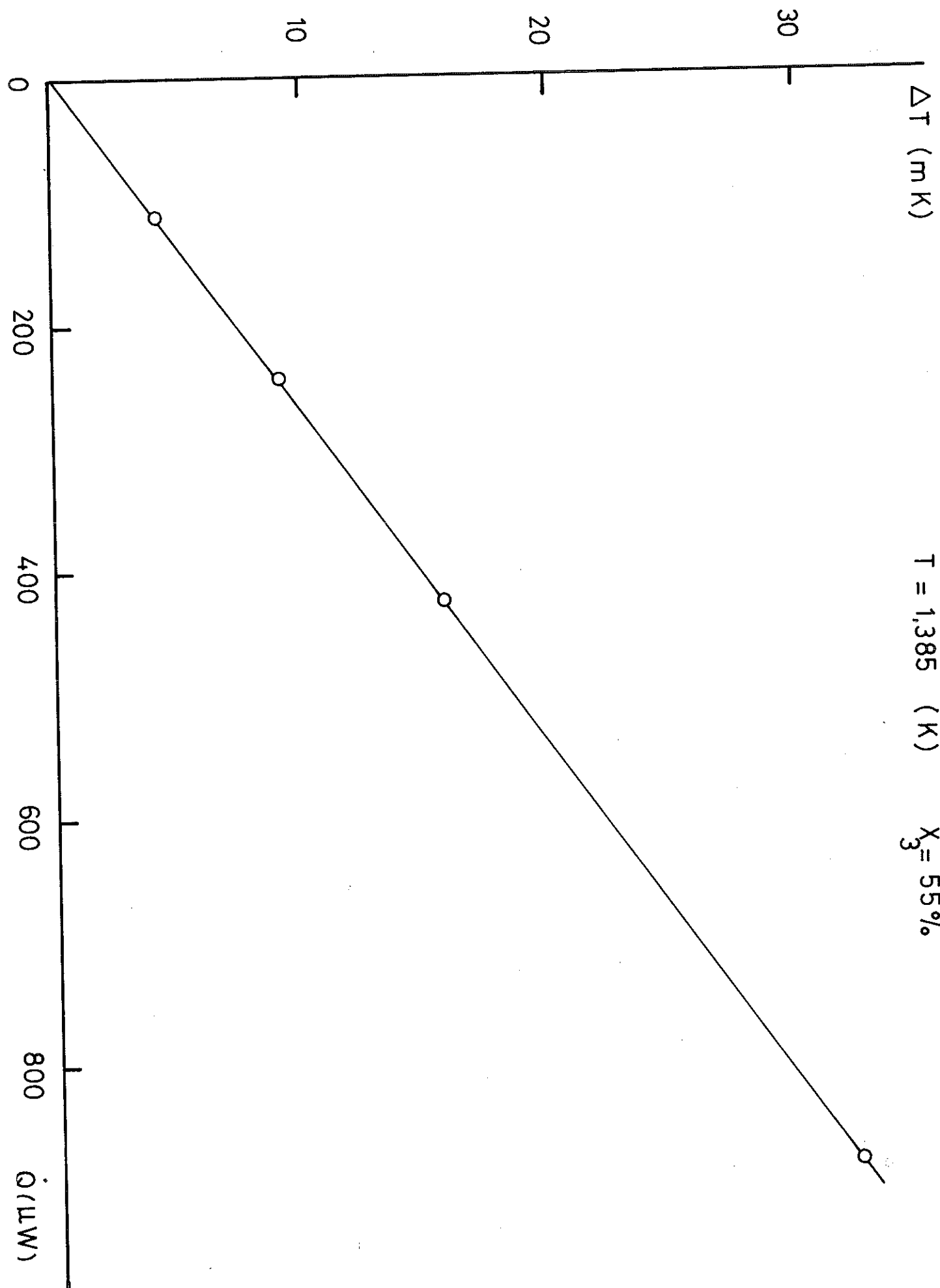


Fig. 11-6 - Détermination de P_T - Variation de température ΔT en fonction de la puissance de chauffage $\dot{Q}$
 $T = 1,385$ (K) $X_3 = 55\%$

La résistance thermique totale est la somme des résistances thermiques superficielles et massiques.

$$(16) \quad R = \frac{\Delta T}{\dot{Q}} \approx \frac{d}{KS} + \frac{2 R_K}{S}$$

ΔT , est l'écart de température entre les deux blocs de cuivre (1) et (2) lorsqu'on injecte la puissance de chauffage ; "d" représente l'espace entre les deux cylindres, K la conductibilité thermique du liquide, S la surface de contact liquide-cylindre de cuivre(2). Le facteur 2 devant R_K (résistance thermique superficielle) vient de ce que le flux de chaleur traverse deux interfaces cuivre-liquide.

Il est utile de définir une résistance thermique totale spécifique par surface :

$$(17) \quad R_T = \frac{1}{2} R.S. = \frac{S}{2} \frac{\Delta T}{\dot{Q}}$$

ou encore avec (16)

$$(18) \quad R_T \approx \frac{d}{2K} + R_K$$

Définissant $\frac{dR_2}{d\dot{Q}}$ comme étant la pente des courbes expérimentales (fig. II-6)

on trouve à partir de (15) et (17)

$$(19) \quad R_T = \frac{S}{2} \cdot \gamma' \cdot \frac{dR_2}{d\dot{Q}}$$

Pour 1^4He pur lorsque la résistance thermique de la masse du liquide est négligeable l'équation (18) devient :

$$(20) \quad R_T \approx R_K$$

Par contre, dans le cas de 1^3He et des mélanges la conductibilité thermique n'est pas très grande et R_T ne fournit pas directement la contribution superficielle.

Les résistances thermiques de 1^4He , de 1^3He (contenant 0,57% d' 1^4He) et de trois mélanges de concentrations molaires d' 1^3He ,

$X_3 = 0,55$; $0,70$ et $0,79$ ont été mesurées entre $0,6K$ et $2,2K$. La représentation de $\frac{dR_2}{dT}$ en fonction de la température est donnée fig. II-7. Pour deux des mélanges ($0,55$ et $0,79$), les valeurs ont été normalisées sur celles de 1^3He au-dessus de $1,4K$. En effet, des changements dans les valeurs absolues de $\frac{dR_2}{dT}$ ont été observés lorsque le porte échantillon est ramené à température ambiante, probablement en raison des modifications de l'état de surface⁽¹³⁾. Par contre, la variation relative de $\frac{dR_2}{dT}$ avec T est reproductible d'une expérience sur l'autre. C'est cette variation qui nous intéresse puisqu'elle permet de détecter une transition dans le mélange. C'est donc sur elle et non pas sur les valeurs absolues que nous avons estimé la précision de nos mesures. L'erreur relative sur $\frac{dR_2}{dT}$ est $\leq 5\%$. Nous présentons fig. II-8 la résistance thermique par surface R_T en fonction de la température T . R_T est obtenu à partir de l'équation (19) en considérant la surface géométrique de contact cuivre-liquide ($S \approx 3,90 \text{ cm}^2$). L'erreur sur S pour une expérience donnée est systématique et n'affecte donc pas la variation relative de R_T . L'imprécision sur la courbe d'étalonnage $R_2(T)$, donc sur α' , s'ajoute à l'erreur relative sur $\frac{dR_2}{dT}$. Finalement, la précision sur R_T varie de 7% au-dessus de $1,4K$ à 10% aux plus basses températures.

Nous avons également effectué une expérience de contrôle en mesurant la résistance de Kapitza entre 1^4He liquide et un cuivre de haute pureté électropoli⁽³⁵⁾. Ces résultats sont comparés, fig. II-9, avec les précédents (cuivre ordinaire et surface non traitée) et avec ceux d'autres expérimentateurs⁽²⁴⁻⁴¹⁻⁴²⁾.

d/ Discussion

Les valeurs de résistance de Kapitza entre 1^4He et le cuivre électropoli, fig. II-9, sont en bon accord avec celles considérées comme les meilleures à l'heure actuelle⁽¹³⁾. Cela nous permet de vérifier qu'aucune erreur systématique ne provient des conditions expérimentales ou de la méthode de mesure. Les résultats obtenus avec le porte-échantillon de cuivre ordinaire montrent une augmentation par un facteur ≈ 3 des valeurs de R_K pour 1^4He (courbe supérieure fig. II-9). Cet écart peut paraître important mais il faut souligner que dans la littérature⁽¹³⁾ les valeurs de R_K varient sur plus d'un ordre de grandeur suivant les expériences.

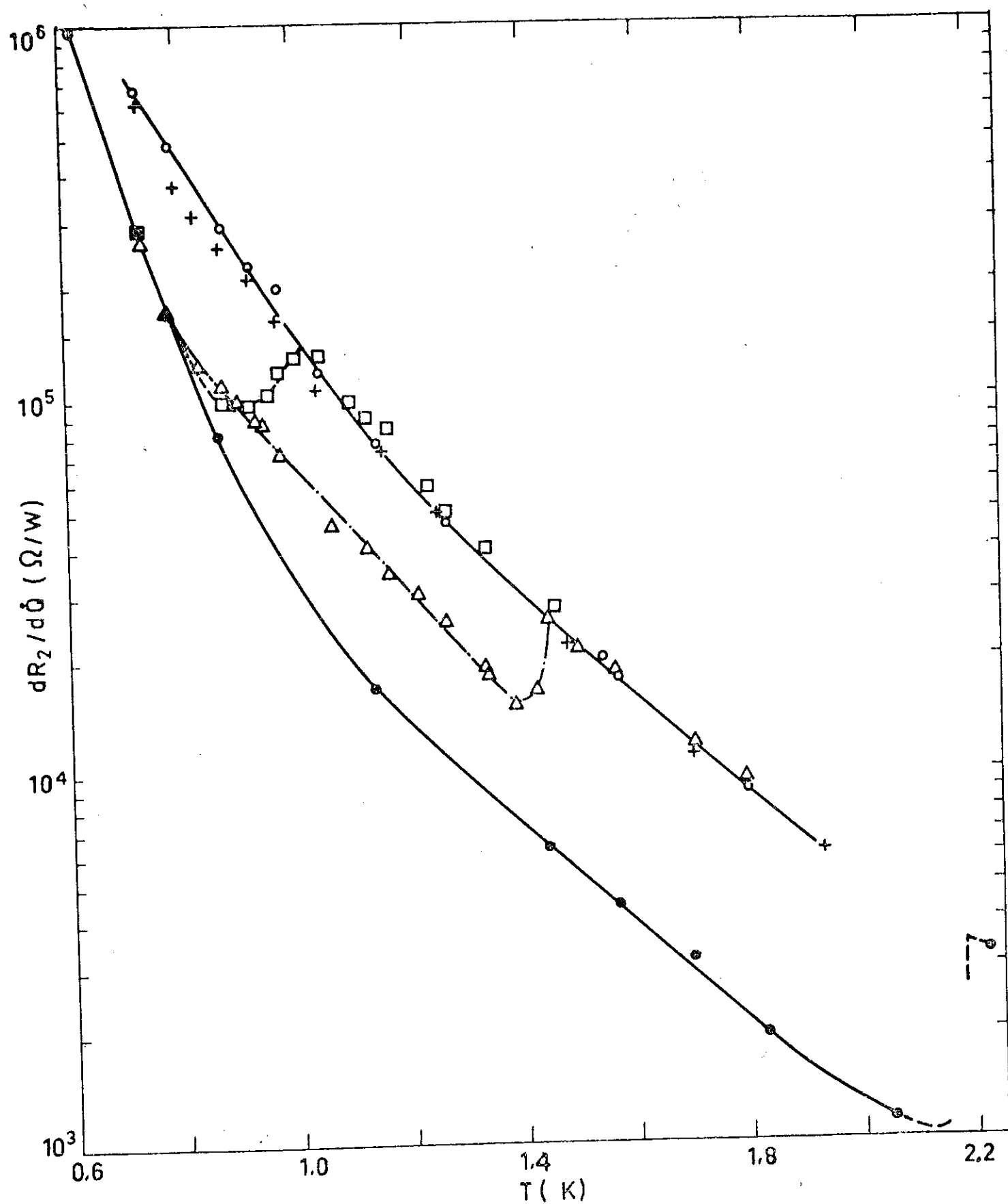


FIG. II-7 - Variation de $\frac{dR_2}{dQ}$ avec la température

$\bullet$ ^4He pur; $\Delta X_4 = 0,45$; $\square X_4 = 0,30$; $+X_4 = 0,21$; $X_4 = 0,57\%$

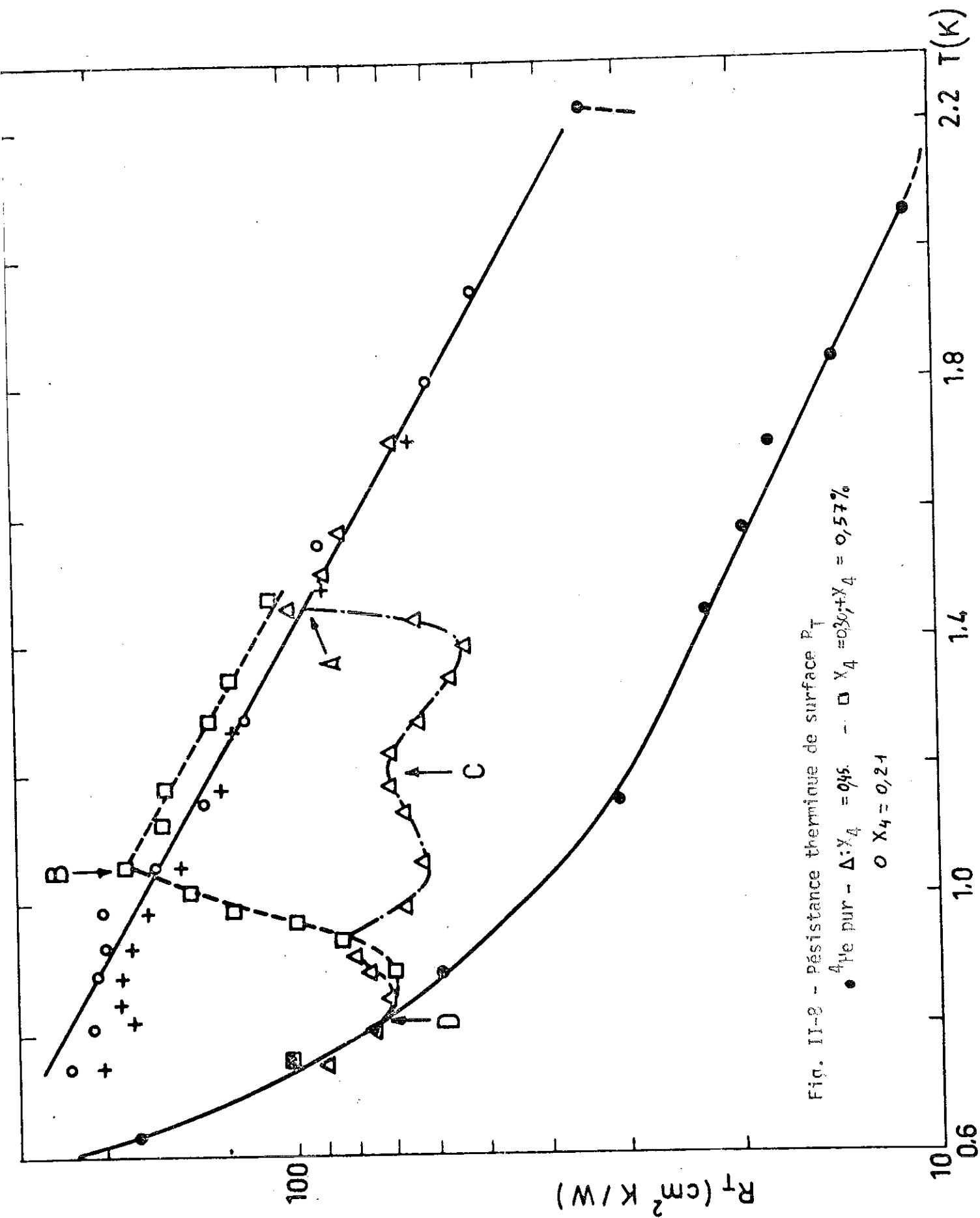


Fig. II-2 - Résistance thermique de surface R_T
 ^4He pur - Δ : $X_4 = 0.45$ - $\square$ $X_4 = 0.30 + X_4 = 0.57\%$
 $\circ$ $X_4 = 0.24$

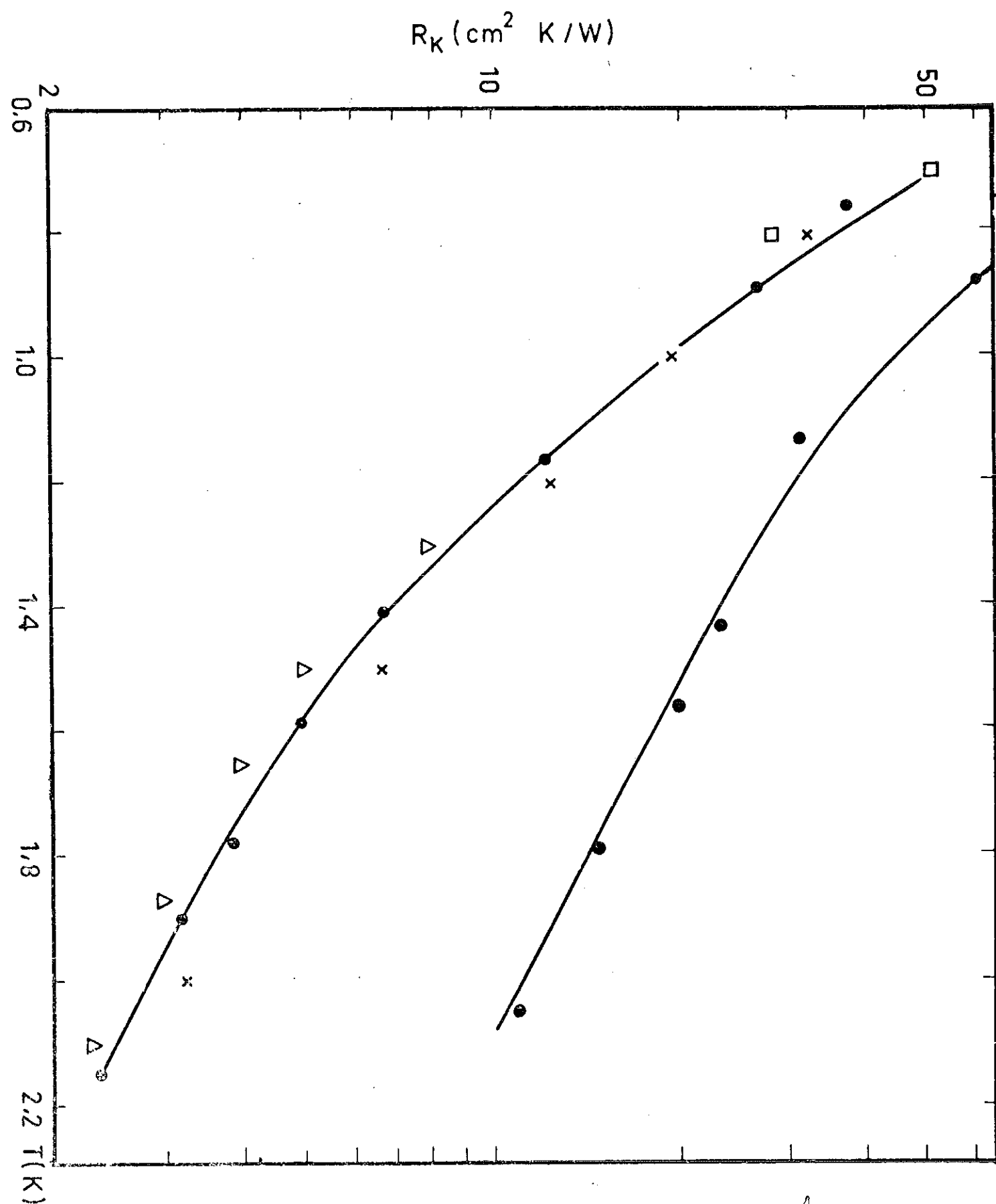


Fig. II-9 - Résistance de Kapitza entre le cuivre et 1^4He
 courbe supérieure ● : nos résultats avec porte échantillon
 Cu ordinaire - courbe inférieure ● - nos résultats avec
 porte échantillon Cu haute pureté électropoli -
 mesures Δ ref 42 x ref 41 □ ref 24

Il n'est cependant pas inutile d'analyser les sources d'erreurs possibles.

- une sous évaluation de la surface S dans l'équation (17) fournirait une valeur de R_K plus faible que la valeur réelle.
- une fuite de chaleur en dehors de l'itinéraire cuivre-liquide-cuivre nous amènerait à surestimer la puissance de chauffage effectivement injectée et donnerait une résistance thermique R_K trop faible.
- par contre, pour des surfaces non traitées, un dépôt d'oxydes par exemple amènera une résistance thermique supplémentaire en série et introduira une résistance de Kapitza oxyde-liquide. Cela peut aussi se traduire par une réduction de la surface effective d'échange. Dans ces deux cas, la résistance thermique obtenue sera supérieure à la vraie résistance de Kapitza s'il n'y a pas adaptation d'impédance. C'est une des hypothèses qui paraît vraisemblable pour expliquer les résultats obtenus avec le porte-échantillon de cuivre ordinaire (fig. II-5). Toutefois notre intérêt se limitant aux mesures comparatives et aux variations de R_T avec la température, l'état de surface du cuivre n'est pas un facteur essentiel.

Pour deux mélanges nous observons des variations brutales de R_T , en-dessous d'une température bien déterminée (fig. II-7 et II-8). Ces phénomènes caractéristiques d'une transition superfluide sont reproductibles et les températures en-dessous desquelles la pente de $R_T(T)$ change de signe sont respectivement $T=1,44(K)$ et $T=1,02(K)$ pour $X_3 = 0,55$ et $X_3 = 0,70$ (points A et B de la figure II-8). Pour le troisième mélange ($X_3 = 0,79$) aucun changement significatif du signe de la pente n'a pu être observé, au-dessus et au voisinage de sa température de séparation de phase ($T_s=0,71K$). Les points C et D de la figure II-8 représentent respectivement la température de transition superfluide pour le mélange $X_3=0,55$ et la température de séparation de phase des deux mélanges ($X_3=0,55$ et $X_3=0,70$) déterminées par ailleurs^(43 à 48).

Le diagramme de séparation de phase des mélanges isotopiques d'hélium⁽⁴³⁾, la ligne de transition superfluide⁽⁴⁴⁾ et la courbe de formation du film⁽¹⁾ sont représentés figure II-10. Sur ce diagramme sont également représentés les points A et B caractéristiques d'une transition superfluide et les résultats d'autres expériences⁽⁴⁹⁻⁵⁰⁾ où un flux de chaleur permanent est utilisé lors de la détection de la transition. Comme l'ont souligné en

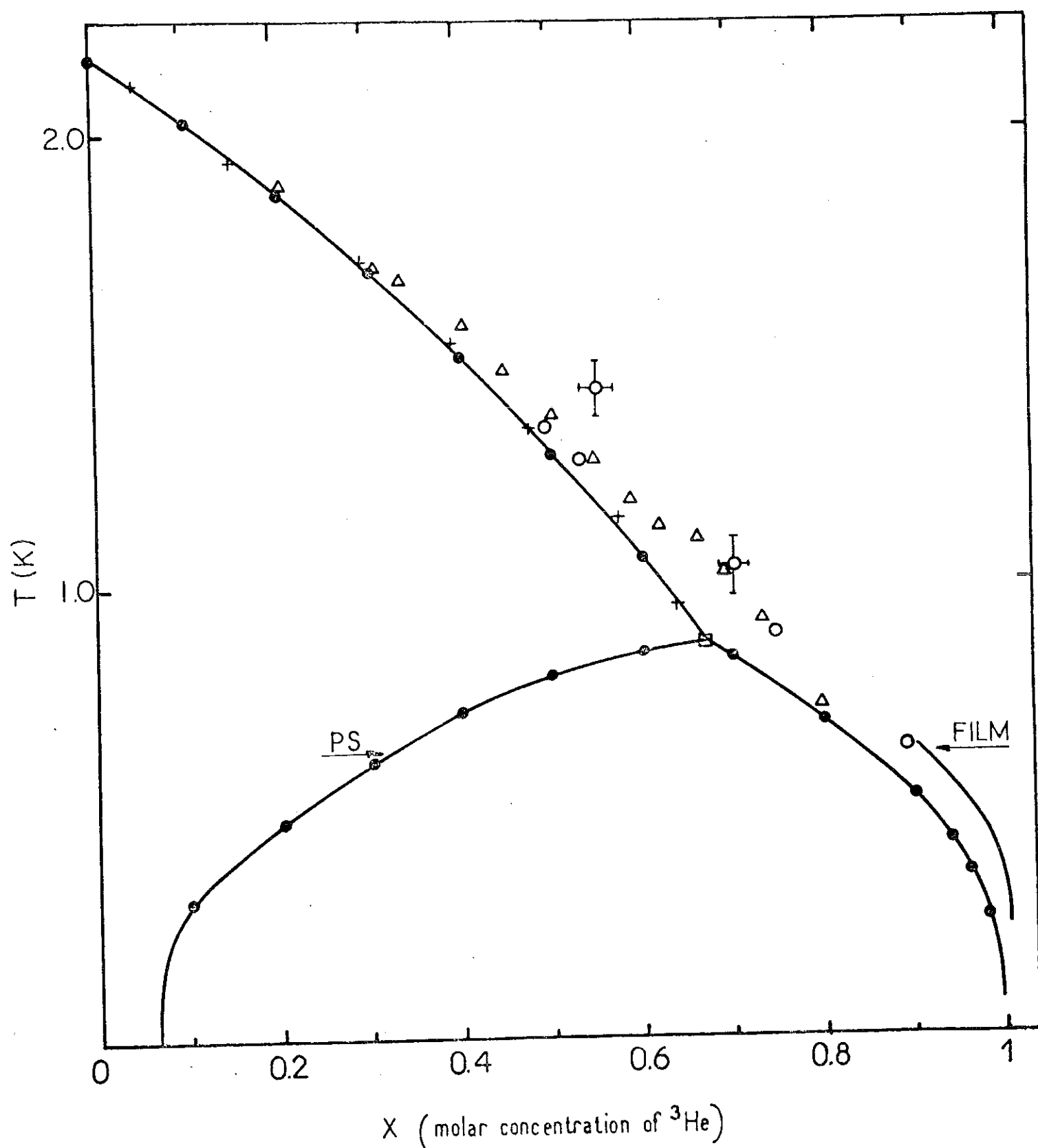


Fig. II-10 - Diagramme de séparation de phase et ligne lambda
 $\bullet$ nos résultats Δ ref 43 $\circ$ ref 50 $\bullet$ ref 44 & 48

premier Robertset Sydoriak⁽⁴⁷⁾ la présence d'un flux de chaleur semble déplacer la transition superfluide. Pour une concentration donnée, la température de transition apparaît plus haute que lorsque la détection se fait par mesure de la vitesse et atténuation du premier son⁽⁴³⁾, de la tension de vapeur⁽⁴⁷⁾ ou même de la chaleur spécifique⁽⁴⁶⁾. Il faut cependant remarquer que la transition superfluide et même la séparation de phase se signalent (points C et D fig. II-8) par des changements significatifs du signe de la pente, et de ce fait peuvent être détectés.

Il n'est donc pas étonnant que G. Ahlers ait observé la transition superfluide dans un mélange contenant 15% d'³He en effectuant des mesures de conductibilité thermique, avec de très faibles flux de chaleur ($Q \approx 6.10^{-7} \text{ W/cm}^2$), au voisinage de la température λ de ce mélange (1,946K). Signalons cependant que la décroissance de conductibilité thermique (K) qu'il observe au-dessus de T_λ peut être suivie au-dessus d'une nouvelle température caractéristique par un changement du signe de la pente de K ⁵².

La température caractéristique observée au-dessus de T_λ provient sans doute de l'existence d'un gradient de concentration dans le liquide qui enrichissant certaines couches en ⁴He y provoque une transition superfluide. Dans un modèle où la "condensation de Bose-Einstein" d'un gaz de bosons est responsable de la transition superfluide, la température de dégénérescence se définit comme⁵³⁻⁵⁴

$$(21) \quad T_{\lambda} = \frac{n_4^{2/3}}{2,612^{2/3}} \frac{h^2}{2\pi m_4 k}$$

où n_4 est la densité de particules ⁴He et m_4 la masse de l'atome ⁴He.

Si la concentration de certaines couches est modifiée, la densité d'⁴He devient n_{4s} et la nouvelle température de transition devient :

$$(22) \quad T_{\lambda s} = T_\lambda \left(\frac{n_{4s}}{n_4} \right)^{2/3}$$

L'existence du gradient de concentration dans le liquide peut avoir trois origines :

- les forces d'attraction de Van der Waals avec les parois⁽¹⁾
- l'effet Soret ou diffusion thermique dans un mélange en présence d'un flux de chaleur⁽⁵⁵⁾

- l'ébullition du liquide au voisinage des parois chaudes provoquant le transfert d' ^3He par "bulles" de vapeur vers les surfaces froides.

L'importance relative de l'un de ces processus dépend bien sûr des conditions expérimentales. Il nous faut écarter l'hypothèse que l'enrichissement en ^4He est dû seulement à la présence des parois. En effet, pour l'un des mélanges ($X_3 = 0,79$) aucune transition n'est observée dans la résistance thermique, même à une température où la séparation superficielle⁽⁶¹⁾ a pu être détectée par une autre technique. Ceci semble indiquer que la séparation superficielle n'a pas d'effet facilement décelable dans nos mesures et il faut chercher l'origine du gradient de concentration ailleurs.

Un flux de chaleur provoque dans un mélange liquide à l'état stationnaire à la fois un gradient de température et un gradient de concentration. Cette diffusion thermique (ou effet Soret) apparaît clairement lorsqu'on utilise les relations d'Onsager liant les flux aux forces⁽⁵⁵⁾.

$$(23) \quad q = L_{11} \text{ grad } \left(\frac{1}{T} \right) - L_{12} \text{ grad } \left(\frac{\mu_4}{T} \right)$$

$$(24) \quad J_4 = L_{12} \text{ grad } \left(\frac{1}{T} \right) - L_{22} \text{ grad } \left(\frac{\mu_4}{T} \right)$$

où L_{ij} sont des coefficients phénoménologiques, q et J_4 sont respectivement le flux de chaleur et de masse d' ^4He . Dans l'état stationnaire, J_4 est nul, les relations (23) et (24) donnent alors :

$$(25) \quad \Delta T = f(T, n_4) \Delta n_4$$

Cet effet a été calculé par Khalatnikov et Zharkov⁽²²⁾ dans le cas de solutions diluées superfluides. Dans ces conditions on obtient⁽²²⁻²⁴⁾

$$(26) \quad \Delta T \approx - \frac{RT}{m_4 \Delta_4} \Delta X_3$$

Δ_4 représente l'entropie par unité de masse de l' ^4He . La distribution de température en fonction de la distance z à la paroi froide est donnée par⁽²²⁾

$$(27) \quad T = T_0 + \frac{\Delta T}{g(T, q)} \left(\frac{e^{\frac{z}{g}} - 1}{e^{\frac{\ell}{g}} - 1} \right)$$

T_0 est la température de la paroi froide, g une fonction du flux de chaleur et de la température, ℓ , la distance entre les parois froides et chaudes. Ces résultats ont pu être vérifiés lors de mesures de conductibilité thermique dans des solutions superfluides très diluées⁽⁵⁶⁾.

G. Ahlers⁽⁵¹⁾ a calculé l'élargissement de la transition $\lambda(\Delta T_\lambda)$ sous l'effet de cette diffusion thermique dans un mélange contenant 15% d' ^3He .

$$(28) \quad \frac{\Delta T_\lambda}{\Delta T} = \frac{\Delta T_\lambda}{\Delta X_3} \frac{\Delta X_3}{\Delta T}$$

A partir des résultats⁽⁵⁷⁾ $T_\lambda(X_3)$ on peut estimer $\frac{\Delta X_3}{\Delta T_\lambda} \approx -0,625$; utilisant également la relation (26) $\frac{\Delta X_3}{\Delta T} \approx -0,2$ on obtient :

$$(29) \quad \frac{\Delta T_\lambda}{\Delta T} \approx 0,32$$

L'estimation expérimentale de G. Ahlers donne :

$$(30) \quad \frac{\Delta T_\lambda}{\Delta T} \approx 0,52$$

Pour des flux de chaleur usuels, faibles, provoquant l'effet Soret, les variations relatives de température sont de l'ordre du % ou inférieures. Dans ces conditions, l'élargissement relatif de la transition reste aussi de l'ordre du %. Il semble donc que cet effet ne soit pas suffisant à lui seul pour expliquer nos résultats. D'autre part, il est intéressant de signaler que des mesures très précises et sensibles de l'effet Soret par détection de la transition devraient indiquer une dépendance linéaire avec le flux de chaleur. En effet, combinant (17) et (30) on obtient :

$$(31) \quad \Delta T_\lambda \approx 0,52 \times 2 \frac{R_T}{S} \dot{Q}$$

- Au voisinage des parois chaudes si le flux de chaleur est suffisant, il peut provoquer une ébullition locale. L' ^3He , dont la tension de vapeur est très supérieure à celle de l' ^4He à température donnée, peut donc être transféré sous forme de "bulles de vapeur" vers les surfaces froides⁽⁴⁷⁾.

Bien entendu, le mécanisme d'ébullition apparaît immédiatement à la surface libre et la quantité de chaleur nécessaire pour transformer un volume v_l de liquide en un volume v_g de gaz est donné par la relation de Clausius-Clapeyron :

$$(32) \quad L = T (v_g - v_l) \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\text{courbe saturation}}$$

Lorsque la source de chaleur est localisée en-dessous de la surface libre, la pression exercée par la colonne de liquide sur les couches voisines du point chaud est :

$$(33) \quad \Delta P = \rho g h$$

avec ρ densité du liquide, g , accélération de la pesanteur et h distance entre la surface libre et les couches du liquide les plus chaudes.

Pour que le processus d'ébullition apparaisse (puisque $\frac{\partial P}{\partial T} > 0$) le gradient de température doit être suffisant pour amener la température des couches chaudes égale à celle de l'équilibre liquide-vapeur. Considérant que les variations sont faibles, on peut écrire :

$$(34) \quad \Delta T_e = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{\text{equ}} \Delta P$$

Ce qui avec (33) donne :

$$(35) \quad \Delta T_e = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{\text{equ}} \rho g h$$

ou encore combinant (32) et (35)⁽⁵⁸⁻⁵⁹⁾

$$(36) \quad \Delta T_e = \rho g h T \frac{(v_g - v_l)}{L}$$

Le flux de chaleur minimum par unité de surface pour provoquer l'ébullition s'obtient à l'aide de (17) et (35)

$$(37) \quad \dot{q}_{eb} = \frac{1}{2 R_T} \rho g h \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{\text{equ}}$$

Nous avons estimé (tableau II-1) le gradient de température susceptible de provoquer l'ébullition et comparé avec le ΔT_{min} . lors de nos mesures, au voisinage de la température caractéristique, ou de T_s pour $X_3 = 0,79$. Les différents paramètres nécessaires pour évaluer ΔT_e (equ.35) ont été obtenus dans la littérature⁽⁴⁴⁻⁶⁰⁾. En raison des conditions expérimentales et de la géométrie du porte-échantillon,

les isothermes ne sont pas des plans parallèles à la surface libre. Aussi il est difficile d'évaluer exactement la hauteur h . Toutefois on peut estimer que les couches chaudes du liquide les plus proches de la surface libre sont à une distance de l'ordre du cm. Nous pouvons donc en déduire que pour deux mélanges ($X_3 = 0,55$, $X_3 = 0,70$), au voisinage de la température caractéristique une ébullition locale existait durant nos mesures de résistance thermique⁽⁶¹⁾. Le transfert d' ^3He crée alors un gradient de concentration et les couches les plus chaudes du liquide peuvent être suffisamment concentrées en ^4He pour être superfluides. Il faudrait pour cela (fig. II-10) que la concentration molaire locale d' ^3He soit inférieure de 10% ($X_3 = 0,55$) ou de 7% ($X_3 = 0,70$) à la concentration molaire moyenne du liquide. Il est difficile d'évaluer le gradient de concentration provoqué par l'ébullition, de plus la vapeur constitue une phase ouverte non isotherme. Une estimation très grossière est possible. Considérant que l'ébullition cesse lorsque les couches les plus chaudes ne sont plus en équilibre avec la vapeur, un gradient de température ΔT changera leur concentration de X_3 à X'_3 avec :

$$(38) \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{X'_3, \text{equ}} = \frac{\rho g h}{\Delta T}$$

Les valeurs numériques⁽⁶⁰⁾ donnent pour la variation de concentration lors de nos mesures l'ordre de grandeur correct permettant la formation de zones superfluides, même pour ΔT_{min} .

Pour le mélange $X_3 = 0,79$, l'ébullition à haute température est vraisemblablement insuffisante pour provoquer une superfluidité locale. Au voisinage de T_s , les gradients de température deviennent trop faibles pour provoquer l'ébullition (tableau II-1).

En conclusion, nos mesures de résistance thermique ont souligné l'importance des phénomènes d'ébullition et gradients de températures dans les mélanges isotopiques d'hélium. Il serait souhaitable qu'une étude systématique de ces processus soit entreprise. Par contre, la mise en évidence d'une séparation superficielle n'a pas été possible dans le mélange contenant 21% d' ^4He . Dans nos mesures, la résistance thermique massique reste l'élément dominant et la variation de concentration des couches superficielles est insuffisante au voisinage du sommet de la courbe de séparation de phase pour permettre de détecter une transition. Cette technique de détection

X_3	ΔT_e (K/cm)	ΔT_{min} (K)	T(K)
0,55	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	1,46
0,55	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	1,42
0,70	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	1,05
0,70	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,98
0,79	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,75

TABLERAU II.1

Ecarts de températures expérimentaux les plus faibles ΔT_{min} comparés avec les écarts ΔT_e susceptibles de provoquer l'ébullition à une distance de 1cm en dessous de la surface libre, pour différentes solutions au voisinage de la température caractéristique.

pour être efficace demande d'augmenter la contribution de la résistance de Kapitza par rapport à la résistance thermique massique et d'accroître la précision des mesures, car la variation de concentration en surface n'est pas brutale mais progressive.

2-5/ Détection du film superfluide

Les difficultés de détection de la séparation superficielle par mesure de la résistance thermique nous ont conduit à utiliser la méthode habituelle (Ch. 2-1). Cependant, de nouvelles mesures doivent couvrir une gamme de concentration plus large et il faut donc diminuer l'importance des effets parasites⁽⁶⁾. Nous avons limité le volume de gaz en utilisant un capillaire inox (0,1-0,3 mm) entre le porte-échantillon et les circuits à température ambiante. La boîte de mélange en cuivre a un volume utile de 0,8cm³. Elle est reliée (fig.II-11) au capillaire inox par un serpentin en cuivre pour éviter tout flux de chaleur parasite directement sur le liquide. La pression au-dessus du liquide est mesurée par une jauge Mediovac alors que la puissance de chauffage, nécessaire pour maintenir un point du capillaire à T ≈ 2K, est enregistrée. Les résultats obtenus, du même type que ceux présentés fig. (II-2), fournissent la température de formation du film. Lorsque la concentration d'⁴He est augmentée la transition devient moins nette. Nous avons cependant pu réaliser des mesures dans une large gamme de concentration $8,8 \cdot 10^{-4} \leq X_4 \leq 0,225$, qui s'étend bien au delà de nos précédents résultats⁽¹⁾. Pour des concentrations d'⁴He supérieure à 22,5%, les variations de pression et de puissance de chauffage ne permettent plus de déceler clairement une transition. Les résultats de température de formation du film en fonction de la concentration molaire d'⁴He sont présentés fig.(II-12-FILM2). Ils peuvent être comparés avec nos précédentes mesures (courbe FILM 1), avec le diagramme de séparation de phase et la ligne lambda⁽¹⁸⁻⁴⁵⁾. Ces nouvelles mesures indiquent à nouveau une différence entre T_F et T_S. Les nouvelles valeurs de T_F sont plus basses que les précédentes pour une concentration donnée. Nous montrerons par la suite que cette différence a probablement pour origine une différence de géométrie ou d'état de surface.

Lors de la formation du film superfluide ou de la séparation de phase, l'égalité des potentiels chimiques d'un atome d'⁴He dans les différentes phases donne¹⁻⁶ pour des solutions très diluées.

$$(39) \quad \ln \left(\frac{T^{3/2}}{X_4} \right) = \ln C_1 + \frac{\epsilon_2}{T}$$

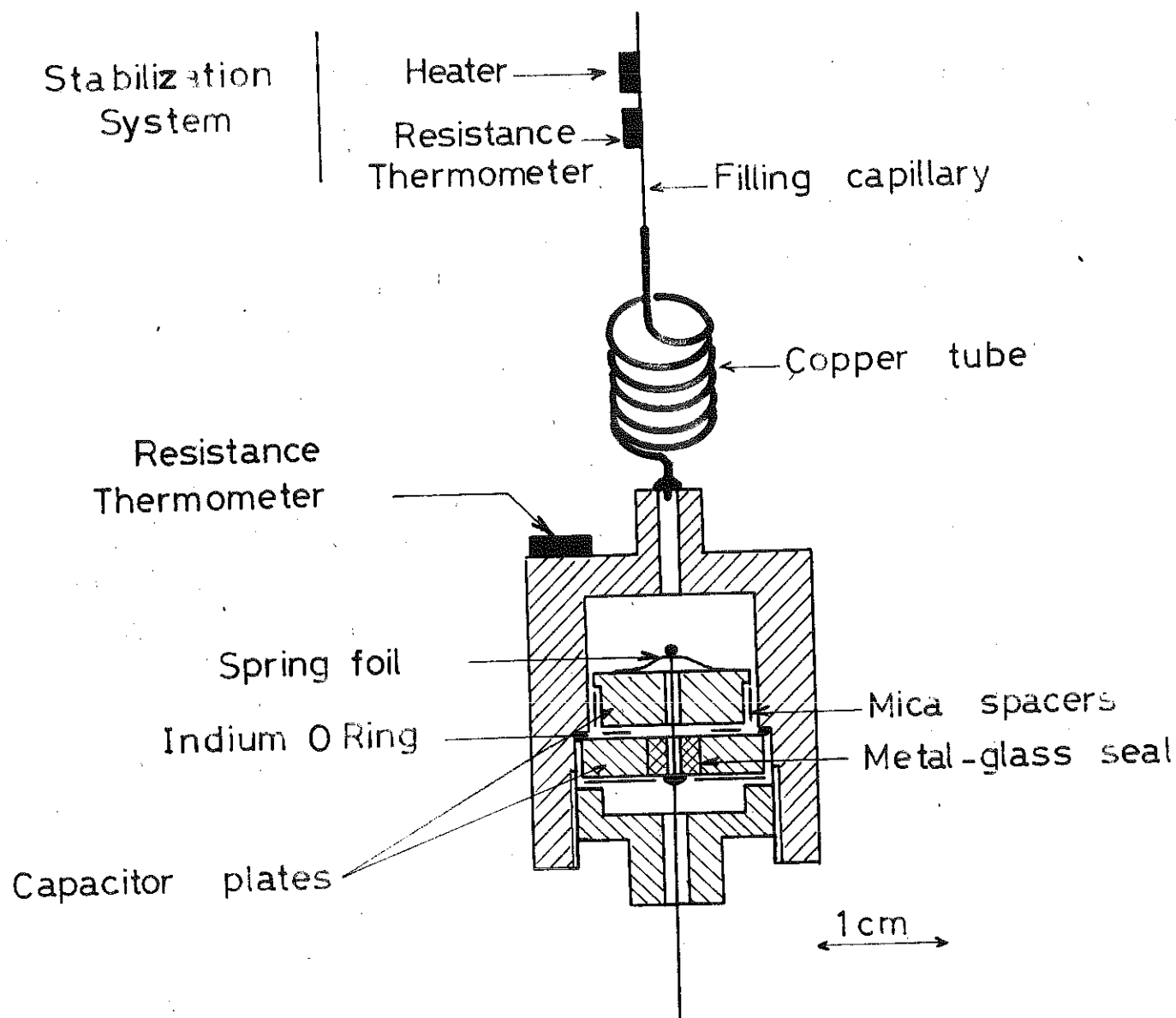


Fig. II-11 - Porte-échantillon pour détection de la formation du film superfluide

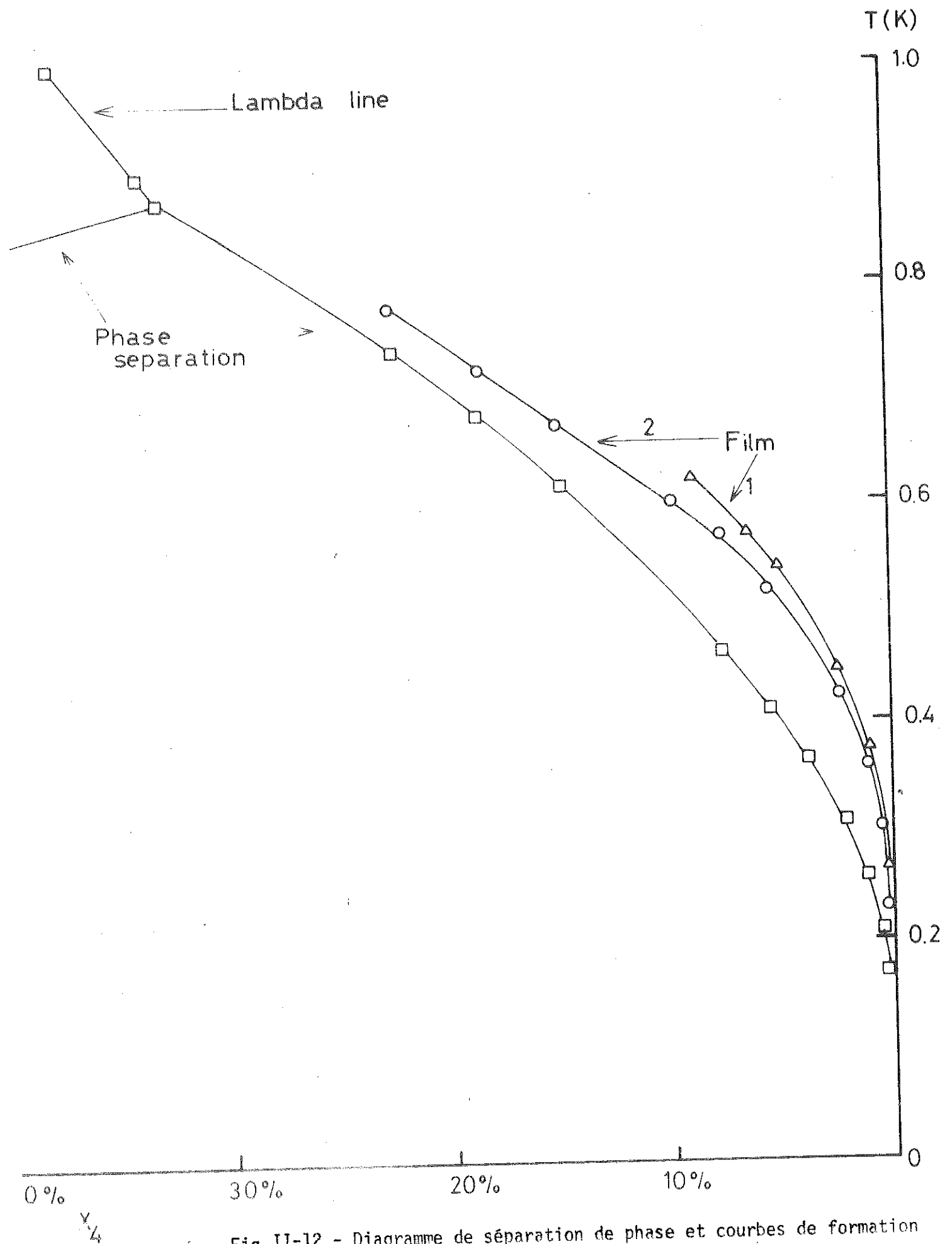


Fig.II-12 - Diagramme de séparation de phase et courbes de formation du film - film 1 nos premières mesures
film 2 résultats obtenus avec le porte-échantillon II-11

Cette relation lie la température de transition à la concentration du mélange initial par l'intermédiaire de deux paramètres C_1 et C_2 . Nos résultats sont présentés (fig. II-13) sous forme de l'équation (39) et comparés avec nos précédentes mesures. Nous en déduisons une loi décrivant le comportement des solutions diluées à basse température

$$(40) \quad X_4 \approx 1,15 T_F^{3/2} e^{-\frac{1,13}{T_F}}$$

au lieu de :

$$(41) \quad X_4 \approx 1,17 T_F^{3/2} e^{-\frac{1,20}{T_F}}$$

obtenu pour nos précédents résultats.

Rappelons que dans la limite $T \rightarrow 0$, les mesures de séparation de phase sous pression de vapeur donnent :

$$(42) \quad X_4 \approx 0,85 T_S^{3/2} e^{-\frac{0,56}{T_S}}$$

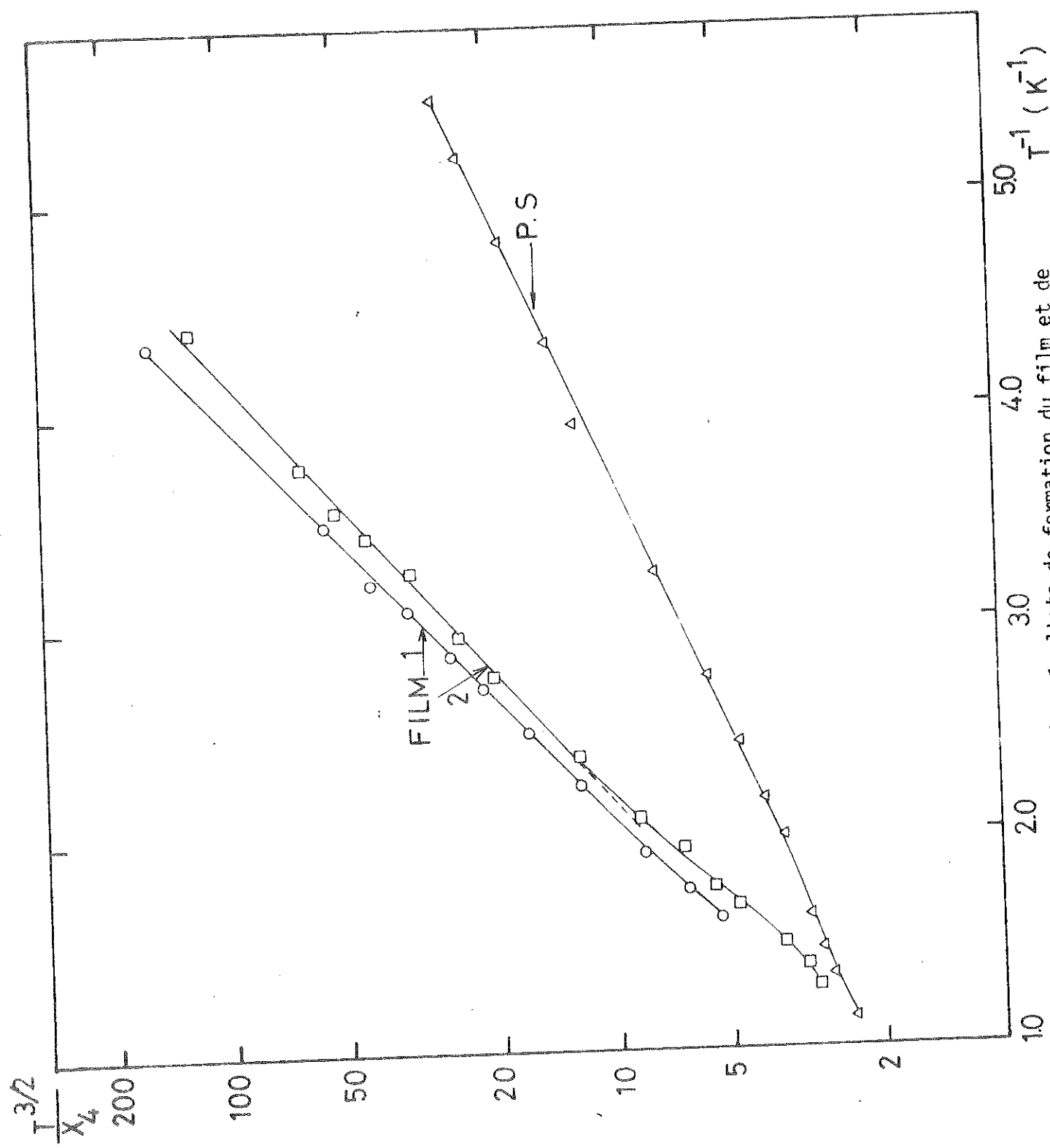


Fig. II-13 - Description des résultats de formation du film et de séparation de phase à partir de l'expression II - 39

2-6/ Discussion - Adsorption différentielle au voisinage des parois

Les résultats expérimentaux indiquent que la formation du film superfluide et la séparation de phase dans la masse peuvent être décrites par des lois similaires. Les forces d'interaction avec les parois sont suffisantes pour expliquer l'existence d'un film superfluide en équilibre avec le mélange à une température T_F . Cependant cette explication, à posteriori, ne donne pas l'origine physique ni la nature de l'enrichissement en ^4He des parois.

Ces forces de Van der Waals sont très voisines pour les deux isotopes⁽⁷⁵⁾. Cependant leur portée est essentiellement limitée aux premières couches adsorbées sur les parois. Elles contribuent en effet à réduire l'énergie d'un atome situé à une distance z des parois $\propto z^{-3}$. Nous proposons donc de diviser le volume du liquide en deux régions. Nous supposons que dans le premier volume, V_s , d'épaisseur d très faible, en contact avec les parois, se manifeste l'influence des forces d'attraction avec les parois. Dans le reste du volume V , elles sont négligées.

Dans une première tentative⁽⁷⁷⁾ pour expliquer l'enrichissement en ^4He du volume V_s , nous considérons les volumes V et V_s comme deux "boîtes" séparées. L'énergie des atomes dans V_s est plus faible que dans le volume V . La réduction d'énergie due aux parois est supposée constante et égale à ϵ_s . Dans ce modèle nous avons établi que l'adsorption différentielle provient essentiellement de la différence de masse entre les isotopes qui fait occuper à l'atome d' ^4He un volume moyen inférieur à celui de l'atome d' ^3He . Pour cela nous cherchons à répartir un nombre donné de particules entre les deux volumes. Le nombre total d'atomes est :

$$(43) \quad N_t = N_{3t} + N_{4t}$$

avec N_{3t} et N_{4t} respectivement le nombre total d'atomes d' ^3He et d' ^4He dans le liquide. Dans le volume V_s , d'épaisseur d , le nombre total de particules est :

$$(44) \quad N_s = N_{3s} + N_{4s}$$

D'autre part, les volumes moyens des atomes d' ^4He , v_4 et d' ^3He , v_3 dans le mélange sont reliés par :

$$(45) \quad v_4 = v_{30} (1+\beta)$$

Nous écrivons alors la fonction de Gibbs G (enthalpie libre) pour ce système constitué de deux volumes séparés⁷⁷. La valeur minimale de G s'obtient pour une certaine répartition des particules entre V et V_s . La condition qui détermine cette répartition, à une température donnée, s'écrit :

$$(46) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N_{4s}} \right)_{V_s, V, N_{3t}, N_{4t}} = 0$$

Pour des solutions diluées, nous utilisons les expressions connues (chapitre I-3) des potentiels chimiques de chaque isotope et l'équation (46) s'écrit finalement :

$$(47) \quad X_{4s} \approx X_4 \left(\frac{m_{4s}^*}{m_4^*} \right)^{3/2} e^{- (\beta \epsilon_s / kT)}$$

Cette relation lie les concentrations molaires X_{4s} et X_4 dans les volumes V_s et V . Remarquons que X_4 représente aussi la concentration initiale si $N_s \ll N_t$ et $N_{4s} \ll N_{4t}$. Les masses effectives sont supposées différentes ce qui permet d'introduire un paramètre $M = \left(\frac{m_{4s}^*}{m_4^*} \right)^{3/2}$ voisin de l'unité. Comme d'autre part $\epsilon_s > 0$ et $\beta < 0$ la concentration au voisinage des parois X_{4s} est supérieure à la concentration dans la masse du liquide. Les résultats de ce modèle sont intéressants puisqu'ils fournissent une explication à l'adsorption préférentielle d' ^4He . C'est la différence de volume entre les isotopes ($\beta \neq 0$) qui en est la cause. Il est énergétiquement plus favorable de mettre le plus grand nombre d'atomes dans V_s , donc d'atomes d' ^4He . Il faut signaler cependant que ce modèle impose la séparation des deux régions du liquide, V_s et V , par une membrane imperméable.

Pour nous affranchir de cette restriction, nous considérons à présent une membrane perméable qui laisse passer les particules entre les deux volumes. Les énergies moyennes d'interaction avec les parois sont supposées égales respectivement à $-\epsilon_{3s}$ et $-\epsilon_{4s}$ pour un atome d' ^3He ou d' ^4He dans V_s . Elles sont par contre nulles pour les deux isotopes dans le volume V . La situation est similaire à celle d'un système de molécules pouvant se répartir entre deux niveaux d'énergie dégénérés. La dégénérescence de chaque niveau est proportionnelle au

volume accessible. En mécanique statistique classique, le rapport du nombre de particules dans chaque niveau est

$$(48) \quad \frac{N_{4s}}{N_{4t} - N_{4s}} = \frac{V_s}{V} e^{-\epsilon_{4s}/kT}$$

$$(49) \quad \frac{N_{3s}}{N_{3t} - N_{3s}} = \frac{V_s}{V} e^{-\epsilon_{3s}/kT}$$

Pour une énergie identique de chaque niveau on retrouve un résultat élémentaire : le rapport du nombre de particules est égal au rapport des volumes. Il est très facile de vérifier que, dans le modèle du gaz de quasiparticules, la relation (48) implique l'égalité des potentiels chimiques des atomes d' ^4He dans V et V_s .

Divisant les relations (48) et (49) nous obtenons finalement dans la limite des solutions diluées

$$(50) \quad X_{4s} = X_4 e^{-(\epsilon_{4s} - \epsilon_{3s})/kT}$$

Dans ce modèle, il est clair que des énergies d'interaction identiques pour les deux isotopes conduisent à des concentrations égales dans V et V_s . Pour deux isotopes situés à une même distance z des parois, l'énergie d'interaction est identique⁷⁵.

$$(51) \quad -\epsilon_{is} = -\frac{a}{z^3} \quad \text{avec } a \text{ constant}$$

Cependant, dans la première couche par exemple, la distance moyenne entre un atome et les parois sera plus courte pour l'atome d' ^4He qui occupe le plus petit volume. D'autre part, l'énergie d'interaction diminue très rapidement avec z , ce qui signifie que ce sont les premières couches qui fourniront la contribution essentielle à l'énergie moyenne. Il est donc très raisonnable d'écrire, comme dans la première couche, que la distance moyenne aux parois est liée au volume moyen de chaque isotope. On a alors :

$$(52) \quad \epsilon_{3s} \approx \epsilon_{4s} \frac{V_{4s}}{V_{3s}}$$

Considérant que les volumes moyens dans V_s sont aussi donnés par (45) nous pouvons réécrire (47) sous la forme :

$$(53) \quad X_{4s} \simeq X_4 e^{-\beta \epsilon_{4s}/kT}$$

Ce résultat est très proche de celui obtenu précédemment (equ. 47). Dans ce modèle cependant nous n'imposons pas une séparation complète entre V_s et V . L'origine de l'adsorption différentielle reste bien sûr la différence de volume entre les isotopes. Pour expliquer nos résultats, nous sommes amenés à introduire un paramètre $M \simeq 1$. Dans (53) $M=1$ en raison sans doute des approximations faites et de la trop grande simplicité du modèle. Avec $\epsilon_{4s} = \epsilon_s$, nous avons :

$$(54) \quad X_{4s} = M X_4 e^{-\beta \epsilon_s/kT}$$

La transition observée, que nous qualifions de séparation de surface, peut s'expliquer à partir de ce changement de concentration. En utilisant la condition de séparation de phase dans la masse (42) nous pouvons relier X_{4s} et T_F :

$$(55) \quad X_{4s} = 0,85 T_F^{3/2} e^{-(0,56/T_F)}$$

Pour retrouver les lois expérimentales (40) et (41), il suffit d'égaliser (54) et (55). Dans la limite de précision de nos mesures, on trouve pour les deux séries d'expérience, un même paramètre M :

$$(56) \quad m_{4s}^* \simeq 0,81 m_4^*$$

$$(57) \quad M = 0,73$$

Par contre, les énergies d'interaction sont suivant les expériences :

$$(58) \quad \beta \epsilon_s \simeq -0,64 \text{ (K relation 41)}$$

$$(59) \quad \beta \epsilon_s \simeq -0,57 \text{ (K relation 40)}$$

cette différence n'est pas surprenante. D'une part l'état de surface de nos deux boîtes en cuivre n'est pas le même, ce qui peut modifier l'énergie d'interaction, $-\epsilon_s$, avec les parois. De plus, la technique de détection de la séparation superficielle demande l'existence d'un film d'épaisseur suffisante le long des parois. L'éloignement du capteur de la surface libre, la différence de géométrie, la surface couverte par le film vont modifier cette épaisseur. Une estimation très grossière de l'épaisseur d du volume V_s est possible à partir de (59) et (58). Utilisant les valeurs des forces d'interaction d'un atome d'hélium avec

les parois de cuivre⁽⁷⁾ et $\beta \approx -0,32$, on obtient $d \approx 250$ à $300 \text{ \AA}$. Cette épaisseur correspond à un ordre de grandeur correct de l'épaisseur du film d'hélium. Il est cependant clair qu'en raison des approximations du modèle, cette épaisseur n'est qu'une estimation et c'est bien sûr ϵ_s qui représente le paramètre essentiel de cette théorie.

En conclusion, ce modèle explique très bien l'augmentation de concentration d' ^4He au voisinage des parois et la séparation de surface observée. Bien entendu, lorsque la température est réduite, l'épaisseur des couches liquides riches en ^4He augmente jusqu'à ce que celles, en contact avec le fond de la boîte, forment la phase dense concentrée en ^4He à la température de séparation de phase. Puisque cette adsorption préférentielle en ^4He provient de la différence de masse des deux isotopes, elle se produira vraisemblablement à plus haute température et pour des solutions plus concentrées en ^4He . Une question très intéressante reste donc posée sur l'effet des parois sur la transition λ dans les mélanges.

L'interprétation de nos résultats par la condition de séparation de phase appliquée à la concentration locale suggère une séparation de phase de surface. Nous ne pouvons cependant pas écarter l'hypothèse d'une simple transition superfluide dans les couches liquides voisines des parois. En effet, si les conditions de séparation de phase et de superfluidité sont identiques dans les mélanges riches en ^3He , nous ignorons si cela reste vrai dans les couches superficielles. Une réponse à cette question pourrait être donnée en observant la concentration des couches d' ^4He près des parois. Dans le cas d'une transition superfluide, il n'y aura pas de variation brutale de concentration à T_F . Pour une séparation de phase près des surfaces de contact nous devrions observer au contraire, une discontinuité de la concentration à T_F .

3 - TENSION SUPERFICIELLE DANS LES SOLUTIONS DILUEES

Nous avons vu que la présence des surfaces de contact ou d'un flux de chaleur modifie la concentration des couches superficielles au voisinage des parois. A la surface libre, de la même manière, la concentration de la couche superficielle peut être différente de la concentration moyenne dans la masse du liquide. L'étude de la tension superficielle permet de déterminer le nombre d'impuretés en surface, donc la concentration superficielle.

Landau et Lifshitz⁽⁵³⁾ calculent la tension superficielle de solutions en exprimant les grandeurs thermodynamiques du système liquide-vapeur comme la somme de deux parties, "volume" et "surface", . Le nombre de particules du solvant dans la partie "surface" étant supposé nul, le nombre d'impuretés adsorbées à la surface N_{si} peut être >0 ou <0 suivant que la concentration d'impuretés en surface est supérieure ou inférieure à la concentration moyenne. On obtient alors :

$$(60) \quad N_{si} = - S \cdot \left(\frac{\partial \alpha'}{\partial x_i} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial x_i}{\partial \mu_i} \right)_{T, P}$$

avec S surface, α' coefficient de tension superficielle, μ_i et x_i potentiel chimique et concentration molaire d'impuretés.

Dans la limite des solutions diluées et de faibles adsorptions à la surface libre on a :

$$(61) \quad \alpha'(x_i) = \alpha'(0) - \frac{N_{si}}{S} kT$$

Il faut remarquer que la relation (60) permet d'établir que N_{si} et $\left(\frac{\partial \alpha'}{\partial x_i} \right)_T$ sont de signes opposés puisque l'on a toujours⁽⁵³⁾

$\left(\frac{\partial x_i}{\partial \mu_i} \right)_{T, P} > 0$. Il y aura donc un accroissement d'impuretés à la surface,

si $\left(\frac{\partial \alpha'}{\partial x_i} \right)_T < 0$

La tension superficielle de l'⁴He pur étant plus grande que celle de l'³He pur, on peut donc s'attendre à une augmentation de la concentration d'³He à la surface libre dans les mélanges.

Andreev⁽⁶²⁾ a cherché à décrire les propriétés des solutions d'hélium à la surface à partir du modèle d'impuretés isotopiques. L'hamiltonien d'une impureté dans la solution s'écrit :

$$(62) \quad H = \epsilon + \frac{p^2}{2m^*} + U(z)$$

$U(z)$ est lié aux forces d'origine électromagnétique (Van der Waals)⁽⁶⁵⁾ et par conséquent, dépend de la distance z à la surface libre. L'équation de la fonction d'onde pour l'impureté d'énergie E s'écrit :

$$(63) \quad \nabla^2 \psi + 2m^* \hbar^2 (E - \epsilon - U(z)) \psi = 0$$

A des distances $z \gg a$ ("a" distance interatomique) Andreev néglige $U(z)$ et propose une solution pour la fonction d'onde.

$$(64) \quad \psi = \sin(q.z) e^{iK_x x + iK_y y}$$

La densité du nombre d'impuretés est calculée en moyennant sur toutes les valeurs de q possibles et l'on trouve :

$$(65) \quad n_i(z) = n_i(\infty) \left[1 - \exp\left(\frac{-2m^* kT \cdot z^2}{\hbar^2}\right) \right]$$

$n_i(\infty)$ représentant la densité de particules loin de la surface libre. Le nombre d'excès d'impuretés à la surface libre est alors :

$$(66) \quad N_{si} = -n_i(\infty) \sqrt{\frac{\pi}{8m^* kT}} \cdot S \hbar$$

Il faut souligner que ce résultat indique une diminution de la concentration d'impuretés en surface quel que soit le mélange (dilué en ^3He , $i = 3$; ou en ^4He , $i = 4$). Ce résultat en contradiction avec des résultats expérimentaux⁽⁶³⁻⁶⁴⁾ et les conclusions générales obtenues à partir des calculs de Landau et Lifshitz⁽⁵³⁾ ont conduit Andreev à postuler l'existence de niveaux d'énergie à la surface libre dans les solutions diluées d' ^3He dans l' ^4He . L'énergie de l'impureté en surface s'écrit :

$$(67) \quad E = \epsilon - \epsilon_0 + \frac{K^2}{2m_s}$$

avec $\epsilon_0 > 0$, K moment à deux dimensions et m_s masse effective de l'impureté en surface.

La mécanique statistique permet de calculer le potentiel chimique d'une telle impureté.

$$(68) \mu_s = \epsilon - \epsilon_0 - kT \ln \left(\frac{m_s kT}{\pi \hbar^2 N''_{si}} \cdot \frac{g}{2} \right)$$

g est le facteur de dégénérescence et N''_{si} représente le nombre d'impuretés à la surface libre.

Ecrivant que l'équilibre thermodynamique impose l'égalité des potentiels chimiques à la surface et dans la masse du liquide, on obtient :

$$(69) N''_{si} = N_{si}(\infty) \left(\frac{m_s}{m^*} \right)^{1/2} \exp \frac{\epsilon_0}{kT}$$

Le nombre total d'excès d'impuretés est, $N_{si} = N'_{si} + N''_{si}$

A toute température $N''_{si} \gg (N'_{si})$ et les niveaux d'énergie contribuent donc à accroître le nombre d'atomes d' ^3He à la surface libre. Combinant (69) et (61), on trouve :

$$(70) \alpha'(x_i) \approx \alpha'(0) - n_i(\infty) \left(\frac{m_s}{m^*} \right)^{1/2} \exp \epsilon_0/kT$$

La tension de surface de ^4He pur a été calculée et mesurée (66-64), elle s'écrit :

$$(71) \alpha'_4 = \alpha'_4(0) = A_1 - \frac{A_2 T^{7/3}}{A_1} \text{ où } A_1 \text{ et } A_2 \text{ sont des constantes.}$$

Remplaçant dans (70), on constate qu'il existe une température correspondant à un extremum de α' .

Les mesures de tension superficielle⁽⁶³⁻⁶⁷⁾ ont confirmé l'existence de ces niveaux d'énergie dans les solutions diluées d' ^3He dans ^4He et en particulier la présence d'un maximum dans les courbes $\alpha'(T, x_3)$.

La nature de ces niveaux d'énergie n'est cependant pas expliquée dans la théorie d'Andreev. C'est pourquoi, Lekner⁽⁶⁸⁾, puis Saam⁽⁶⁹⁾ ont cherché l'origine de ces niveaux d'énergie. Par un calcul variationnel Lekner réduit le problème au mouvement d'une particule dans un potentiel à une dimension. Considérant tout d'abord l'hamiltonien de N particules d'⁴He,

$$(72) \quad H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_4} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j < i}^N V(r_{ij} - r_j)$$

Celui-ci devient, lorsqu'une particule d'³He remplace un atome d'⁴He

$$(73) \quad H = H_0 - \frac{\hbar^2}{8m_3} \cdot \nabla_1^2$$

Les effets des statistiques n'interviennent pas lorsqu'on introduit une particule ³He dans l'⁴He superfluide aussi on cherche une fonction d'onde du type :

$$(74) \quad \Psi = f(z_1) \Psi_0$$

avec Ψ_0 fonction d'onde de l'état fondamental des N atomes d'⁴He. Lekner ramène le problème à la résolution de l'équation de Schrödinger, à une dimension pour un atome d'³He.

$$(75) \quad \nabla^2 \Psi + (\lambda - U(z))\Psi = 0$$

Soulignons que la différence entre (63) et (75) vient du potentiel effectif U(z) qui était assimilé à une constante par Andreev.

Saam⁽⁶⁹⁾ a cherché une forme du potentiel effectif U(z) en écrivant que la densité d'⁴He dépend de la distance z à la surface libre :

$$(76) \quad n_4(z) = \frac{n_4(\infty)}{1 + e^{-\gamma z}}$$

et utilisant les valeurs connues du potentiel effectif dans la masse du liquide ($z \rightarrow +\infty$) et dans la vapeur ($z \rightarrow -\infty$), il obtient finalement un niveau d'énergie en surface $\epsilon_0 = 3,1K$ qui peut être comparé avec les valeurs expérimentales $\epsilon_0 = 2,32K$ ⁽⁶⁷⁾ et $\epsilon_0 = 1,8K$ ⁽⁶³⁾.

L'origine de ce niveau d'énergie à la surface s'explique lorsqu'on considère que le potentiel effectif $U(z)$ contient un terme d'énergie cinétique et un terme dû au potentiel d'interaction. A la surface libre l'énergie cinétique de l'atome d' ^3He est réduite, alors que l'énergie d'interaction augmente. Cependant, la réduction d'énergie cinétique étant plus importante, elle amène un niveau d'énergie plus faible, pour un atome d' ^3He , à la surface libre, que dans la masse du liquide.

Ces résultats qui soulignent l'adsorption d' ^3He à la surface libre se traduisent également par une concentration en ^3He de la vapeur, beaucoup plus riche que celle du liquide, qui a été observée expérimentalement. Mais surtout par un accroissement progressif et continu de ^3He en surface lorsqu'on abaisse la température jusqu'à former une phase d' ^3He à la température de séparation de phase. Cet effet explique clairement qu'on n'ait jamais pu observer de solutions métastables super-saturées en présence d'une interface liquide-vapeur.

L'existence d'un gradient de concentration dans ces mélanges, s'accompagne bien sûr d'une diminution du nombre des atomes d' ^3He des couches superficielles au voisinage des parois.

Pour les solutions diluées en ^4He , la situation apparaît opposée. En effet, la concentration d'impuretés ^4He étant plus faible dans la vapeur, une relation de continuité fait prévoir un "manque" d' ^4He au voisinage de la surface libre. De plus la couche inférieure doit constituer progressivement la phase dense concentrée en ^4He que l'on observe à la séparation de phase. Il est donc très probable qu'il n'existe pas de niveau d'énergie plus faible en surface que dans le liquide pour un atome d' ^4He au sens de la théorie d'Andreev.

Nous avons donc calculé l'adsorption d'impuretés en surface, considérant que les atomes d' ^4He se comportent comme un ensemble de quasi particules, indépendantes d'énergie.

$$(77) \quad E = -E_4 + \frac{p^2}{2m_4^*}$$

Le traitement proposé par Lekner et Saam n'est pas applicable directement à ces mélanges. En effet, le remplacement d'une particule d' ^3He par une particule d' ^4He affecte non seulement l'énergie cinétique, mais modifie aussi l'état fondamental en raison des fortes corrélations statistiques dans le liquide de Fermi. Le modèle d'Andreev par contre fournit directement le nombre d'impuretés absorbées à la surface.

En l'absence de niveaux d'énergie à la surface :

$$(78) \quad \frac{N'_{4s}}{s} = - n_4 (\infty) \sqrt{\frac{\pi}{8m_4^* kT}} \cdot \hbar$$

Les seules mesures suffisamment précises pour tester le modèle sont celles de B.N. Eselson, U.G. Ivanstov et A.D. Shvets⁷⁰ sur un mélange contenant 22,5 % d' ^4He . Il existe également une mesure⁽⁶⁷⁾ à la température de séparation de phase ($T = 0,515$) de la phase supérieure concentrée en ^3He .

Utilisant pour valeur de la masse effective $m_4^* \approx 4,6 m_4$, obtenue lors des mesures¹⁻⁶ de séparation de phase dans les solutions diluées en ^4He , nous avons calculé le coefficient de tension de surface d'après la théorie d'Andreev en l'absence de niveaux d'énergie. Les équations (61) et (69) donnent :

$$(79) \quad \alpha'(22,5\%) = \alpha'_3(T) - n(\infty) \left(\frac{\pi kT}{8 m_4^*} \right)^{1/2} \cdot \hbar$$

La variation de $\alpha'(22,5\%)$ et α'_3 avec la température calculée d'après ce modèle peut être comparée avec les résultats expérimentaux⁽⁷⁰⁾, fig. II-I4 -(courbes 1a et 2a). On constate que l'accord n'est pas excellent et en particulier la variation prévue de α'_3 avec la température est de sens opposé à celle observée expérimentalement. Nous avons donc déterminé N_{s4} à partir d'un modèle idéal. Dans ce modèle la contribution relative à la tension superficielle dépend de la concentration⁽⁷⁸⁾.

$$(80) \quad \alpha'(x_4) = \alpha'_3(1-x_4) + \alpha'_4 x_4 - kT \frac{N''_{s4}}{s}$$

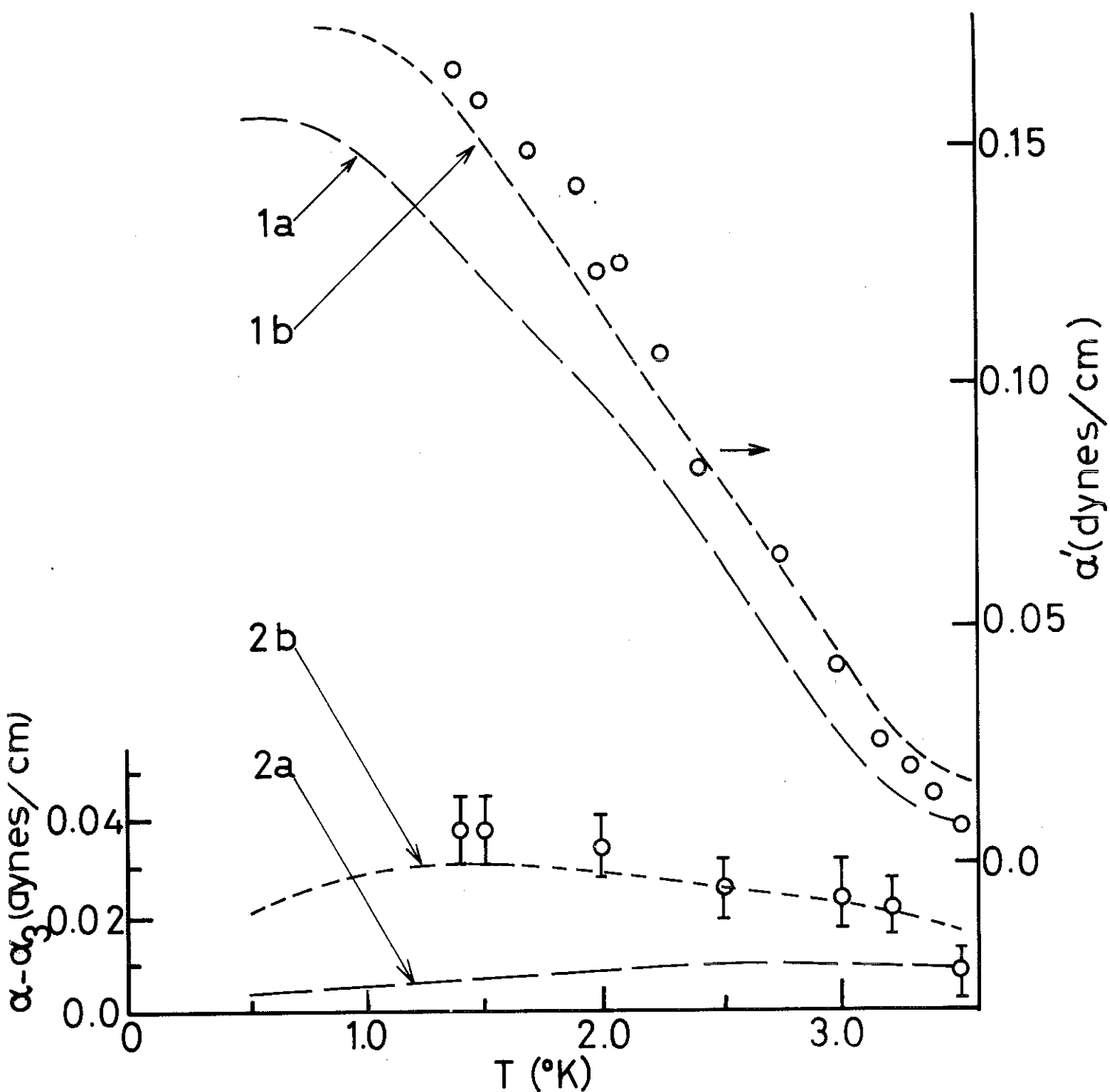


Fig. II-14 - Tension superficielle d'un mélange $X_4 \approx 22,5\%$
 o résultats expérimentaux ref 70. — calculée à partir du
 modèle d'Andreev -- nos calculs à partir du modèle
 phénoménologique.

Bien entendu pour le modèle idéal $N''_{s4}=0$. Remarquons que l'équation (60) qui impose un nombre total d'excès d'impuretés négatif⁽⁵³⁾ donne :

$$(81) \quad (\alpha'_4 - \alpha'_3) x_4 > kT \frac{N''_{s4}}{S}$$

Nous avons cherché à décrire les résultats expérimentaux de tension de surface dans les solutions diluées d' ^4He en introduisant un niveau d'énergie ϵ_0 , pour l'atome d' ^4He au voisinage de la surface, affectant N''_{s4} .

Combinant les équations (69) et (80), il vient :

$$(82) \quad \alpha'(x_4) = \alpha'_3 + (\alpha'_4 - \alpha'_3) x_4 - n_4(\infty) \left(\frac{kT}{m_4^*} \frac{2\pi h^2}{m_4^*} \right)^{1/2} \frac{m_s}{m_4^*} \exp \frac{\epsilon_0}{T}$$

Nous avons représenté fig. II-14 (courbes 1b et 2b) les variations de α' (22,5%) et $\alpha'(22,5\%) - \alpha'_3$ en fonction de la température. L'accord entre la théorie et les résultats expérimentaux est satisfaisant, pour $\epsilon_0 \approx 0.6(\text{K})$ et $\frac{m_s}{m_4^*} \approx 0,51$. Un excellent test à ce modèle est

fourni par une mesure de tension superficielle à 0,515 (K) sur un mélange contenant $\approx 10\%$ d' ^4He (67).

Le calcul à partir de (82) donne $\alpha' (10\%) \approx 0,159$ alors que la valeur expérimentale est 0,160. Il n'existe pas d'autres résultats expérimentaux permettant de vérifier valablement⁽⁷¹⁾ ce modèle. Cependant, il apporte une sensible amélioration à la théorie proposée par Englert, Chwoles et Prigogine⁽⁷³⁾ qui ne permettait pas de décrire correctement les résultats de Eselson et ses collaborateurs⁽⁷⁰⁾. Nous concluons que les couches superficielles à la surface libre sont enrichies en ^3He . La description par un modèle idéal doit être corrigée en raison de l'existence d'états liés de l'atome d' ^4He à la surface libre. Cette explication phénoménologique des résultats de tension de surface dans les mélanges dilués d' ^4He ne peut toutefois pas remplacer une théorie qui reste encore à élaborer.

REFERENCES

- 1 - J.R.G. KEYSTON et J.P. LAHEURTE - Phys. Letters 24 A, 132 (1967).
J.P. LAHEURTE et J.R.G. KEYSTON - Cryogenics 11-485 (1971).
- 2 - A.E. WATSON, J.D. REPPY et R.C. RICHARDSON - Phys. Rev. 188, 384 (1969).
- 3 - J. LANDAU, J.T. TOUGH, N.R. BRUBAKER et D.P. EDWARDS - Phys. Rev. Letters 23, 283 (1969).
- 4 - C. EBNER et D.O. EDWARDS - Physics Report. (2 C 2 1971)
- 5 - K.R. ATKINS - Physics Review, 113, 962 (1959)
- 6 - J.P. LAHEURTE - Thèse Université de Grenoble (1968).
- 7 - H. MARGENAU et W.G. POLLARD - Phys. Rev. 60, 128 (1941).
L.I. SCHIFF - Phys. Rev. 59, 829 (1941).
- 8 - M. REVZEN - Phys. Rev. 185-1, 337 (1969).
- 9 - J. RUDNICK, R.S. KAGIWADA, J.C. FRASER et E. GUYON - Phys. Rev. Letters 20-430 (1968).
- 10 - P. SELIGMANN, D.O. EDWARDS, R.E. SARWINSKI et J.F. TOUGH - Phys. Rev. 181, 415 (1969).
- 11 - J.C. WHEATLEY, R.E. RAPP et R.T. JOHNSON - J. Low Temp. Phys. 4-1, 1 (1970).
- 12 - P.L. KAPITZA - Zh. Eksp. Teor. Fiz. 11,1 (1941).
or Collected Papers of P.L. KAPITZA, D.ter HAAR (Pergamon Press Ltd, Oxford, England, 1967, V-II).
- 13 - G.L. POLLACK - Rev. Mod. Phys. 41-1, 48 (1969).
J.D.N. CHEEKE, Journal de Physique 31-10-C3, 129 (1970).
- 14 - N.S. SNYDER - Cryogenics 10, 89 (1970).
- 15 - J.M. KHALATNIKOV - Zh. Eksper. i Teor Fiz, 22, 687 (1952)
ou Introduction to the theory of Superfluidity (Benjamin New-York 1965).
- 16 - L.J. CHALLIS, K. DRANSFELD et J. WILKS - Proc. Roy. Soc. A260, 31 (1961).

- 17 - F.D. MANCHESTER - Rev. Mod. Phys. 39,383 (1967).
- 18 - J.R.G. KEYSTON et J.P. LAHEURTE - Communication à la
XII ème Conférence, Institut Int. Froid (Madrid 1967)
- 19 - G. BAYM et C. EBNER - Phys. Rev. 164, 235 (1967).
- 20 - A.A. ABRIKOSOV et I.M. KHALATNIKOV - Rept. Prog. Phys.
22, 329 (1959).
- 21 - G. BAYM et C. EBNER - Phys. Rev. 170, 346 (1968).
G.A. BROOKER et J. SYKES - Phys. Rev. Letters 21-279 (1968)
H.H. JENSEN, H. SMITH et J.W. WILKINS - Phys. Letters
27A, 532 (1968).
- 22 - I.M. KHALATNIKOV et V.N. ZHARKOV - J.E.T.P. 32, 1108
(1957) Sov. Phys. J.E.T.P. 5, 905 (1957).
- 23 - J.C. WHEATLEY, O.E. VILKES et W.R. ABEL - Physics
4-1, 1 (1968).
- 24 - A.C. ANDERSON, J.I. CONNOLLY et J.C. WHEATLEY - Phys. Rev.
135A, 910 (1964).
- 25 - W.R. ABEL, R.T. JOHNSON et J.C. WHEATLEY - Phys. Rev.
Letters 18-18, 737 (1967).
- 26 - J.L. BEKAREVICH et I.M. KHALATNIKOV - Zh. Eksp. Teor. Fiz
39, 1699 (1960).
Sov. Phys. J.E.T.P. 12, 1187 (1961).
- 27 - J. GAVORET - Phys. Rev. 137A, 721 (1965).
- 28 - J. WILKS - The properties of Liquid and Solid Helium
Ch 8 Clarendon Press, Oxford (1967).
- 29 - W.C. BLACK, A.C. MOTA, J.C. WHEATLEY, J.H. BISHOP et
P.M. BREWSTER - J. of Low Temp. Phys. 4-4, 391 (1970)
- 30 - W.R. ABEL, A.C. ANDERSON, W.C. BLACK et J.C. WHEATLEY -
Phys. Rev. Letters 16, 273 (1966).
- 31 - A.C. ANDERSON, W.R. ROACH, R.E. SARWINSKI et J.C. WHEATLEY
Phys. Rev. Letters 16, 263 (1966).
- 32 - A.J. LEGGET et M. VUORIO - J. Low Temp. Phys. 3, 359
(1970).
- 33 - Fourniture de Cryocal Inc. Riviera Beach, Floride, U.S.A.
- 34 - H. TAMMINEN - Thèse Université de Toronto (1970) Canada
- 35 - Le cuivre était fourni par Cominco Ltd, Montreal,
Québec, Canada.
- 36 - T.M. DAUPHINEE et E. MOOSER - Rev. Sci. Inst. 26,660
(1955).

- 37 - J.G. DAUNT et K. BRUGGER - Z. Physik Chem. 16,203 (1958).
- 38 - J.F. COCHRON et D.E. MAPOTHER - Phys. Rev. 121, 1688 (1961).
G. SERDEL et P.H. KERSOM - Phys. Rev. 112-4, 1083 (1958).
- 39 - Double Focussing Mass Spectrometer Model M.S. 902 au
Laboratoire du Département de Chimie de l'Université
de Toronto, Ontario, Canada.
- 40 - J.F. KERRISK et W.E. KELLER - Phys. Rev. 177-1, 341 (1969).
- 41 - K. WEY-YEN - Zh. Eksp. Teor. Fiz. 42, 921 (1962)
Sov. Phys. J.E.T.P..15, 635 (1962).
- 42 - L.J. CHALLIS - Proc. Phys. Soc.(London) 80, 759 (1962).
- 43 - D.O. EDWARDS et C. EBNER - Phys. Report 2C-2, 78 (1971).
- 44 - J. WILKS - The properties of liquid and solid helium
Ch 9 Clarandon Press, Oxford (1967).
- 45 - E.H. GRAFF, D.M. LEE et J.D. REPPY - Phys. Rev. Letters
19, 417 (1967).
- 46 - R. De BRUYN OUBOTER, K.W. TACONIS, C. Le PAIR et
J.J.M. BEENAKKER - Physica 26, 853 (1960).
- 47 - T.R. ROBERTS et S.G. SYDORIAK - Phys. Fluids 3, 895
(1960) et Proceedings of the 7th Int. Conf. Low
Temp. Phys.
G.M. GRAHAM et A.C. HOLLIS HALLET - University of
Toronto Press, Toronto (1961) p.637-637.
- 48 - E.M. IFFT, D.O. EDWARDS, R.E. SARWINSKI et M.M. SKERTIC -
Phys. Rev. Letters 19, 831 (1967).
- 49 - K.N.ZINOVEVA et V.P. PESHKOV - Zh. Eksp. Teor. Fiz.
37, 33 (1959).
- 50 - E.C. KERR - Phys. Rev. Letters 12,185 (1964).
- 51 - G. AHLERS - Phys. Rev. Letters 24- 24, 1333 (1970).
- 52 - G. AHLERS - Communication privée - Les mesures n'ont pas
été réalisées au-dessus de $T = 1,99$ K.
L'allure de la courbe $K(T)$ permet d'imaginer un
minimum à $T > T_{\lambda}$.
- 53 - L.V. LANDAU et E.M. LIFSHITZ - Statistical Physics
(Ch 15 Pergamon Press London (1959)

- 54 - K.R. ATKINS - Liquid Helium. (Cambridge U. Press. 1959)
- 55 - De GROOT - Thermodynamics of irreversible process.
North Holland - 1951.
- 56 - T.P. PTUKHA) Zh. Eksp. i Teor. Fiz. 40, 1583 (1961)
Sov. Phys. JETP 13-6, 1112 (1961).
- 57 - K.W. TACONIS et R. De BRUYN OUPOTER - Prog. Low. Temp.
Phys. 4-2 , 52 (1964).
- 58 - R.C. CHAPMAN - J. Low Temp. Phys. 4-5 - 485 (1971)
- 59 - J.E. BROADWELL et H.W. LIEPMANN, Phys. Fluids 12-1533 (1969)
- 60 - S.G. SYDORIAK et T.R. ROBERTS, Phys. Rev. 118-4-901 (1960)
- 61- J.P. LAHEURTE et F.D. MANCHESTER - Cryogenics à paraître
- 62 - A.F. ANDREEV, Zh. EKSPERI, - i. Teor. Fiz, 50 - 1415 (1966)
Sov. Phys. J.E.T.P. 23-939 (1966)
- 63 - K.N. ZINOVEVA et S.T. BOLDAREV - Zh. Eksperi, i. Teor. Fiz
(U.R.S.S.) 56, 1089 (1969)
Sov. Phys. J.E.T.P. - 29, 585 (1969)
- 64 - K.R. ATKINS et Y. NARAHARA - Phys. Rev. 138A 437 (1965)
- 65 - I.E. DZYALOSHINSKII, E.M. LIFSHITZ et L.P. PITAEVSKII,
Sov. Phys. Vspekhi, 4, 153 (1961)
- 66 - K.R. ATKINS, Can. J. Phys. 31, 1165 (1953)
- 67 - H.M. GUO, D. O. EDWARDS, R.E. SARWINSKI et J.T. TOUGH, Phys. Rev.
Lett. 27-19 - 1259 (1971)
- 68 - J. LEKNER, Phil. Mag. 22 - 669 (1970)
- 69 - W.F. SAAM, Phys. Rev. A 4 - 1278 (1971) - Phys. Rev. A5 335 (1972)
- 70 - B.N. ESELSON, V.G. IVANTSOV et A.D. SHVETS , Zh EKSPER,
i. Teor. Fiz. 44 - 483 (1963) - Sov. Phys. J.E.T.P. 17-330(1963)
- 71 - Les extrapolations de α_3 à très basses températures variant suivant
les auteurs⁷² de 0,154 à 0,160. De plus $\alpha - \alpha_3$ est de l'ordre de
l'imprécision des mesures.
- 72 - J. WILKS - The properties of liquid and solid helium. Ch. 14
Clarendon Press Oxford (1967)
- W.E. KELLER - Helium 3 and Helium 4 - Ch 1 Plenum Press New-York
(1969) .
- 73 - A. ENGLERT-CHIVOLET et I. PRIGOGINE Nuovo Cimento 9 - Suppl.1
347 (1958)
- 74 - Voir les résultats du chap. II-2-5.

- 75 - I.E. DZIALOSHINSKII, E.M. LIFSHITZ et L.P. PITAEVSKII -
Zh Eksper. i Teor. Fiz (U.R.S.S.) 37 - 229 (1959) Sov. Phys.
J.E.T.P. 37, 161 (1960)
 - D.M. YOUNG et A.D. CROWELL, Physical adsorption of gases Ch1 et Ch5
London - Butterworths (1962)
- 76 - W.D. Mc CORNICK, D.L. GOOSTEIN, J.G. DASH, Phys. Rev. 168-1-249
(1968)
- 77 - J.P. LAHEURTE - à paraitre - voir aussi chapitres I-3
- 78 - J.P. LAHEURTE et F.D. MANCHESTER - Phys. Letters 31A - 3 -152
(1970).

III - C O N C L U S I O N

Dans la première partie, nous avons étudié l'interaction effective entre quasiparticules, dans la limite statique et des grandes longueurs d'onde, dans des solutions diluées d' ^4He dans l' ^3He liquide au voisinage de $T = 0\text{K}$.

Nous avons tout d'abord rappelé les résultats obtenus dans les solutions diluées en ^3He . Nous avons souligné que l'interaction effective attractive entre quasiparticules d' ^3He de spins opposés, provient de la différence de volume occupé par chaque isotope et de l'hypothèse isotopique. Celle-ci suppose que les champs de force ressentis par les deux isotopes ne dépendent que de la densité moyenne de particules, car on néglige les corrélations statistiques entre atomes d' ^4He ou $^3\text{He}\uparrow$ avec $^3\text{He}\downarrow$.

Dans les mélanges dilués d' ^4He , nous avons ensuite déterminé les amplitudes de diffusion entre quasiparticules. Tenant compte des différentes contributions (collectives et non collectives), nous avons calculé les amplitudes de diffusion vers l'avant dans la limite statique. Nous avons ainsi obtenu :

$$a_{33}^{\uparrow\uparrow} = \frac{1,1}{v(0)}$$

$$a_{33}^{\uparrow\downarrow} = \frac{2,9}{v(0)}$$

$$a_{34} = \frac{1+\beta}{v(0)}$$

$$a_{44} = \left(\frac{\partial \mu_4}{\partial n_4} \right) u_3$$

L'amplitude de diffusion entre quasiparticules d' ^4He n'a pas

pu être évaluée directement. Cependant, dans l'hypothèse d'une séparation totale des solutions diluées d' ^4He à $T = 0\text{K}$, quelle que soit la pression, nous avons pu estimer que a_{44} , donc l'interaction effective entre quasi-particules d' ^4He , était nulle.

Nous avons ensuite utilisé ces résultats en développant une théorie du liquide de Fermi, dans laquelle nous introduisons l'influence des impuretés. Nous obtenons alors une expression pour l'énergie du mélange liquide. La détermination théorique de la chaleur spécifique, à partir de ce modèle, est en accord avec les résultats expérimentaux jusqu'alors difficilement explicables.

Nous avons entrepris des mesures de séparation de phase sous pression, pour vérifier que la séparation est complète à $T=0\text{K}$, et aussi déterminer les différents paramètres du modèle. Les résultats expérimentaux ont établi la validité de la théorie, et font prévoir que la phase légère liquide à $T=0\text{K}$, sera exclusivement constituée d' ^3He , quelle que soit la pression. Les valeurs de l'énergie de liaison d'un atome d' ^4He dans l' ^3He et de sa masse effective sont sous pression de vapeur saturante :

$$- E_{40} \simeq - 6,61 \text{ (K)}$$

$$m_4^* \simeq 3.10^{-23} \text{ g}$$

L'énergie de liaison dans ce modèle augmente avec la pression :

$$\frac{\partial E_{40}}{\partial P} \simeq - 0,3 \text{ (K. atm}^{-1}\text{)}$$

La précision des mesures ne permet pas de connaître la variation de masse effective avec la pression ou la densité de particules. Une borne supérieure de variation peut toutefois être évaluée :

$$\frac{n_3}{m_4^*} \frac{\partial m_4^*}{\partial n_3} \leq 2$$

Une comparaison du comportement des solutions diluées d' ^4He et d' ^3He est alors effectuée. Il est clair que l'hypothèse isotopique n'a plus de sens dans les solutions diluées en ^4He ; le remplacement d'un atome d' ^4He par un atome d' ^3He influence différemment

les atomes d' $^3\text{He}\uparrow$ et d' ^4He . Les corrélations statistiques entre $^3\text{He}\uparrow$ et $^3\text{He}\downarrow$ sont suffisamment fortes pour interdire d'expliquer la variation d'énergie observée, uniquement à travers une modification de l'énergie cinétique.

Nous concluons cette première partie en discutant qualitativement les différentes contributions à l'énergie de liaison d'une impureté dans un liquide quantique. La distance moyenne entre atomes est plus grande dans une solution diluée d' ^4He que dans l' ^4He liquide pur. Par conséquent l'atome d' ^4He en solution a une énergie potentielle plus grande que l'atome d' ^4He dans la phase pure, mais aussi une énergie cinétique plus faible. Au total, c'est l'augmentation d'énergie potentielle qui l'emporte et l'énergie d'un atome d' ^4He en solution est supérieure à celle de l' ^4He dans le liquide pur. Ceci explique bien que la phase diluée en ^4He ne puisse être stable à $T = 0\text{K}$.

Dans la seconde partie nous avons étudié les effets de surface dans les mélanges isotopiques d'hélium. Nous avons découvert l'existence d'une séparation superficielle au voisinage des surfaces de contact, alors que la masse du mélange liquide dilué d' ^4He reste homogène. L'enrichissement des parois en ^4He , que nous avons ainsi mis en évidence par la détection du film superfluide, a par la suite été également observé lors de mesures de résistance thermique superficielle, entre des solutions très diluées d' ^4He et un sel de nitrate de cérium magnésium, à très basse température.

Nous avons tenté d'observer l'adsorption différentielle des isotopes aux parois, par des mesures de résistance thermique superficielle, sur des solutions plus concentrées en ^4He et à plus haute température. Ces mesures n'ont pas permis de détecter l'adsorption différentielle, mais ont montré que ce processus, aux voisinages des transitions, n'était certainement pas brutal. Au cours de ces expériences, il est apparu que l'influence de flux de chaleur provoquant une ébullition locale, pouvait modifier considérablement la concentration. Une étude systématique de la diffusion thermique ou de l'ébullition dans ces mélanges reste encore à faire.

Nous avons alors entrepris de nouvelles mesures de détection du film superfluide dans un domaine étendu de concentrations ($8,810^{-4} \times 0,225$). Nous avons proposé un modèle pour expliquer les résultats. Nous considérons

que c'est la différence de volume occupé par les isotopes dans le mélange, qui tend à accroître le nombre d'atomes d' ^4He près des surfaces de contact. En effet, l'énergie des isotopes est plus faible au voisinage des parois en raison des forces d'attraction de Van der Waals. Dans ces conditions, il est énergétiquement plus favorable pour ce mélange "d'empiler" près des parois le plus grand nombre d'atomes. On comprend alors que les atomes occupant le plus faible volume (^4He) soient adsorbés préférentiellement près des parois. Dans ce modèle, on considère que les isotopes situés près des parois ont une énergie plus faible que dans la masse du liquide ($\Delta E = -\epsilon_{1g}$). En écrivant alors les conditions d'équilibre, on obtient une augmentation de la concentration d' ^4He près des parois, qui explique la séparation superficielle observée avant la séparation dans la masse du liquide. Les résultats expérimentaux fournissent les valeurs des paramètres de la théorie :

$$m_{4s}^* \simeq 0,81 m_4^*$$

$$\beta\epsilon_{4s} \simeq -0,6 \text{ (K)}$$

Le paramètre ϵ_{4s} peut varier d'une expérience à l'autre car il dépend de l'état de surface. De plus, l'épaisseur de la couche adsorbée doit être suffisante, pour que l'on puisse déceler la formation d'un film superfluide.

Nous terminons cette seconde partie en discutant les couches superficielles à la surface libre des mélanges. Les mesures de tension superficielle indiquent une adsorption préférentielle de l' ^3He à la surface libre. Il existe des états liés pour l' ^3He à la surface libre. Dans ces conditions, la nucléation de la phase légère, riche en ^3He , se fait à partir de la surface libre, avec une augmentation de l'épaisseur des couches d' ^3He adsorbées, allant jusqu'à la séparation de phase. Ceci explique que des solutions métastables, diluées d' ^3He , de concentration molaire x_3 6,4%, puissent être observées uniquement en l'absence de surface libre. Par contre dans les solutions diluées d' ^4He la nucléation se fait à partir des couches adsorbées d' ^4He au voisinage des parois. L'accroissement progressif des couches d' ^4He adsorbées se traduit d'abord par la "séparation superficielle" puis par la formation de la phase dense au fond du porte-échantillon. Il paraît dans ces conditions impossible d'observer des solutions métastables diluées d' ^4He .

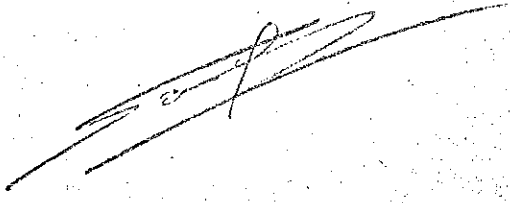
Il serait très intéressant d'entreprendre de nouvelles expériences pour mesurer plus directement l'adsorption aux surfaces. Elles permettraient en particulier de connaître son évolution avec la température, au voisinage des séparations de phase, et de déterminer la nature de la transition observée près des parois.

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le

le Président de la thèse



VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

le Président de l'Université
Scientifique et Médicale

