

50376  
1984  
201

50376  
1984  
201

N° d'ordre 1229

THESE

présentée

à

l'Université des Sciences et Techniques de Lille

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR DE 3eme CYCLE

par

**Benedicte HENNION**

**Ingenieur ISEN**

APPLICATION DES ONDES DE RAYLEIGH A L'ETUDE DE  
LA PHYSISORPTION DE GAZ RARES SUR QUARTZ



soutenue le 29 novembre 1984, devant la commission d'examen :

Président : Mr FOURET  
Rapporteur : Mr POULIQUEN  
Examineurs : Mr DAMIEN  
Mr DEFEBVRE  
Mr DOBRZYNSKI

*En souvenir de ma chère grand'mère,*

*A mes parents  
en toute reconnaissance,*

*A mes frères et soeur,*

*A ma famille,*

*A tous mes amis,*

Cette thèse a été préparée au Laboratoire d'Ultrasons (équipe du L.A. 253 au CNRS) de la Faculté Libre des Sciences de Lille et de l'Institut Supérieur d'Electronique du Nord sous la direction de Monsieur J. POULIQUEN, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui a su guider mon travail efficacement.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur A. DEFEBVRE qui m'a accueilli dans son laboratoire. Ses précieux conseils et son aide efficace ont fortement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur R. FOURET, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du Jury et à Monsieur DAMIEN qui a bien voulu s'intéresser à mon travail.

Je remercie également Mr L. DOBRZYNSKI de l'intérêt qu'il a manifesté tout au long de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à mes collègues et à tous les membres du Laboratoire, en particulier à Mr J.P. NYS pour la remarquable aide technique apportée et à Madame M.T. LEMAN pour ses conseils pour la présentation de ce travail.

Je remercie enfin l'Institut Supérieur d'Electronique du Nord pour son aide à la réalisation de cette thèse.

## SOMMAIRE

	page
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE I : PHYSISORPTION ET CHIMISORPTION .....	4
1. Types d'adsorption .....	4
2. La Physisorption .....	4
2.1. Influence de la pression et de la température sur la vitesse et l'équilibre d'adsorption .....	5
2.2. Chaleur d'adsorption .....	6
3. La Chimisorption .....	6
3.1. Influence de la pression .....	6
3.2. Influence de la température .....	6
3.3. Chaleur d'adsorption .....	7
4. Potentiels d'interaction dans les phénomènes d'adsorption .....	7
5. Types d'isothermes d'adsorption .....	13
6. Les théories classiques de l'adsorption .....	13
6.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir .....	13
6.2. Théorie de Brunauer, Emmet et Teller .....	17
CHAPITRE 2 : APPLICATION DES ONDES DE SURFACE A L'ETUDE DE LA PHYSISORPTION .....	26
1. Propriétés principales des ondes de Rayleigh .....	26
1.1. Milieux isotropes .....	26
1.2. Milieux anisotropes .....	29
1.3. Cas d'un quartz de taille Y .....	30

	page
2. Production des ondes de Rayleigh .....	31
2.1. Emission et réception des ondes .....	31
2.2. Choix des absorbants acoustiques .....	33
2.3. Méthode de bouclage .....	33
2.3.1. Principe .....	33
2.3.2. Condition d'accrochage .....	35
2.3.3. Relation entre $\Delta F$ et $\Delta v$ à température constante .....	37
2.3.4. Influence de la température .....	38
CHAPITRE 3 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL .....	41
1. Systèmes de production et de contrôle du vide ....	41
1.1. Description .....	41
1.2. Mode opératoire de descente en vide .....	41
2. Procédure d'introduction de gaz .....	44
2.1. Pompage préliminaire .....	44
2.2. Introduction du gaz .....	45
3. Cryostat à détente d'hélium à température programmable .....	48
4. Cellule de mesure ; ligne acoustique .....	50
5. Système électronique de régulation de température ..	51
6. Chaîne de mesure .....	55
CHAPITRE 4 : MESURES .....	59
1. Vérification du fonctionnement de la ligne à retard .	59
1.1. Caractérisation acoustique des échos résiduels .	59
1.1.1. Etude en impulsions .....	60
1.1.1.1. Principe .....	60
1.1.1.2. Résultats .....	61

	page
1.1.2. Relevé de la fonction de transfert en boucle ouverte .....	61
1.1.2.1. Relevé à l'aide d'un voltmètre vectoriel .....	61
1.1.2.2. Relevé à l'aide d'un wobulateur .....	65
1.1.3. Qualité des absorbants acoustiques ...	65
1.2. Contrôle thermique et variation de la vitesse en fonction de la température .....	69
2. Mesure de physisorption .....	72
2.1. Méthode expérimentale .....	72
2.2. Relevés d'isothermes $\Delta F = f(p)$ .....	74
2.3. Observation des isothermes .....	75
2.3.1. Physisorption d'Argon .....	75
2.3.2. Physisorption de Krypton .....	77
 CHAPITRE 5 : INTERPRETATION DES MESURES PAR UNE METHODE B.E.T. MODIFIEE .....	 89
1. Application de la théorie B.E.T. à la mesure de physisorption par ondes de Rayleigh .....	89
2. Exploitation des mesures .....	92
2.1. Physisorption d'Argon .....	93
2.2. Physisorption de Krypton .....	107
2.3. Conclusion .....	121
 CHAPITRE 6 : ESSAI D'INTERPRETATION ACOUSTIQUE DES EXPERIENCES ....	 123
 CONCLUSION .....	 128
 ANNEXE I. : CIRCUITS ELECTRONIQUES - CHAINE DE MESURE .....	 131
1. Amplification de bouclage A .....	131
2. Commande automatique de gain et mesure de fréquence ..	132

	page
ANNEXE II. : DETERMINATION DE LA LOI DE LA PRESSION DE VAPEUR SATURANTE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR L'ARGON ET LE KRYPTON .....	136
BIBLIOGRAPHIE .....	139

## INTRODUCTION

Les mécanismes de l'interaction gaz-surface sont étudiés depuis longtemps, du fait de leur importance dans diverses technologies, telles que : la catalyse, la simulation spatiale, la conversion de l'énergie thermoionique, la purification des matériaux. Malgré le grand effort de recherche déjà consacré à ce sujet, la complexité des interactions est telle, que même les plus simples sont souvent mal comprises en détail.

Afin de contribuer à la compréhension de ces interactions, nous avons choisi d'étudier, par dispersion de vitesse des ondes de Rayleigh, les mécanismes de condensation à basse température des gaz rares sur une surface cristalline (quartz).

Plusieurs raisons ont dicté le choix de ces gaz et de cette technologie. D'abord le potentiel interatomique des gaz rares est le plus simple, et le plus étudié de toutes les interactions atome-atome. Ensuite, ces gaz sont aisément disponibles dans un état de grande pureté, ils peuvent enfin être facilement solidifiés à basse température.

L'adsorption des gaz rares, ou physisorption est due aux forces de Van der Waals, analogues à celles responsables de la condensation. Elle est caractérisée par une faible chaleur d'adsorption ( $\ll 5$  Kcal/mole). Généralement cette adsorption a lieu sans énergie d'activation, c'est à dire sans barrière de potentiel à franchir.

Les méthodes diffractives ne peuvent être employées à

l'étude de la physisorption (ou des transitions de phase) par un substrat que s'il existe un ordre à longue distance de l'adsorbat. Cette condition n'est pas nécessaire, par contre, avec les méthodes acoustiques dont la plus connue est celle de la microbalance à quartz résonant utilisant des ondes acoustiques de VOLUME <sup>1,2</sup>. La variation relative de la fréquence de vibration du quartz est alors égale à la variation relative de la masse totale en vibration ( $\frac{\Delta F}{F} = - \frac{\Delta m}{m}$ ) <sup>1</sup>. Pour augmenter la sensibilité afin d'atteindre des fractions de monocouche physisorbée, il faut diminuer l'épaisseur  $e$  du quartz ( $\Delta F$  variant en  $\frac{1}{2}$  pour  $\Delta m$  donné), ce qui accroît à la fois la fréquence <sup>e</sup> (en mode d'épaisseur  $F \times e = \text{constante}$ ) et la fragilité de la microbalance.

L'emploi d'ondes de surface de Rayleigh permet cette montée en fréquence en conservant des quartz épais, l'énergie acoustique restant localisée sur le substrat dans des épaisseurs comparables à la longueur d'onde. Toute chose égale par ailleurs, on conçoit que la sensibilité du procédé augmente avec la fréquence de ces ondes <sup>3</sup>. Ce sont ces arguments de sensibilité qui ont poussé à l'essai de cette nouvelle méthode. Nous l'exploiterons ici en mesurant par les variations de fréquence d'un oscillateur électromécanique à ondes de Rayleigh (de fréquence 20 MHz) les courbes de dispersion de vitesse provoquées par le dépôt des gaz rares sur le trajet de l'onde acoustique <sup>4,5</sup>.

Après avoir rappelé les propriétés principales de la physi et de la chimisorption, ainsi que celles des ondes de Rayleigh, nous décrirons plus complètement ce dispositif de mesures et ses conditions d'emploi dans une physi-

sorption d'Argon et de Krypton.

Une interprétation utilisant la théorie de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T.) <sup>6</sup> sera proposée et permettra d'évaluer la variation de fréquence provoquée par une monocouche de gaz adsorbée.

En utilisant un calcul de Farnell <sup>7</sup>, nous essaierons de préciser les renseignements que cette approche acoustique fournit à l'interprétation des phénomènes de physiosorption.

<p style="text-align: center;"><b>CHAPITRE 1</b></p> <p style="text-align: center;"><b>PHYSISORPTION ET CHIMISORPTION</b></p>
---

## 1 TYPES D'ADSORPTION

L'adsorption est un phénomène qui résulte de la condensation d'atomes ou de molécules à la surface d'un solide appelé adsorbant. On en distingue deux types fondamentaux caractérisés par le type de forces impliquées dans les liaisons d'adsorption<sup>8</sup> :

- L'adsorption physique ou physisorption si les liaisons entre les molécules de l'adsorbat et celles de l'adsorbant sont des liaisons faibles analogues à celles qui réunissent les molécules de l'adsorbat lors d'une condensation. Cette adsorption est encore appelée adsorption de Van der Waals.

- L'adsorption dite chimique ou chimisorption si les liaisons sont de covalence ou d'électrovalence.

Nous rappelons dans ce chapitre les caractéristiques de chacun de ces types d'adsorption en privilégiant l'adsorption des gaz.

## 2. LA PHYSISORPTION

La physisorption des gaz n'est pas un phénomène spécifique à un gaz donné, un adsorbant retenant généralement tous les gaz en quantités variables.

En voici les lois essentielles<sup>9</sup> :

2.1. Influence de la pression et de la température sur la vitesse et l'équilibre d'adsorption

Les échanges se font d'autant plus rapidement que la température est plus élevée, mais l'adsorption physique se produit avec une vitesse très grande même aux températures les plus basses, éventuellement inférieures à la température critique du gaz. Le processus ne nécessite pas d'énergie d'activation. En d'autres termes, les molécules peuvent être dans un état d'énergie pratiquement nulle pour se fixer sur l'adsorbant ; elles y sont retenues aussi rapidement qu'elles l'atteignent. Les processus lents qui suivent l'adsorption rapide sont dus le plus souvent à des réactions chimiques ou à une dissolution du gaz dans la masse du solide<sup>8</sup>.

A l'équilibre le volume  $V$  d'un gaz adsorbé physiquement sur un solide varie

- dans le même sens que la pression  $P$  à température donnée.

- en sens contraire de la température à pression donnée.

La physisorption est le plus souvent réversible car les molécules adsorbées ne subissent aucune dissociation.

## 2.2. Chaleur d'adsorption

L'adsorption est un phénomène exothermique : à toute quantité de gaz adsorbé correspond une certaine quantité de chaleur dégagée. Cette chaleur reste faible (<5000 cal/mole) pour la physisorption.

## 3. LA CHIMISORPTION

Le gaz est ici dissocié en atomes et forme des couches monoatomiques où les atomes sont liés au substrat par des forces de liaison considérables. Ces liaisons peuvent être si fortes qu'elles l'emportent sur la cohésion même du solide<sup>9</sup>. Contrairement à la physisorption, la chimisorption est par nature spécifique : elle dépend de l'affinité particulière entre l'adsorbant et le gaz.

En voici les lois essentielles<sup>9</sup> :

### 3.1. Influence de la pression

La quantité de gaz chimisorbé augmente avec la pression pour atteindre rapidement une saturation.

La chimisorption est pratiquement irréversible avec la pression et on admet que la couche adsorbée est toujours monomoléculaire.

### 3.2. Influence de la température

Il existe deux types de réaction : la chimisorption simple et la chimisorption activée. Pour la première la

vitesse d'adsorption est très grande même à la température de l'air liquide tandis que pour la seconde, la vitesse d'adsorption croît exponentiellement avec la température.

Les isobares présentent des allures différentes suivant le cas.

Cette différence entre les deux processus n'est pas plus essentielle que celle qui existe entre les réactions chimiques ordinaires.

### 3.3. Chaleur d'adsorption

A cause de la dissociation des molécules, de son caractère de réaction de type chimique ordinaire limitée à la surface du solide, la chaleur de chimisorption dépasse 10.000 cal/mole et peut être dix fois supérieure à la chaleur de physisorption. Cette chaleur décroît au cours de l'adsorption et dépend de la température.

## 4. POTENTIELS D'INTERACTION DANS LES PHENOMENES D'ADSORPTION

L'interaction de Van der Waals est la principale interaction attractive dans les cristaux de gaz inerte<sup>10</sup>. On la traduit en termes de potentiel d'interaction.

Soient deux atomes identiques de gaz neutre séparés d'une distance  $R$ , grande par rapport aux rayons atomiques.

Si on imaginait une distribution sphérique de charges

autour du noyau d'un atome les lois de l'électrostatique annuleraient à tout instant le potentiel de ces charges par la charge du noyau. Aucune force ne pourrait alors s'exercer entre atomes et contrairement à l'expérience, les atomes ne pourraient jamais se condenser.

Pour traduire cette possibilité de condensation, il faut supposer une distribution évolutive et non sphérique de charges qui présente un moment dipolaire instantané non nul bien qu'en moyenne, sur un laps de temps suffisant il le soit.

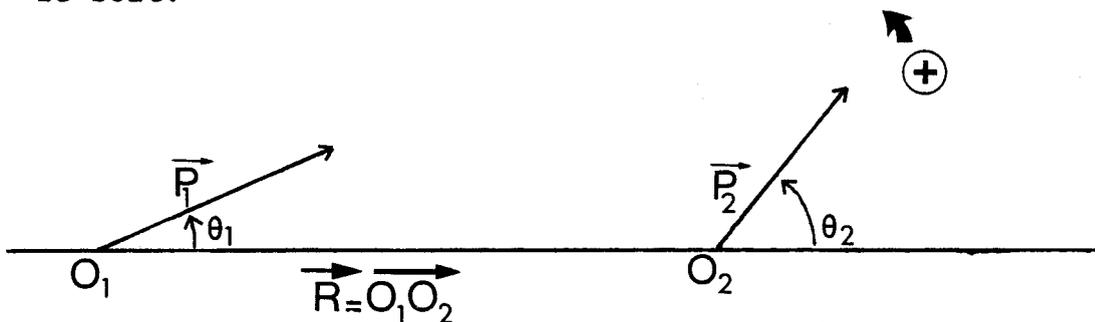


Figure I.1.

Le moment dipolaire  $P_1$  de l'atome 1 produit au centre de l'atome 2,  $\vec{P}_1$  et  $\vec{R}$  étant parallèles, un champ électrique  $E = \frac{2P_1}{4\pi\epsilon_0 R^3}$  qui engendre un moment dipolaire  $P_2 = \alpha E$  ou  $\alpha$  est la polarisabilité électronique, homogène au cube d'une longueur.

D'après un résultat classique de l'électrostatique, l'énergie d'interaction des deux dipôles (fig.I.1) s'écrit en général :

$$U(R) \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{\vec{P}_1 \cdot \vec{P}_2}{R^3} - 3 \frac{(\vec{P}_1 \cdot \vec{R})(\vec{P}_2 \cdot \vec{R})}{R^5} \right\} \quad (1.1)$$

soit

$$U(R) = \frac{P_1 P_2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (\sin \theta_1 \sin \theta_2 - 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2)$$

Les moments dipolaires étant parallèles à  $\vec{R}$  :

$$u(R) \approx - 2 \frac{P_1 P_2}{4\pi\epsilon_0 R^3} = \frac{4 \alpha P_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} = - \frac{C}{R^6} \quad (1.2)$$

Cette attraction dénommée interaction de Van der Waals donne naissance à des forces variant en  $1/R^7$

$$- \frac{\partial U}{\partial R} = - \frac{6C}{R^7}$$

Il faut maintenant tenir compte du recouvrement des distributions électroniques des atomes voisins. Cette contribution est répulsive à cause du principe de Pauli.

Les résultats expérimentaux pour les gaz inertes peuvent être représentés par un potentiel de répulsion empirique de la forme  $\frac{B}{R^{12}}$  (B étant une constante positive).

L'énergie potentielle totale entre deux atomes séparés d'une distance R en prenant en compte ces deux contributions s'écrit donc généralement :

$$U(R) = 4 \epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (1.3)$$

$\epsilon$  et  $\sigma$  étant de nouveaux coefficient définis en po-

sant

$4\epsilon\sigma^6 = C$  et  $4\epsilon\sigma^{12} = B$ ,  $\sigma$  valant 2 à 3 Å pour les gaz rares envisagés.

Ce potentiel dit de Lennard Jones est représenté figure I-2.

Les lois des potentiels agissant sur les particules deviennent plus complexes en présence de surfaces si la chimisorption intervient avec la physisorption<sup>11</sup>.

La figure I.3 représente la forme de l'énergie potentielle d'un atome en fonction de sa distance à la surface.

Une telle forme de potentiel traduit bien le fait :

que la physisorption ne nécessite aucune énergie d'activation tandis que la chimisorption réclame le franchissement de la barrière de potentiel de hauteur  $E_{AC}$ .

Les chaleurs dégagées à la physisorption et à la chimisorption correspondent aux énergies relatives aux potentiels  $E_{DP}$  et  $q = E_{DC} - E_{AC}$ ,  $E_{DP}$  et  $E_{DC}$  étant les énergies qu'il faudra fournir aux atomes pour les activer quand on voudra obtenir la désorption physique ou chimique.

Enfin cette forme de potentiel traduit aussi le fait que l'atome chimisorbé est plus près du noyau que l'atome physisorbé.

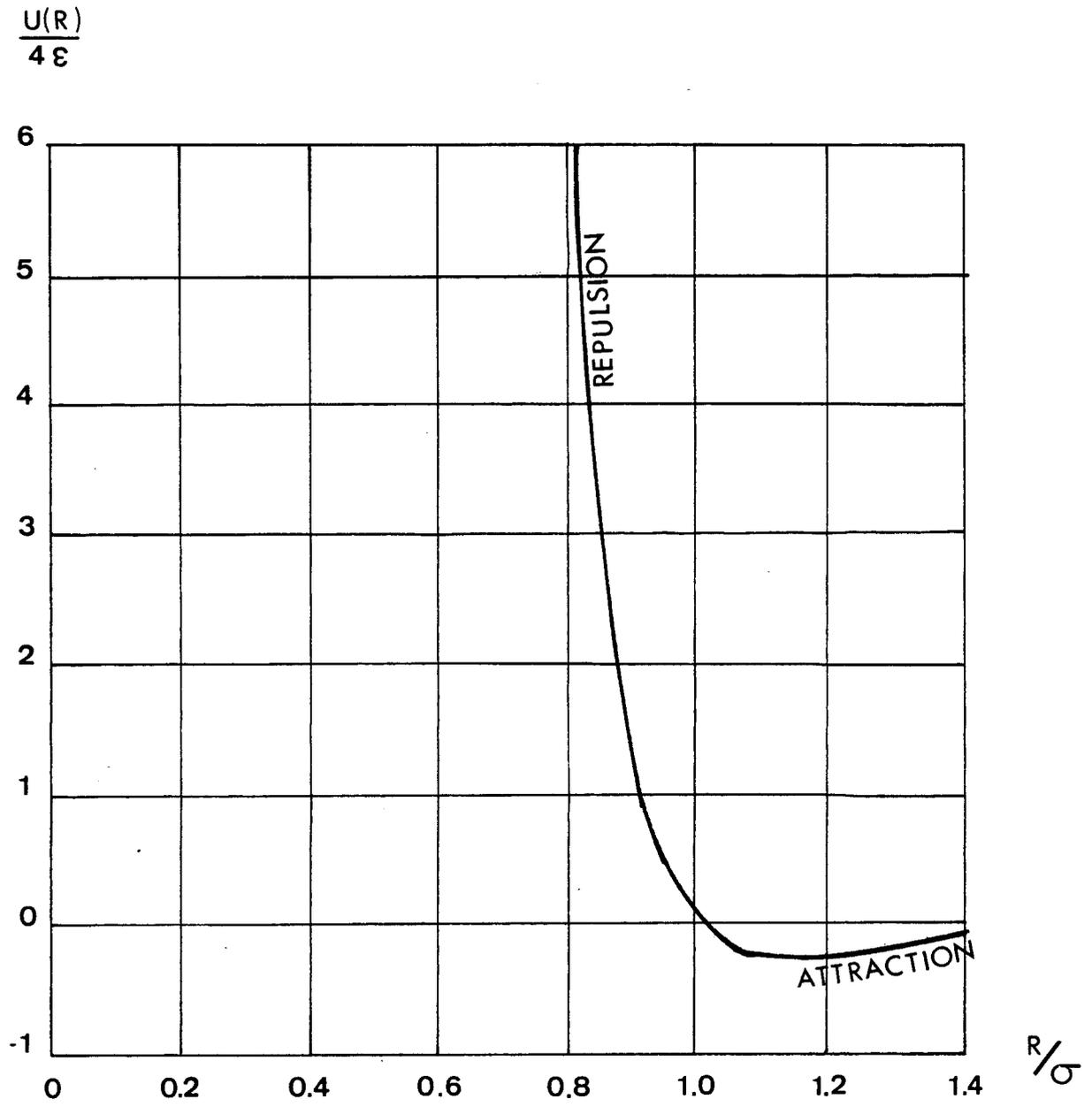


Figure I.2.

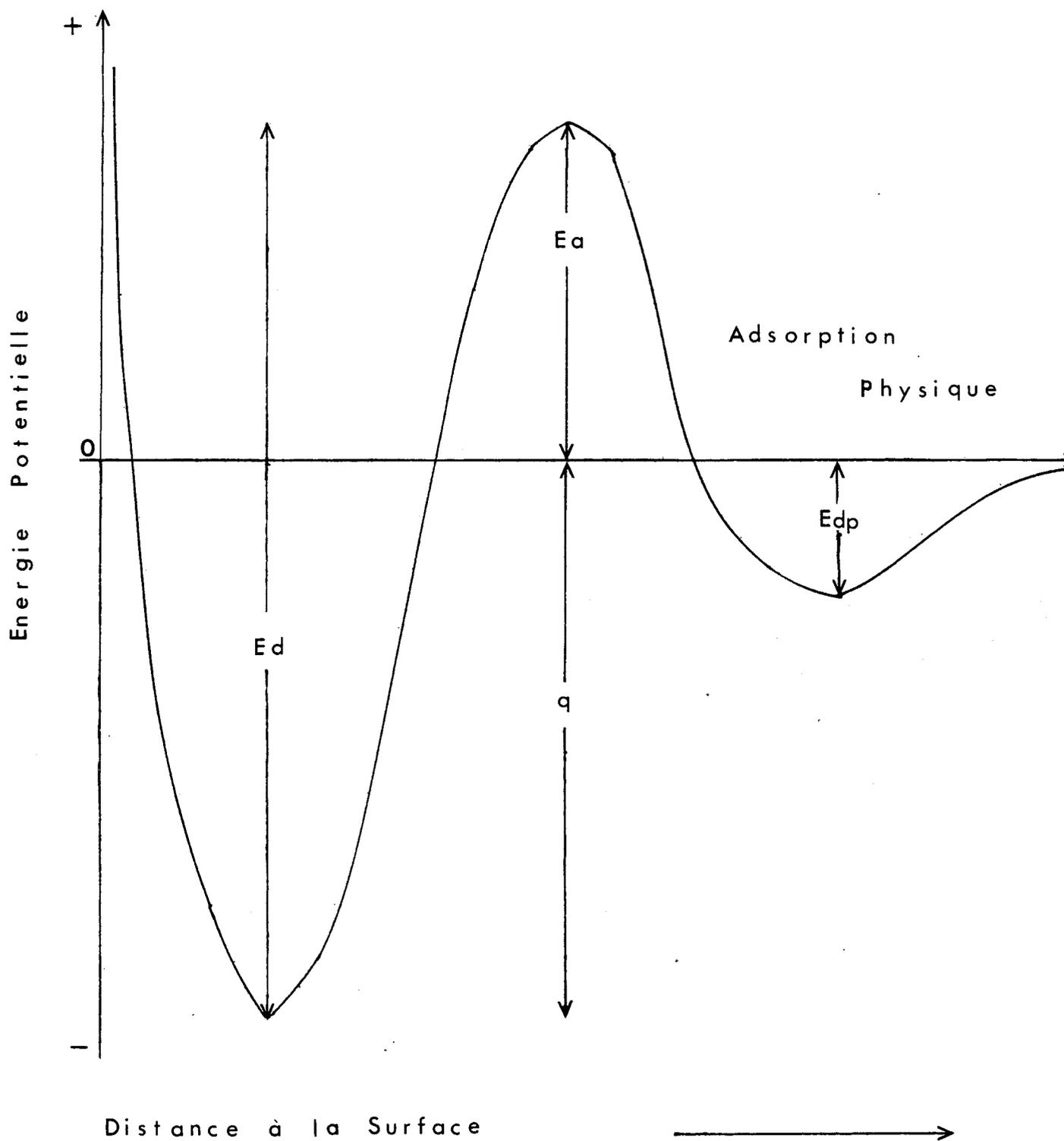


Figure I.3.

## 5. TYPES D'ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les différents types d'isothermes (quantité de gaz adsorbé  $V$  en fonction de la pression d'équilibre du gaz  $P$  à une température  $T$  constante) sont liés à la nature de l'adsorbant. Cinq principaux types d'isothermes d'adsorption sont représentés figure I.4<sup>8</sup>.

L'isotherme de type I, dit de Langmuir, est le seul qui représente une adsorption monomoléculaire. Ce type de courbe traduit surtout l'adsorption chimique.

Les isothermes de type II, III, et IV ont été étudiés dans le cas d'adsorption physique à des températures souvent très basses.

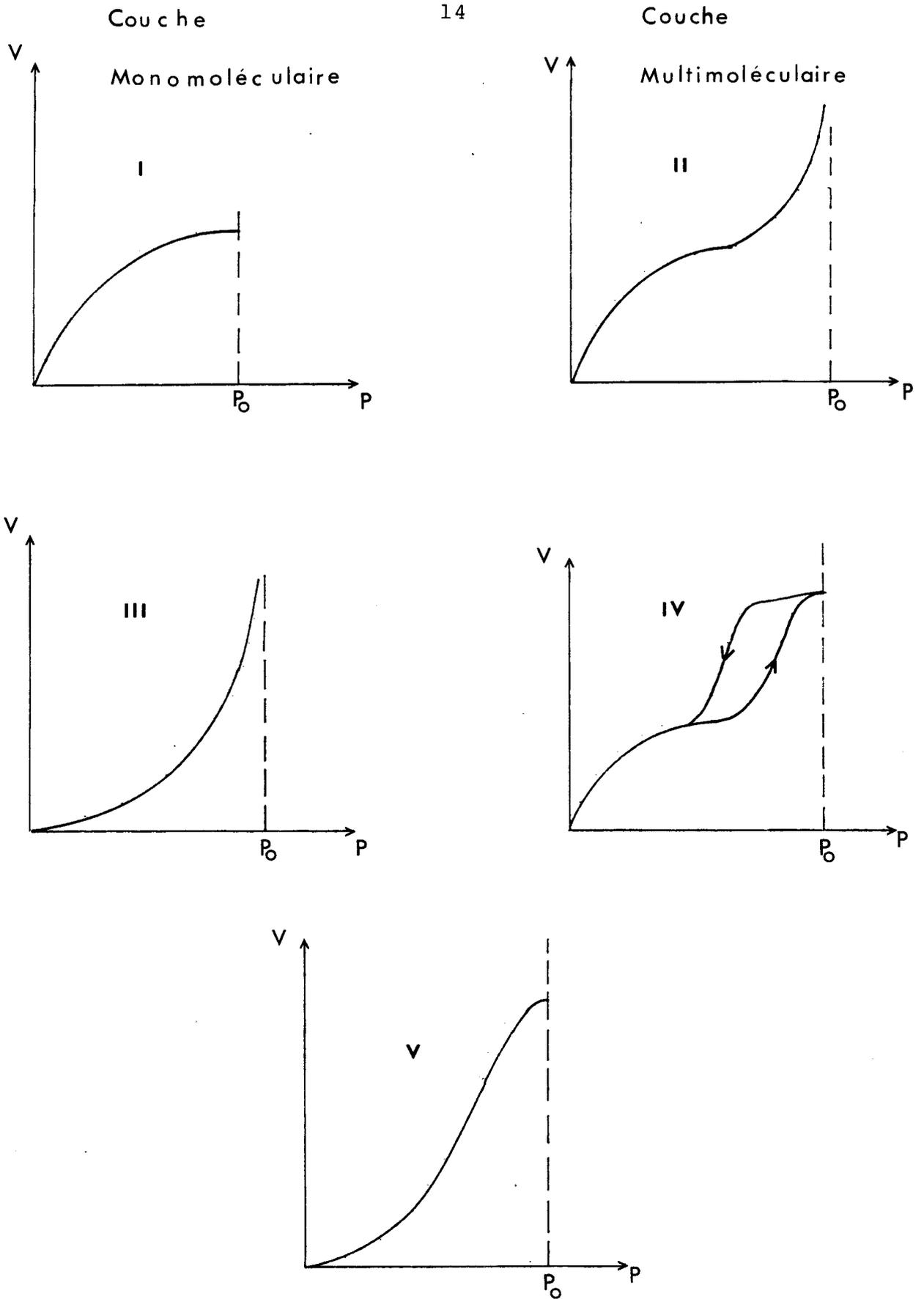
Les isothermes de type IV et V s'observent pour l'adsorption par des solides poreux.

Quand l'adsorption ne se limite pas à la formation d'une couche monomoléculaire, l'interprétation nécessite une extension de la théorie de Langmuir à l'adsorption plurimoléculaire : la théorie B.E.T.

## 6. LES THEORIES CLASSIQUES DE L'ADSORPTION

### 6.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir<sup>12</sup>

C'est en 1916 que la première théorie quantitative de l'adsorption gazeuse a été donnée par Irving Langmuir, dont le modèle était basé sur les principes suivants :



$P_0$  : Pression de vapeur saturante du gaz

Figure I.4.

La surface d'un solide possède un nombre fixé de sites d'adsorption qui peuvent être garnis de façon indépendante chacun par une molécule à une température unique  $T$  indépendante du taux d'occupation  $\theta$  (portion de surface occupée).

A la température  $T$ , le nombre de molécules désorbées est proportionnel au taux d'occupation  $\theta$  soit  $k_d\theta$  et le nombre de molécules adsorbées est proportionnel à la surface inoccupée et au nombre de chocs (ou à la pression) soit  $k_a P(1-\theta)$ ,  $k_a$  et  $k_d$  étant des constantes à la température  $T$  ; à l'équilibre :

$$k_d \theta = k_a P(1-\theta)$$

$$\text{d'où } \theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P} = \frac{b P}{1 + b P}$$

en posant

$$b = \frac{k_a}{k_d} \quad : \text{ coefficient d'adsorption}$$

on peut alors tracer les isothermes

$$\theta = f(P) \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\theta} = 1 + \frac{1}{bP} = f\left(\frac{1}{P}\right)$$

(fig.I.5 et I.6<sup>13</sup>) dont la première est bien une isotherme de type I (fig.I.4)

Deux cas limites sont souvent étudiés :

\*  $bP \ll 1$        $\theta = bP$  correspondant à la région des basses pressions et l'isotherme est alors linéaire

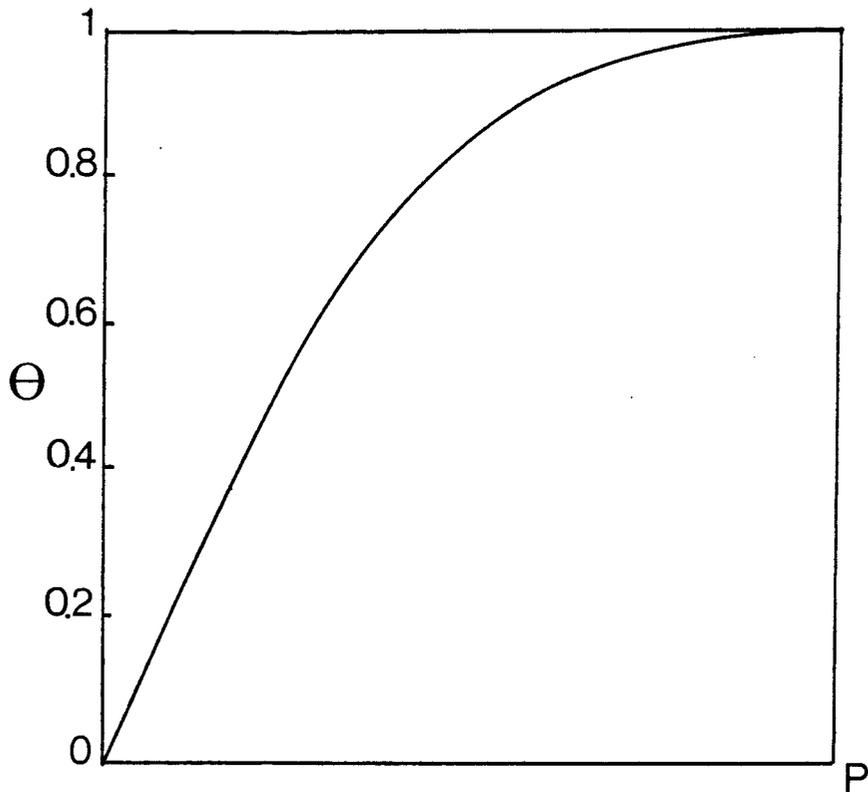


Figure I.5.

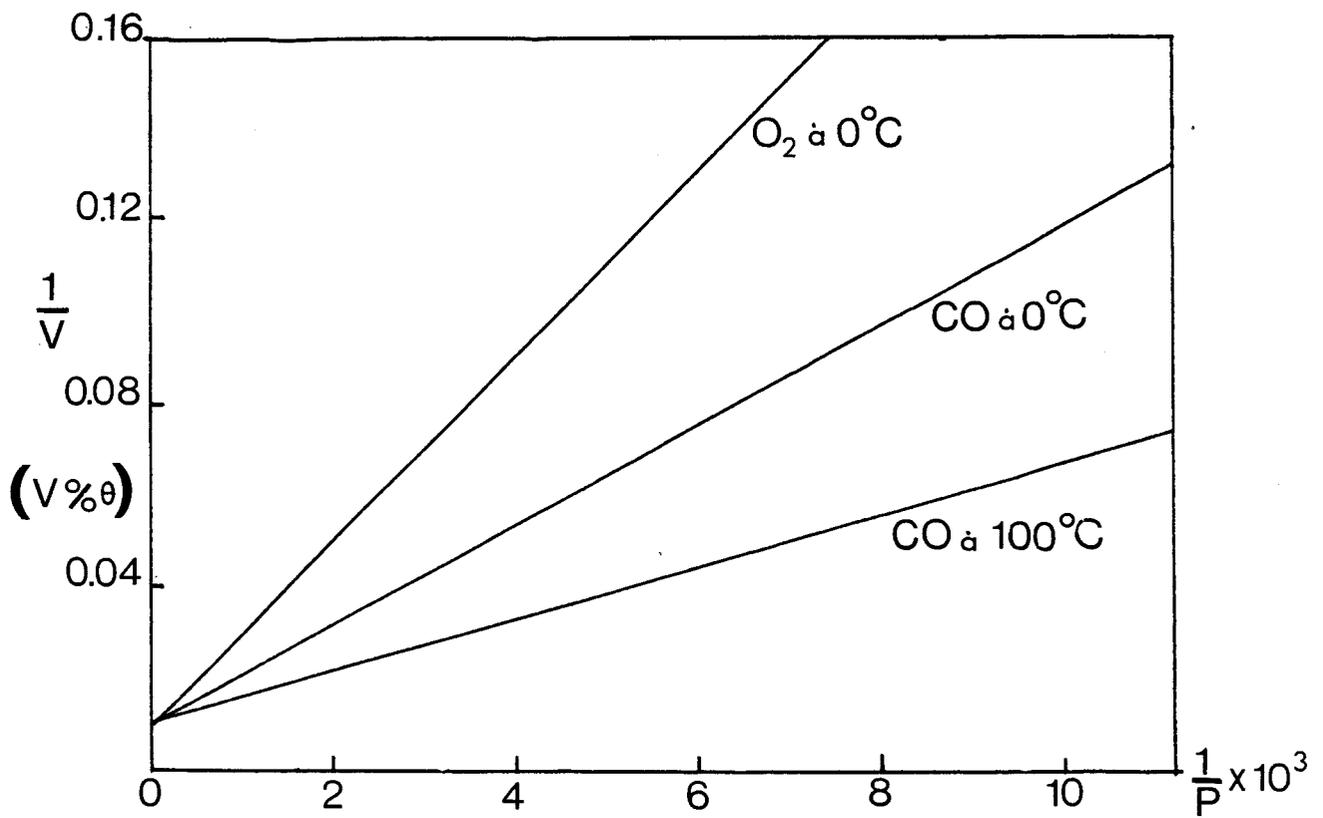


Figure I.6.

\*  $bP \gg 1$   $1-\theta \approx \frac{1}{bP}$  correspondant soit à la région des hautes pressions soit à celle des basses pressions mais pour de très forte adsorption.

Cette expression décrit la région plate de l'isotherme

## 6.2. Théorie de Brunauer, Emmet et Teller<sup>6,8</sup>

La théorie de Langmuir a été étendue à l'adsorption des gaz en couches multimoléculaires par Brunauer, Emmet et Teller (1938).

La théorie B.E.T. fait intervenir des considérations d'ordre énergétique.

Par analogie avec des résultats établis à propos de la cinétique chimique, nous admettrons que toute molécule qui ne possède pas une énergie suffisante n'est pas désorbable (cf. § 4) et que seule est désorbable la fraction du nombre de moles égal à  $\exp(-E_{DP}/RT)$  ou  $E_{DP}$  représente la chaleur molaire d'adsorption ou d'activation de désorption.

Ainsi le taux de désorption d'une couche d'aire  $s$  est de la forme :

$$bs \exp(-E_{DP}/RT)$$

$b$  étant une constante

Le résultat établi par Langmuir n'est cependant pas modifié puisque  $E_{DP}$  est une constante à une température donnée.

D'après Brunauer, Emmet et Teller, suivant les régions d'aires  $s_0, s_1, s_2, \dots, s_i$  la surface peut être recouverte respectivement de 0, 1, 2...i, couches moléculaires adsorbées (figure I.7).

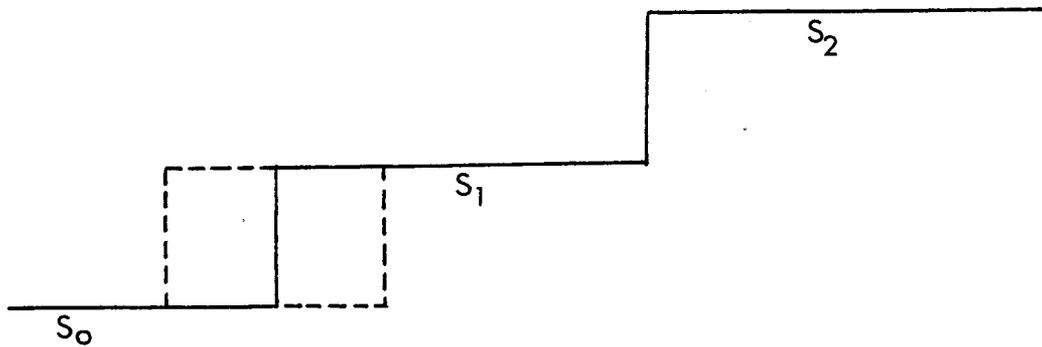


Figure I.7.

A l'équilibre, chacune de ces aires demeure constante : il en résulte que le taux d'adsorption sur la couche  $s_0$  qui devient une couche  $s_1$  doit être égal au taux de désorption de la couche d'aire  $s_1$  qui se reconvertit ainsi en  $s_0$  soit :

$$a_1 P s_0 = b_1 s_1 \exp(-E_1/RT) \quad (1.4)$$

adsorption de  $s_0$                       désorption de  $s_1$

$P$  étant la pression du gaz,  $E_1$  la chaleur d'adsorption de la première couche,  $a_1$  et  $b_1$  des constantes

La surface  $s_1$  peut, quant à elle, augmenter par adsorption de la surface  $s_0$  ou par désorption de la surface  $s_2$  et diminuer par adsorption ou désorption de la couche  $s_1$  : Il en résulte qu'à l'équilibre,  $s_1$  devant rester constant, nous obtenons la relation :

$$a_2 P s_1 + b_1 s_1 \exp(-E_1/RT) = a_1 P s_0 + b_2 s_2 \exp(-E_2/RT) \quad (1.5)$$

adsorption sur  $s_1$       désorption de  $s_1$                       adsorption de  $s_0$       désorption de  $s_2$

diminution de  $s_1$                       augmentation de  $s_1$

Compte-tenu de la relation (1.4) nous obtenons :

$$a_2 P s_1 = b_2 s_2 \exp(-E_2/RT)$$

En étendant ce raisonnement aux autres couches

$$a_3 P s_2 = b_3 s_3 \exp(-E_3/RT)$$

$$a_4 P s_3 = b_4 s_4 \exp(-E_4/RT)$$

soit, de façon générale :

$$a_i P s_{i-1} = b_i s_i \exp(-E_i/RT) \quad (1.6)$$

ou encore :

$$s_i = \frac{a_i}{b_i} P s_{i-1} \exp(E_i/RT) \quad (1.7)$$

$$\text{La surface totale du solide a pour aire } A = \sum_i s_i \quad (1.8)$$

De plus si  $V_0$  est le volume de gaz fixé par couche moléculaire et par unité de surface, nous obtenons pour le volume  $V$  total de gaz adsorbé :

$$\begin{aligned} V &= V_0 (0 \cdot s_0 + 1 \cdot s_1 + 2 \cdot s_2 + \dots + i \cdot s_i + \dots) \\ &= V_0 \sum_i s_i \cdot i \end{aligned} \quad (1.9)$$

Si on désigne par  $V_m$  le volume du gaz qui serait adsorbé si toute la surface était recouverte d'une couche monomoléculaire

$$V_m = A V_0 \quad (1.10)$$

compte-tenu des relations (1.8), (1.9) et (1.10) il vient

$$V = V_m \frac{\sum_i i s_i}{\sum_i s_i} \quad (1.11)$$

On suppose les valeurs de  $a$ ,  $b$ , et  $E$  sensiblement les mêmes pour toutes les couches à partir de la seconde étant donné que dans tous les cas les molécules de gaz viennent se fixer sur une couche elle-même adsorbée : soient  $a_L$ ,  $b_L$ ,  $E_L$  ces valeurs communes et  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $E_1$  les valeurs correspondant à la première couche

Posons :

$$x = \frac{a_L}{b_L} P \exp (E_L/RT) \quad (1.12)$$

$$\text{et } cx = \frac{a_1}{b_1} P \exp (E_1/RT) \quad (1.13)$$

c'est à dire :

$$c = \frac{a_1 b_1}{b_1 a_L} \exp \left[ (E_1 - E_L)/RT \right] \quad (1.14)$$

c est une constante physique liée à l'énergie d'adsorption de la première couche et à l'énergie d'adsorption des couches suivantes.

La relation (1.7) peut s'écrire compte-tenu de (1.13)

$$\begin{aligned} s_1 &= \frac{a_1}{b_1} P s_0 \exp (E_1/RT) = c x s_0 \\ s_2 &= \frac{a_L}{b_L} P s_1 \exp (E_L/RT) = x s_1 = c x^2 s_0 \\ s_3 &= x s_2 = c x^3 s_0 \\ &\vdots \\ s_i &= x s_{i-1} = c x^i s_0 \end{aligned} \quad (1.15)$$

On admet que le nombre de couches peut être illimité et que x est nécessairement un nombre positif inférieur à 1. Il vient alors

$$\begin{aligned} \sum_i s_i &= s_0 \left[ 1 + c(x + x^2 + x^3 + \dots + x^i + \dots) \right] = s_0 (1 + cf(x)) \\ \sum_i s_i &= s_0 \left[ \frac{1 + c x}{1 - x} \right] = s_0 \frac{(1 + (c-1)x)}{1 - x} \end{aligned} \quad (1.16)$$

de même

$$\sum_i s_i = c x s_0 (1 + 2x + 3x^2 + \dots + ix^{i-1} + \dots) = c x s_0 f'_x(x)$$

$$\sum_i s_i = \frac{c x s_0}{(1-x)^2} \quad (1.17)$$

nous en déduisons le volume total adsorbé à l'aide de la relation (1.11)

$$V = V_m \frac{c x}{(1-x)(1+(c-1)x)} \quad (1.18)$$

Nous constatons que si  $x = 1$ , le volume est infini ce qui doit correspondre à une liquéfaction du gaz quand la pression du gaz est égale à la pression de saturation  $P_0$  à la température de l'expérience.

En ce cas la relation (1.12) s'écrit :

$$1 = \frac{a_L}{b_L} P_0 \exp(E_L/RT), \text{ il en résulte que}$$

$$x = \frac{P}{P_0}$$

en remplaçant  $x$  par  $\frac{P}{P_0}$  dans l'expression du volume (1.18) nous obtenons

$$V = V_m \frac{cP}{(P_0 - P) [1 + (c-1)P/P_0]} \quad (1.19)$$

Cette relation générale de Brunauer, Emmett et Teller peut encore s'écrire

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c P/P_0}{(1 - \frac{P}{P_0}) [1 + (c-1)P/P_0]}$$

En portant  $\frac{P}{P_0}$  en abscisse et  $V$  au  $(\frac{V}{V_m})$  en ordonnée, nous

obtenons une courbe en "S" du type II (figure I.4.II), si  $c$  est supérieur à 1.

Il est facile de montrer qu'aux pressions faibles par rapport à  $P_0$ ,  $P$  étant négligé devant  $P_0$ , l'équation (1.19) tend vers celle de Langmuir si  $c \gg 1$  (§ 6.1)

$$\text{en effet } \frac{V}{V_m} = \frac{c P/P_0}{(1+(c-1)P/P_0)} \approx \frac{AP}{1+AP}$$

$$\text{avec } A = \frac{c}{P_0}$$

L'équation (1.19) peut avantageusement être mise sous la forme

$$\boxed{\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{c-1}{cV_m} \cdot \frac{P}{P_0}} \quad (1.20)$$

où la fonction  $\frac{P}{V(P_0-P)}$  apparaît comme une fonction linéaire du rapport  $\frac{P}{P_0}$  dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer  $c$  et  $V_m$ .

#### REMARQUES

a) Le coefficient  $c$

Nous avons posé précédemment (équation 1.14)

$$c = \frac{a_1 b_L}{b_1 a_L} \exp. (E_1 - E_L)/RT$$

si on suppose que le coefficient  $\frac{a_1 b_L}{b_1 a_L}$  est peu différent de 1.

$$E_1 - E_L = RT \text{ Log } c$$

A partir de  $c$ , nous pouvons déterminer  $E_1 - E_L$  : excès de chaleur d'adsorption de la 1<sup>o</sup> couche comparée à la chaleur d'adsorption des couches suivantes, les chaleurs d'adsorption étant comptées positivement.

Si on admet que  $E_L$  est voisin de la valeur de la chaleur de liquéfaction<sup>8</sup>, la détermination de  $c$  permet de calculer la chaleur moyenne d'adsorption de la première couche  $E_1$ .

Si  $c > 1$ , alors  $E_1 > E_L$  ce qui correspond au fait que la surface solide présente plus d'affinité pour le gaz que la surface recouverte de molécules de gaz.

Si  $c < 1$ , l'équation de Brunauer (1.19) conduit dans ce cas à des courbes de type III (figure I.4). L'adsorption est alors très faible aux basses pressions puis elle croît beaucoup plus vite que la pression. C'est que la surface solide présente peu d'affinité pour le gaz mais dès que la première couche s'est formée, les autres couches se fixent ensuite beaucoup plus aisément.

De toute manière, compte-tenu de sa définition,  $c$  est nécessairement positif.

#### b) Cas d'un nombre fini de couches déposées

Si l'épaisseur des couches adsorbées ne peut dépasser une valeur finie  $n$ , il faut considérer seulement la sommation des séries jusqu'à l'ordre  $n$

L'équation (1.20) devient <sup>6</sup> :

$$V = \frac{V_m c x}{1-x} \left( \frac{1-(n+1)x^n + nx^{n+1}}{1+(c-1)x - cx^{n+1}} \right) \quad (1.21)$$

ces équations ont deux cas limites :

1°) si  $n = 1$  (adsorption limitée à une seule couche moléculaire)

$$V = \frac{V_m c P/P_0}{1 + c P/P_0}$$

il en résulte que le taux de recouvrement  $\theta$  sera

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{c P/P_0}{1+c P/P_0}$$

Cette équation est une forme particulière de l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Elle peut encore s'écrire, pour être comparable à l'équation (1.20) sous la forme :  $\frac{P}{VP_0} = \frac{1}{Vmc} + \frac{1}{V_m} \cdot \frac{P}{P_0}$

2°) si  $n$  est infini, nous retrouvons l'équation (1.20).

3°) si  $x$  est faible c'est à dire  $P \ll P_0$  et si  $n$  est de l'ordre de 4 ou 5, l'équation (1.20) est une très bonne approximation de l'équation (1.21).

**CHAPITRE 2**

**APPLICATION DES ONDES DE SURFACE A**

**L'ETUDE DE LA PHYSISORPTION**

Etant donné leur importance dans ce travail nous rappellerons rapidement les propriétés des ondes de surface de type Rayleigh (OR) dans les milieux isotropes et anisotropes et plus particulièrement dans le quartz. Nous montrerons ensuite comment la dispersion de vitesse, provoquée par le dépôt d'une couche sur le trajet des OR peut être finement mesurée par une méthode de bouclage (sing around) sous réserve de savoir s'affranchir des effets thermiques.

## 1. PROPRIETES PRINCIPALES DES ONDES DE RAYLEIGH

### 1.1 Milieux isotropes

C'est pour ces milieux que Rayleigh a découvert ce type d'onde en 1885. Leurs propriétés essentielles s'analysent comme suit :

\* La vitesse  $V_R$  de propagation est donnée par la solution réelle positive de l'équation suivante, dite de Rayleigh : 14,15,16

$$\left(\frac{V_R}{V_T}\right)^6 - 8\left(\frac{V_R}{V_T}\right)^4 + 8\left[3 - 2\left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2\right]\left(\frac{V_R}{V_T}\right)^2 - 16\left[1 - \left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2\right] = 0 \quad (2.1)$$

où  $V_L$  et  $V_T$  sont respectivement les vitesses de phase des ondes longitudinale et transversale dans le milieu de masse volumique  $\rho$ , liées aux coefficients de Lamé  $\lambda$  et  $\mu$  par

les relations :

$$V_L = \sqrt{\frac{\lambda + \mu}{\rho}} \text{ et } V_T = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (2.2)$$

Cette équation (2.1) résulte des équations classiques de propagation des ondes transversale et longitudinale auxquelles on impose les conditions aux limites propres à toute onde de surface :

- Amplitude de vibration nulle pour les régions très éloignées de la surface.
- Contraintes normales nulles à la surface libre.

\* Le vecteur déplacement (de composantes  $U, V$ ) est contenu dans le plan sagittal défini par la direction de propagation  $Ox$  et la normale  $Oy$  à la surface.

Ce vecteur décrit une ellipse dans le sens rétrograde, l'excentricité dépendant de la profondeur. La figure II.1 représente, en surface l'évolution de ce vecteur.

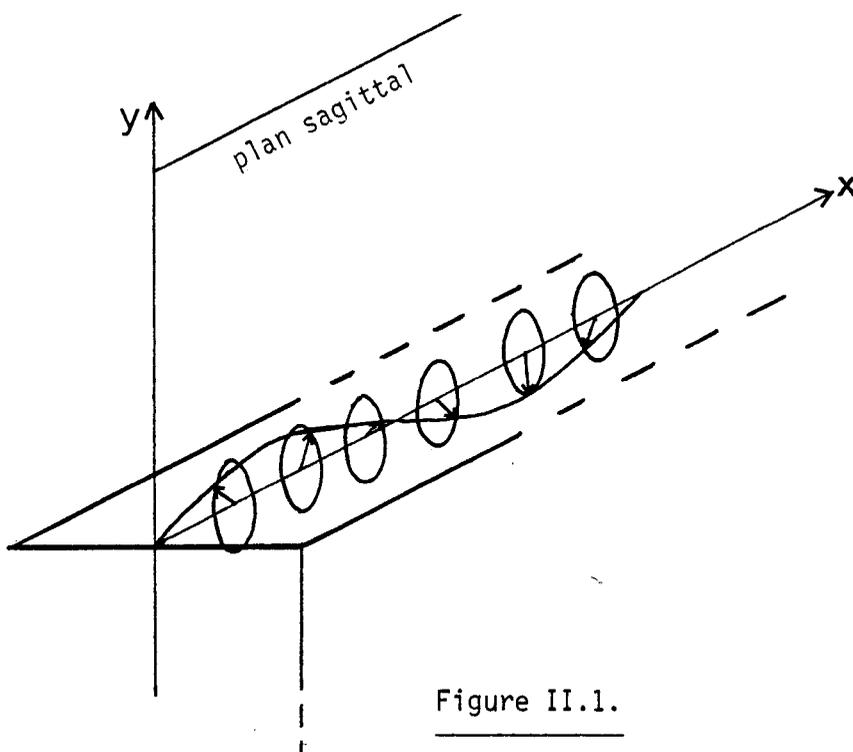


Figure II.1.

\* L'évolution des composantes longitudinale  $U$  et transversale  $V$  du déplacement avec la profondeur exprimée en longueur d'onde  $\lambda_R$  est représentée à titre indicatif figure II.2 pour la silice ( $V_R = 3410$  m/s) <sup>17</sup>.

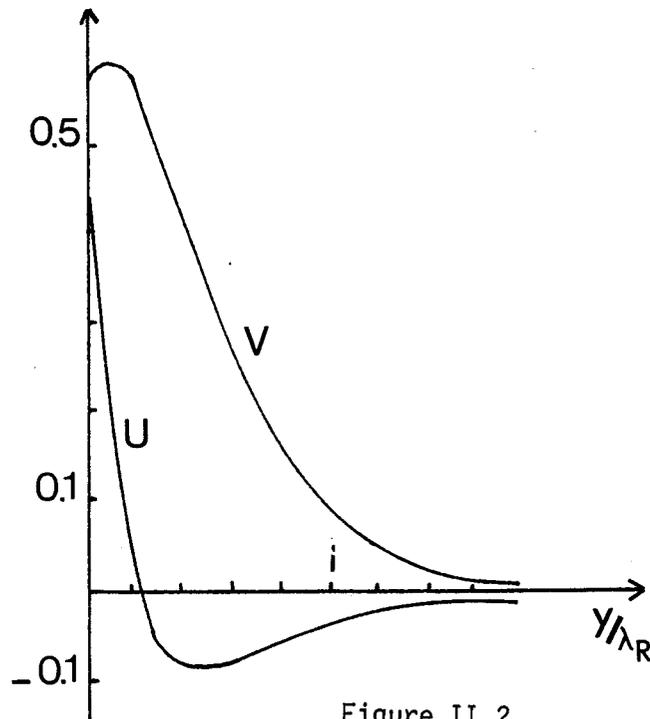


Figure II.2.

On constate alors que l'amplitude  $U$  change de signe à une profondeur de  $0.2 \lambda_R$  alors que l'amplitude  $V$  croît au début pour tendre vers zéro ensuite avec la profondeur, de telle sorte que l'onde de surface est pratiquement localisée sur une profondeur de quelques longueurs d'onde, 90% de l'énergie totale restant localisée dans une couche de  $0.5 \lambda_R$  environ.

La figure II.3 illustre les déformations du matériau soumis à ce type d'onde ; en absence d'onde, le treillis est formé de carrés égaux.

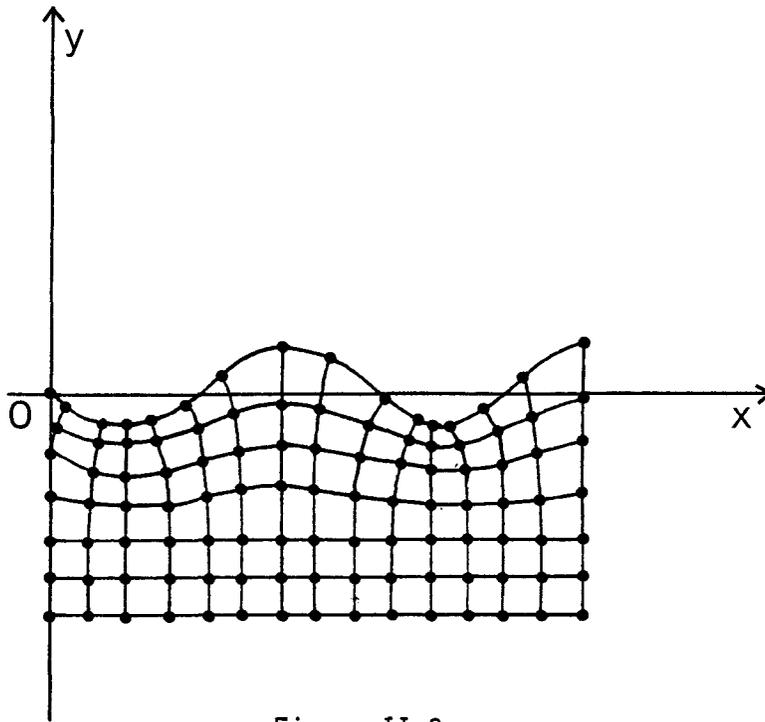


Figure II.3.

### 1.2. Milieux anisotropes 17

Dans un cristal les équations de propagation ne peuvent être résolues que numériquement. Les résultats font apparaître des différences avec le cas isotrope :

- La vitesse des ondes de surface dépend de la direction de propagation dans le plan de la surface libre, excepté si celui-ci est perpendiculaire à un axe d'ordre six (CdS, ZnO).

- Si le plan sagittal n'est pas un plan de symétrie pour les propriétés élastiques, le vecteur déplacement a trois composantes orthogonales au lieu de deux ; son extrémité décrit une ellipse dans un plan incliné par rapport au plan sagittal.

- Les amplitudes des composantes du déplacement tendent vers zéro en oscillant.

- Le flux d'énergie n'est en général pas parallèle à la direction de propagation comme dans le cas des ondes de volume. Le mode de Rayleigh n'est pur qu'à la surface de plans particuliers et dans des directions précises qui sont d'une grande importance pratique.

- Dans des directions isolées, sur certaines surfaces de milieux anisotropes, il existe une solution du type onde de Rayleigh dont la vitesse de phase est supérieure à celle de l'onde transversale lente. Toutefois dès qu'on s'écarte de cette direction isolée, l'onde n'est plus rigoureusement une onde de surface, il apparaît une composante qui donne naissance à un rayonnement d'énergie vers le coeur du matériau. Cette solution, qui ne satisfait pas à la condition d'annulation du déplacement à une profondeur infinie, est appelée pseudo-onde de surface<sup>18</sup>.

### 1.3 Cas d'un quartz de taille Y

L'onde de Rayleigh est une onde complexe piezoélectrique à trois composantes aussi nous la désignerons par  $\bar{R}_3$ <sup>17</sup>. Elle est accompagnée d'un champ électrique contenu dans le plan sagittal (XY).

Nous aurions pu choisir d'autres matériaux piézoélectriques comme le niobate de lithium (Li Nb O<sub>3</sub>).

## 2. PRODUCTION DES ONDES DE RAYLEIGH

### 2.1. Emission et réception des ondes

Plusieurs méthodes de production d'ondes de surface sont couramment employées <sup>19,20,21</sup>. Pour notre part, nous utilisons uniquement celle des transducteurs à électrodes interdigités, classique au laboratoire <sup>22</sup> et facile à mettre en œuvre.

Ce transducteur est formé de deux électrodes métalliques en forme de peignes interdigités déposées sur un substrat piézoélectrique (figure II.4) de quartz de taille Y.

La tension électrique  $V$  appliquée entre électrodes crée un champ électrique qui engendre des compressions et des dilatations au voisinage de la surface, ce qui donne naissance à des ondes de Rayleigh émises perpendiculairement aux doigts des peignes. Lorsque la tension appliquée est sinusoïdale, les vibrations ne s'ajoutent de façon constructive que si la distance  $d$  séparant deux dents de même parité est égale à la longueur d'onde élastique. La fréquence  $F = \frac{V_R}{d}$  qui correspond à cet effet cumulatif est appelé fréquence de synchronisme ou par abus de langage fréquence de résonance.

Si on désigne par  $L$  la distance centre à centre des peignes émetteur et récepteur, le retard acoustique  $\tau_{\text{peigne}}$  à peigne est donné par  $\tau = \frac{L}{V_R}$  (si chaque paire de dents a même pouvoir émissif et s'il n'y a pas d'absorption notable sous les dents).

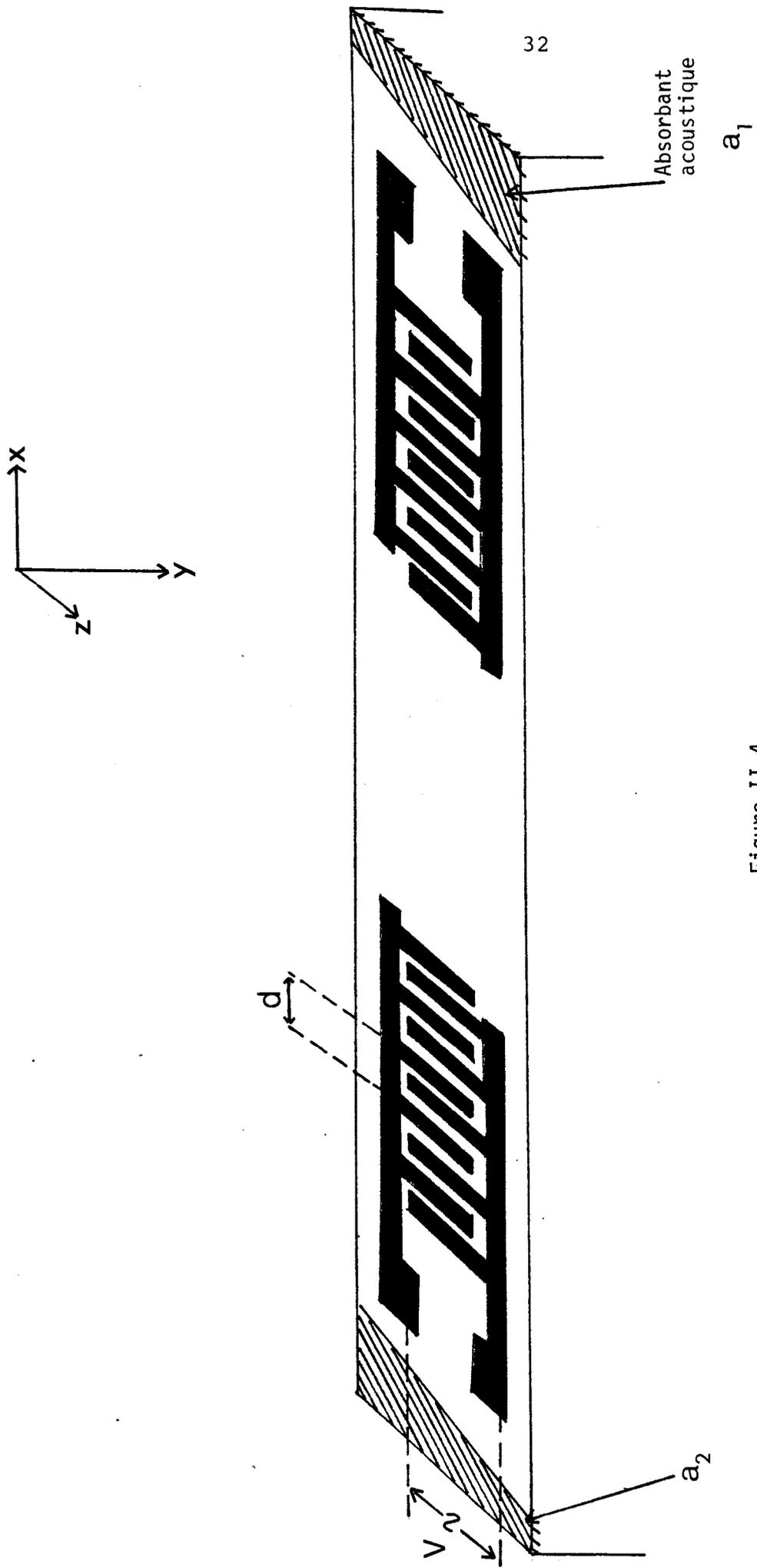


Figure II.4.

## 2.2. Choix des absorbants acoustiques

Nos transducteurs émettant dans les deux directions, il convient de placer des absorbants acoustiques convenables en extrémités de ligne pour que seule l'onde directe émise parvienne au récepteur.

Ces absorbants acoustiques doivent être compatibles avec les techniques de l'ultravide (avoir une très faible tension de vapeur) et supporter les variations de températures de 500°K à 40°K auxquelles peut être soumis le quartz dans les expériences de physisorption.

Nous avons successivement essayé l'absorption acoustique par des régions dépolies de formes variées ou par des dépôts de matériaux convenables notamment le dépôt de Téflon (TFE coating 6085 : Téflon en suspension).

Les méthodes de contrôle permettant de juger de leurs efficacités respectives et les résultats obtenus seront décrits au chapitre IV § I.

## 2.3. Méthode de bouclage ("Sing-around")

En raison de sa très grande sensibilité, c'est la méthode que nous avons retenue pour atteindre les dispersions de vitesse des OR provoquées par la condensation des gaz rares à basse température.

### 2.3.1. Principe <sup>23</sup>

Toute variation de la vitesse des ondes de surface provoque une variation du temps de propagation entre

transducteurs émetteur et récepteur. Il est difficile de mesurer avec précision de faibles variations de retard (limitation technologique des appareils de mesure), par contre il est beaucoup plus aisé de déterminer avec précision des variations de fréquences ; cela justifie l'idée de bouclage.

L'onde émise à la surface d'un matériau piézo-électrique par le peigne émetteur est recueillie après propagation par un peigne récepteur comparable à l'émetteur. L'onde électrique après une amplification A excite de nouveau l'émetteur (figure II.5).

La ligne à retard est donc placée en quadripôle de réaction d'un amplificateur pour en faire un oscillateur dont on mesure la fréquence entretenue.

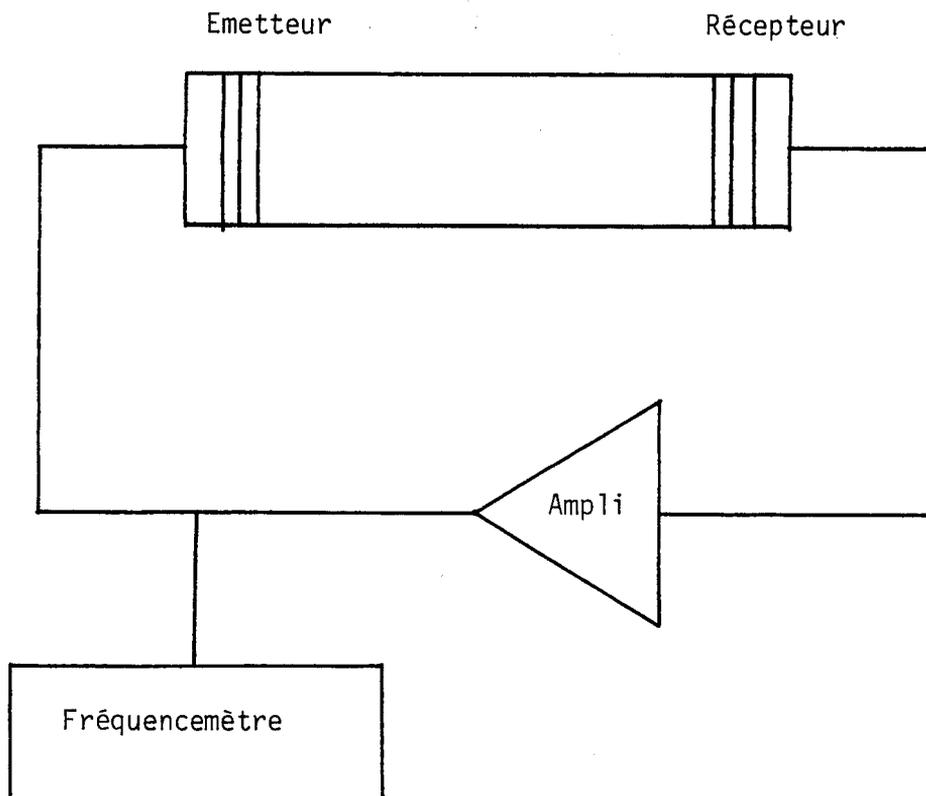


Figure II.5.

## 2.3.2. Condition d'accrochage 23

La condition de phase pour que l'onde puisse être entretenue est donnée par

$$\frac{2\pi FL}{V_R} + \phi_E(F,T) + \phi_T(F,T) = 2\pi n, \quad (2.3)$$

où  $F$ ,  $L$  et  $V_R$  désignent respectivement la fréquence entretenue, la longueur du trajet acoustique et la vitesse de l'onde acoustique ;  $\phi_T$  et  $\phi_E$  représentent les retards respectifs dépendant de la fréquence  $F$  et de la température  $T$  introduits par les transducteurs et par l'électronique et  $n$  désigne un entier.

Nous voyons qu'à chaque valeur  $n$  de l'équation (2.3) correspond un mode différent possible dont la fréquence est donnée par :

$$F(n) = \frac{n V_R}{L} - \frac{V_R \phi_E(F,T)}{2\pi L} - \frac{V_R \phi_T(F,T)}{2\pi L}$$

Dans le cas d'une ligne à retard travaillant à la fréquence  $F \approx 20\text{MHz}$  et si  $\phi_E$  et  $\phi_T$  ne varient pas sensiblement dans cette gamme :

$$F(n+1) - F(n) = \frac{V_R}{L}$$

Dans notre cas  $V_R = 3159 \text{ m/s}$ , et  $L = 3.2\text{cm}$  ; les modes sont distants de  $100\text{KHz}$  environ.

Pour obtenir une onde pure (fréquence unique), il faut que la fonction de transfert soit une courbe ne présentant qu'un maximum. Dans ce cas si le gain est suffisant mais aussi faible que possible (limite d'accro-

chage) seule la fréquence correspondant à un déphasage  $2n\pi$  le plus proche de la fréquence  $F_m$  est entretenue <sup>24</sup> (fig.II.6).

Si le gain est trop fort, on peut entretenir deux fréquences correspondant à deux valeurs différentes de l'entier  $n$ . En revanche si la courbe  $G(F)$  de la fonction de transfert présente plusieurs maximums d'amplitude comparable, même en se plaçant à la limite d'accrochage on conçoit facilement que deux fréquences au plus puissent être entretenues.

De toute manière, quand plusieurs fréquences sont entretenues en même temps, l'observation du signal à l'oscilloscope présente une modulation d'amplitude caractéristique des battements de ces différentes fréquences. il est donc facile de détecter cette anomalie.

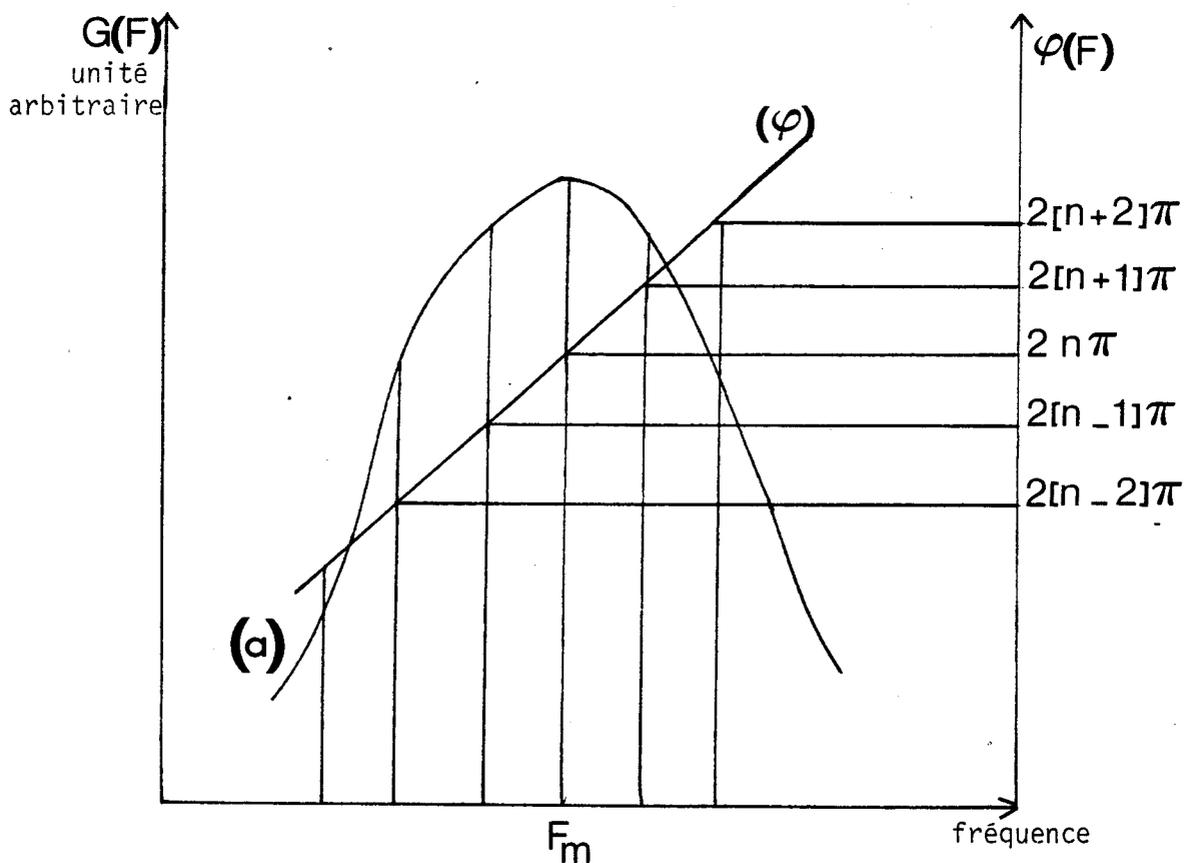


Figure II.6.

### 2.3.3. Relation entre $\Delta F$ et $\Delta v_R$ à température constante

Considérons, à température constante, que la vitesse de l'onde de Rayleigh est modifiée par un phénomène physique X qui n'a aucune influence sur la longueur du quartz et sur les déphasages  $\phi_E$  et  $\phi_T$  (c'est le cas des gaz physisorbés).

En dérivant l'équation (2.3) par rapport à X il vient

$$\frac{1}{v_R} \frac{\partial v_R}{\partial X} = \frac{1}{F} \left\{ 1 + \frac{v_R}{2\pi L} \left( \frac{\partial \phi_E}{\partial F} + \frac{\partial \phi_T}{\partial F} \right) \right\} \frac{\partial F}{\partial X} \quad (2.4)$$

Si l'adaptation d'impédance et l'amplification sont à large bande par rapport aux variations de fréquences mesurées, si les déphasages dus aux transducteurs  $\phi_T$  et à l'électronique  $\phi_E$  sont quasi-constants en fréquence l'équation (2.4) se réduit à

$$\frac{\Delta v_R}{v_R} = \frac{\Delta F}{F} \quad (2.5)$$

Si ces conditions restrictives ne sont pas réalisées dans le cas d'un mode unique pour une couche d'épaisseur et de nature données, il vient

$$\frac{\Delta v_R}{v_R} = k \frac{\Delta F}{F} \quad (2.6)$$

$$\text{avec } k = 1 + \frac{v_R}{2\pi L} \left( \frac{\partial \phi_E}{\partial F} + \frac{\partial \phi_T}{\partial F} \right) \quad (2.7)$$

La valeur de k peut être au moins appréciée si non mesurée.

En effet les termes correctifs  $\frac{\partial \phi_E}{\partial F}$  et  $\frac{\partial \phi_T}{\partial F}$  peuvent être mesurés directement et séparément en relevant les courbes respectives de l'amplificateur et de la ligne acoustique en fonction de la fréquence dans la zone de travail.

Il peut être plus commode d'évaluer globalement la somme  $(\frac{\partial \phi_E}{\partial F}) + (\frac{\partial \phi_T}{\partial F})$  à l'aide du système lui-même en introduisant dans la boucle une ligne électrique donnant un retard de phase supplémentaire  $d\phi$

L'équation (2.3) donne ( $L$ ,  $V_R$  et  $T$  restant constants).

$$\frac{\partial \phi_E}{\partial F} + \frac{\partial \phi_T}{\partial F} = -\frac{d\phi}{dF} - \frac{2\pi L}{V_R} \quad (2.8)$$

et l'équation (2.6) peut s'écrire compte-tenu de (2.7)

$$k = -\frac{V_R}{2\pi L} \frac{d\phi}{dF} = -\frac{V_R}{L} \frac{d\phi^\circ}{360} \cdot \frac{1}{\Delta F} \quad (2.9)$$

Des mesures antérieures faites sur un dispositif de dimension comparable ont donné <sup>23</sup> : pour  $\Delta\phi = 10^\circ, 70$ ,  $\Delta F = -5082\text{Hz}$ .

$V_R$  et  $L$  étant connus (cf § 2.3.2.) on peut estimer une valeur  $k$  d'environ 0,58.

Il en résulte une variation relative de fréquence à température constante pratiquement égale à la moitié de la variation relative de vitesse de propagation de l'onde acoustique.

#### 2.3.4. Influence de la température <sup>23</sup>

La variation de température  $T$  entraîne la varia-

tion de vitesse de propagation de l'onde acoustique mais aussi la dilatation du quartz et à cause du bouclage la fréquence entretenue varie.

En dérivant l'équation (2.3) par rapport à T et en posant  $\alpha = \left(\frac{1}{L}\right) \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)$  (coefficient de dilatation linéaire du quartz dans la direction de propagation des ondes), il vient

$$\frac{1}{v_R} \frac{\partial v_R}{\partial T} = \alpha + \frac{1}{F} \left\{ 1 + \frac{v_R}{2\pi L} \left( \frac{\partial \phi_E}{\partial F} + \frac{\partial \phi_T}{\partial F} \right) \right\} \frac{\partial F}{\partial T} + \frac{v_R}{2\pi FL} \left( \frac{\partial \phi_E}{\partial T} + \frac{\partial \phi_T}{\partial T} \right) \quad (2.10)$$

ou encore compte-tenu de (2.7)

$$\frac{1}{v_R} \frac{\partial v_R}{\partial T} = \alpha + \frac{k}{F} \frac{\partial F}{\partial T} + \frac{v_R}{2\pi FL} \left( \frac{\partial \phi_E}{\partial T} + \frac{\partial \phi_T}{\partial T} \right) \quad (2.11)$$

Dans cette expression :

$\frac{\partial \phi_T}{\partial T}$  pourrait être calculé en fonction de la variation de la permittivité du matériau avec la température.

$\frac{\partial \phi_T}{\partial T}$  est inutile lorsque la stabilisation de la température de l'électronique est raisonnable.

Le coefficient de température  $\frac{1}{v_R} \frac{\partial v_R}{\partial T}$  sera calculé au chapitre 4 § 1.2 après avoir mesuré  $\frac{\partial F}{\partial T}$

L'application des ondes de surface à l'étude des dépôts de couches métalliques sur quartz a montré la sensibilité extrême de cette technique<sup>3</sup>, ce qui nous a

incité à étendre la méthode à des physisorptions éventuelles de gaz rares.

La théorie de cette application sera développée au chapitre 5 lorsque les mesures effectuées auront été présentées et qu'on en cherchera l'interprétation en utilisant une théorie B.E.T. "adaptée".

**CHAPITRE 3****DISPOSITIF EXPERIMENTAL**

L'expérience doit se mener dans une enceinte ultra vide avec un gaz pur. L'étude de l'adsorption nécessite une source de froid ainsi qu'une bonne stabilisation de température de l'adsorbat.

L'appareillage comprend six parties principales :

1. Un système de production et de contrôle du vide
2. Un système d'introduction du gaz
3. Un cryostat à détente d'hélium
4. Une cellule de mesure : la ligne acoustique
5. Un système électronique de régulation de température
6. La chaîne de mesure

1. SYSTEMES DE PRODUCTION ET DE CONTROLE DU VIDE (FIGURES III.1 ET III.2)

1.1. Description

L'enceinte E ( $\varnothing = 46$  cm, hauteur = 94cm) est en acier

inoxydable. L'étanchéité des diverses brides à couteaux est assurée par des joints annulaires en cuivre. Seule la bride centrale reliant les parties inférieure et supérieure de l'enceinte utilise un joint torique d'or (a). Cette technologie permet un étuvage à 350°C du système ce qui provoque la désorption de la vapeur d'eau (en fait d'autres parties du système : cellule de mesure et cryostat limitent beaucoup cette température d'étuvage).

Le groupe de pompage est constitué de diverses pompes aux vides limites ( $V_0$  lim) de plus en plus poussés:

- une pompe primaire mécanique à membrane  $P_1$ . (Vibrabro) ( $V_0$  lim : 1 mbar).

- deux pompes primaires à sorption  $P_2$  et  $P_3$  (VG MSS 200) qui utilisent la propriété qu'ont certains corps (zéolithes) refroidis à l'azote liquide d'absorber un grand volume de gaz. ( $V$  lim =  $10^{-3}$  mbar)

- une pompe secondaire ionique  $P_4$  (Riber PI 400 400 l/s) qui permet d'obtenir un vide d'environ  $10^{-10}$  mbar.

Après avoir été ionisées et accélérées vers les cathodes, les molécules de gaz pénètrent et s'installent dans le réseau cristallin de la matière des cathodes. Ce mécanisme permet d'expliquer le pompage des gaz inertes. Cette pompe peut être isolée du reste de l'enceinte par une vanne tiroir  $V_5$  (Riber)

- Une pompe à sublimation de titane  $P_5$

Périodiquement nous évaporons sur la paroi de l'enceinte un film mince de titane qui piège les gaz à son contact.

Cette dernière pompe augmente beaucoup l'efficacité de la pompe ionique.

Les vides limites de  $10^{-10}$  mbar ne peuvent être atteints que si les enceintes ont été convenablement étuvées

Les mesures de pression P sont effectuées par

- Un manomètre  $G_1$  de type Bourdon  $P < 1 \text{ bar}$
- Un capteur de pression à piézorésistance  $G_2$  pouvant détecter une pression  $P > 1 \text{ mbar}$ .
- Une jauge à cathode chaude Bayard Alpert  $G_3$  :  
 $10^{-6} \text{ mbar} < P < 10^{-1} \text{ mbar}$ .
- Une jauge à cathode haut vide Bayard Alpert  $G_4$   
 $10^{-10} \text{ mbar} < P < 10^{-3} \text{ mbar}$ .

### 1.2. Mode opératoire de descente en vide

L'enceinte E et la rampe de pompage  $C_1$  étant à la pression atmosphérique, la pompe ionique  $P_4$  étant en fonctionnement, isolée de l'enceinte par la vanne tiroir  $V_5$  fermée, les vannes  $V_1$  et  $V_4$  étant ouvertes et les vannes  $V_2$ ,  $V_3$  et  $V_5$  à  $V_{13}$  étant fermées, la pompe primaire  $P_1$  est mise en fonctionnement. La pression est mesurée par les jauges  $G_1$  et  $G_2$ .

En fermant la vanne  $V_4$  et en ouvrant  $V_2$  ou  $V_3$ , nous assurons un vide inférieur à 20 mbar dans les pompes à

sorption  $P_2$  et  $P_3$  qui peuvent alors être mises en froid, après fermeture des vannes  $V_2$  et  $V_3$ . La pompe mécanique  $P_1$  est arrêtée après fermeture de  $V_1$ .

Nous établissons ensuite la communication des pompes à sorption  $P_2$  ou  $P_3$ , refroidies avec la canalisation  $C_1$  par ouverture respectivement de  $V_2$  ou  $V_3$  et de  $V_4$ . La pression est mesurée par la jauge à ionisation  $G_3$  ; elle peut atteindre à ce stade de pompage  $10^{-4}$ mbar.

Après fermeture des vannes  $V_2$ ,  $V_3$ ,  $V_4$ , nous ouvrons très lentement la vanne  $V_5$  en contrôlant la pression grâce à la jauge à ionisation Bayer Alpert  $G_3$ . La pression diminue rapidement jusqu'à  $10^{-8}$ mbar.

Pour augmenter l'efficacité de la pompe ionique  $P_4$ , nous pouvons brancher la pompe à sublimation de titane  $P_5$ .

Toute l'enceinte à ultra vide peut être enfermée dans un caisson isolé thermiquement ; des résistances chauffantes intérieures au caisson permettent de porter l'enceinte jusqu'à  $350^{\circ}\text{C}$ . En général, on étuve pendant 8 heures une première fois après le pompage primaire puis une seconde fois après le pompage secondaire. Ceci est indispensable pour obtenir des vides voisinant  $1.33 \times 10^{-10}$ mbar.

## 2. PROCEDURE D'INTRODUCTION DE GAZ

### 2.1. Pompage préliminaire

La canalisation d'introduction de gaz doit être très

propre avant l'entrée du gaz à étudier.

Les vannes  $V_1$ ,  $V_6$ ,  $V_8$ ,  $V_{10}$ ,  $V_{12}$  étant ouvertes,  $V_2$ ,  $V_3$ ,  $V_4$ ,  $V_7$ ,  $V_9$ ,  $V_{11}$ ,  $V_{13}$  étant fermées, la pompe mécanique  $P_1$  est mise en fonctionnement et une des pompes à sorption  $P_2$  ou  $P_3$  est mise en froid.

La pression dans la canalisation est mesurée par la jauge  $G_2$ . Celle-ci ayant atteint 20mbar, nous fermons  $V_1$  et ouvrons  $V_2$  ou  $V_3$  correspondant à la pompe  $P_2$  ou  $P_3$  mise en froid précédemment.

Pendant le pompage avec  $P_2$  ou  $P_3$  nous pouvons étuver la canalisation à  $150^\circ\text{C}$  (fig.III.1). Après fermeture des vannes  $V_2$ ,  $V_3$ ,  $V_6$ , et mise en fonctionnement de la pompe ionique  $P_6$  (Riber PI 25 25l/s), la vanne  $V_7$  est ouverte progressivement et la pression qui peut atteindre  $10^{-7}$ mbar mesurée par le courant d'alimentation de cette pompe.

Une fois cette pression atteinte, nous fermons toutes les vannes et nous pouvons procéder à l'introduction du gaz contenu dans les cartouches  $B_1$  et  $B_2$  (Air Liquide N50-N35).

## 2.2. Introduction du gaz

Nous ouvrons un instant  $V_{11}$  (ou  $V_{13}$ ) puis la refermons. Nous répétons cette opération avec la vanne  $V_{10}$  (ou  $V_{12}$ ). Ainsi une faible quantité de gaz a pénétré dans la rampe d'introduction de gaz. La vanne de fuite  $V_9$  permet alors d'introduire ce gaz dans l'enceinte principale pour l'expérimentation.

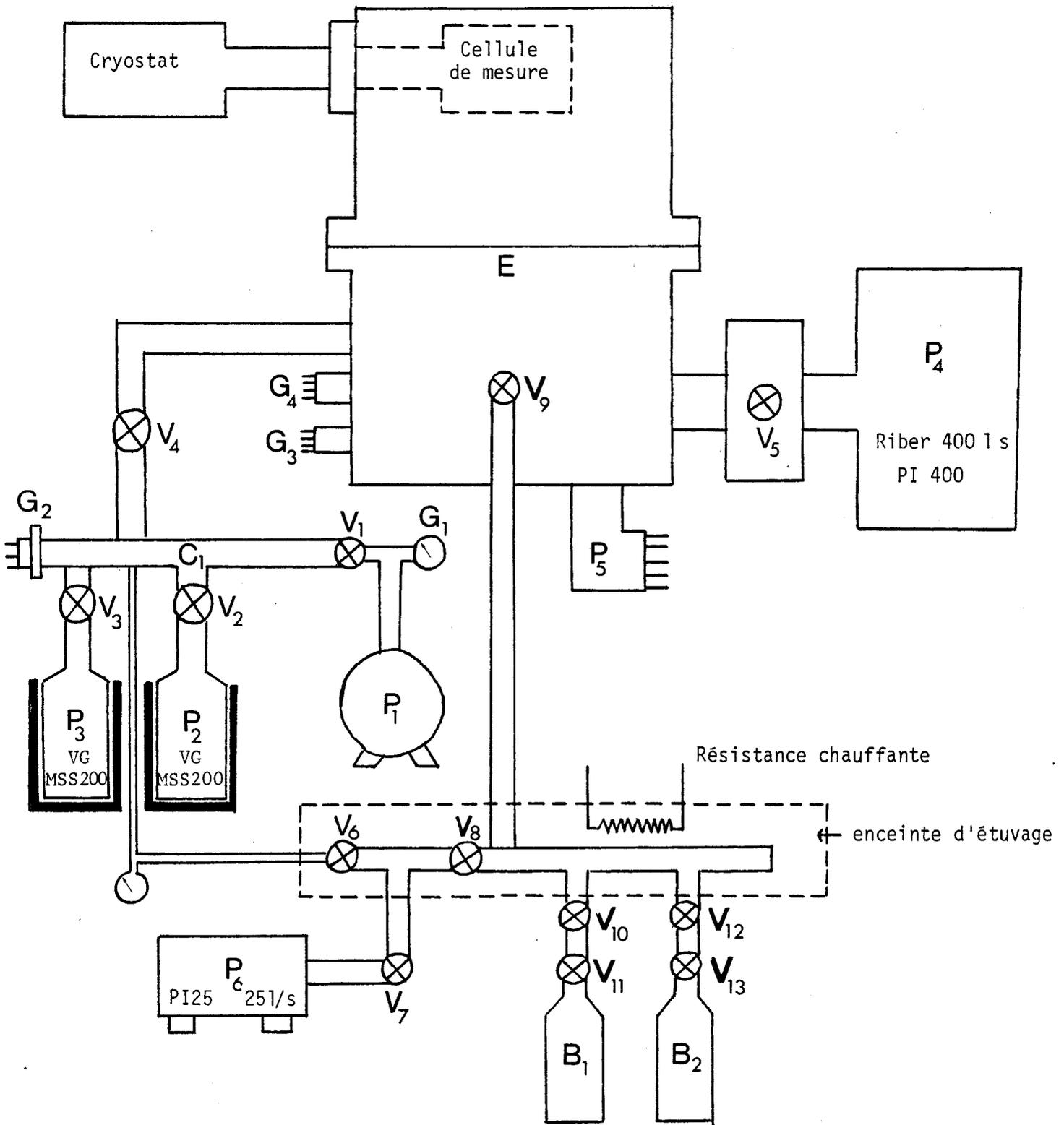
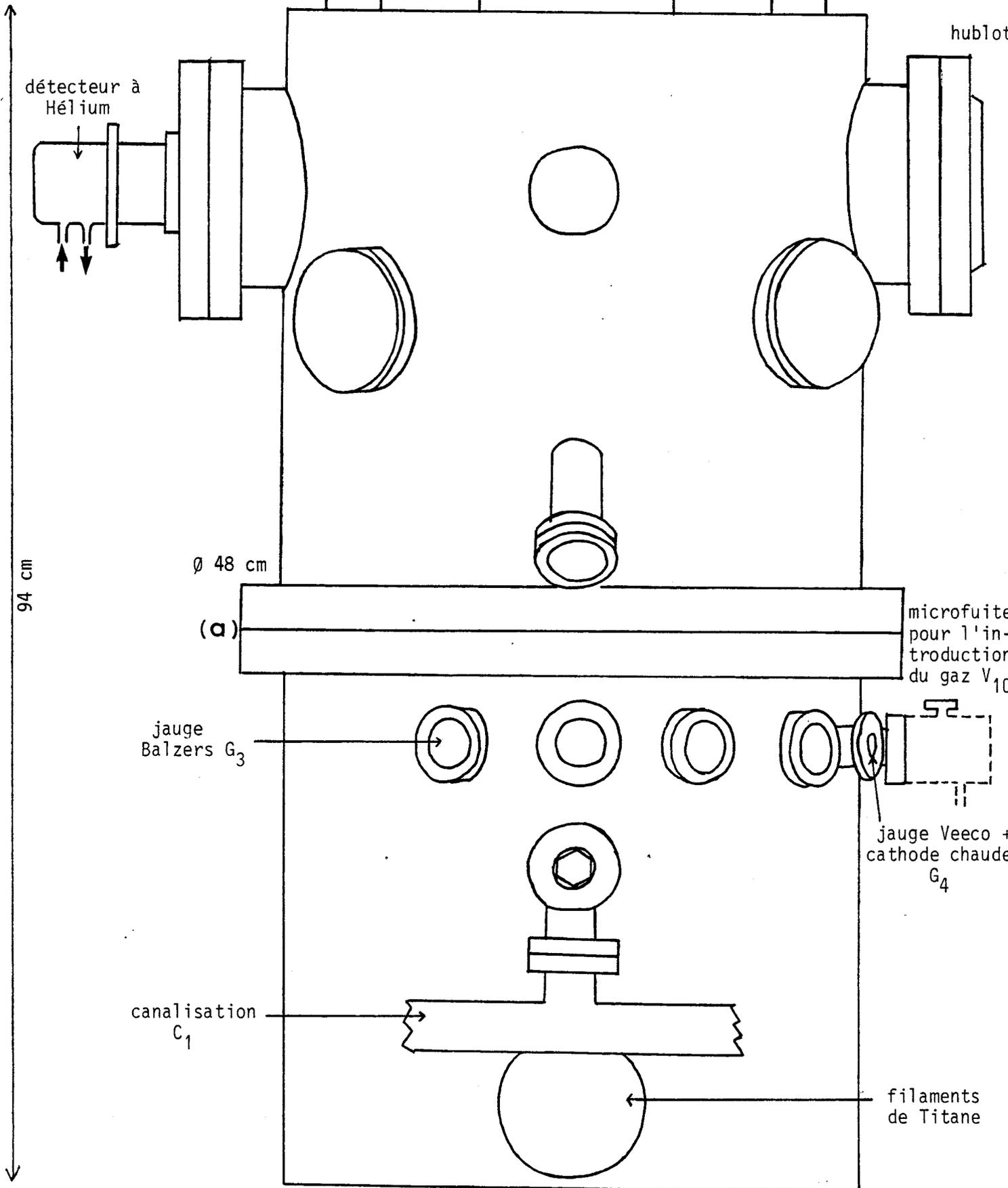


Figure III.1.



L'enceinte à vide vue côté pompe primaire  
Figure III.2.

### 3. CRYOSTAT A DETENTE D'HELIUM A TEMPERATURE PROGRAMMABLE (FIGURE III.3)

(Air products DF 2025)

La surface sur laquelle les gaz sont physisorbés, doit être refroidie. Le froid provient de la détente d'hélium (température minimale :  $10^{\circ}\text{K}$ ).

Un compresseur porte, à la pression de 20 bars environ, l'hélium qui est introduit dans une chambre de détente à deux étages contenant une matière poreuse (charbon). Après détente, l'hélium retourne au compresseur.

L'extrémité de la chambre de détente porte l'échantillon de quartz sur lequel s'effectuera la physisorption.

Par un réchauffement contrôlé électroniquement (résistance R), le support de l'échantillon peut être amené à une température choisie entre 40 et  $150^{\circ}\text{K}$  et fixée à  $0.1^{\circ}\text{K}$  près (APD-E 3700) (Régulation 1).

L'élément de commande de la régulation est un thermocouple vissé à l'extrémité de la chambre de détente.

L'emploi du cryostat à détente d'hélium interdit toute opération d'étuvage au-dessus de  $100^{\circ}\text{C}$ .

Pour palier partiellement cet inconvénient une autre procédure visant à nettoyer la surface du quartz sera décrite au chapitre 4 relatif aux mesures.

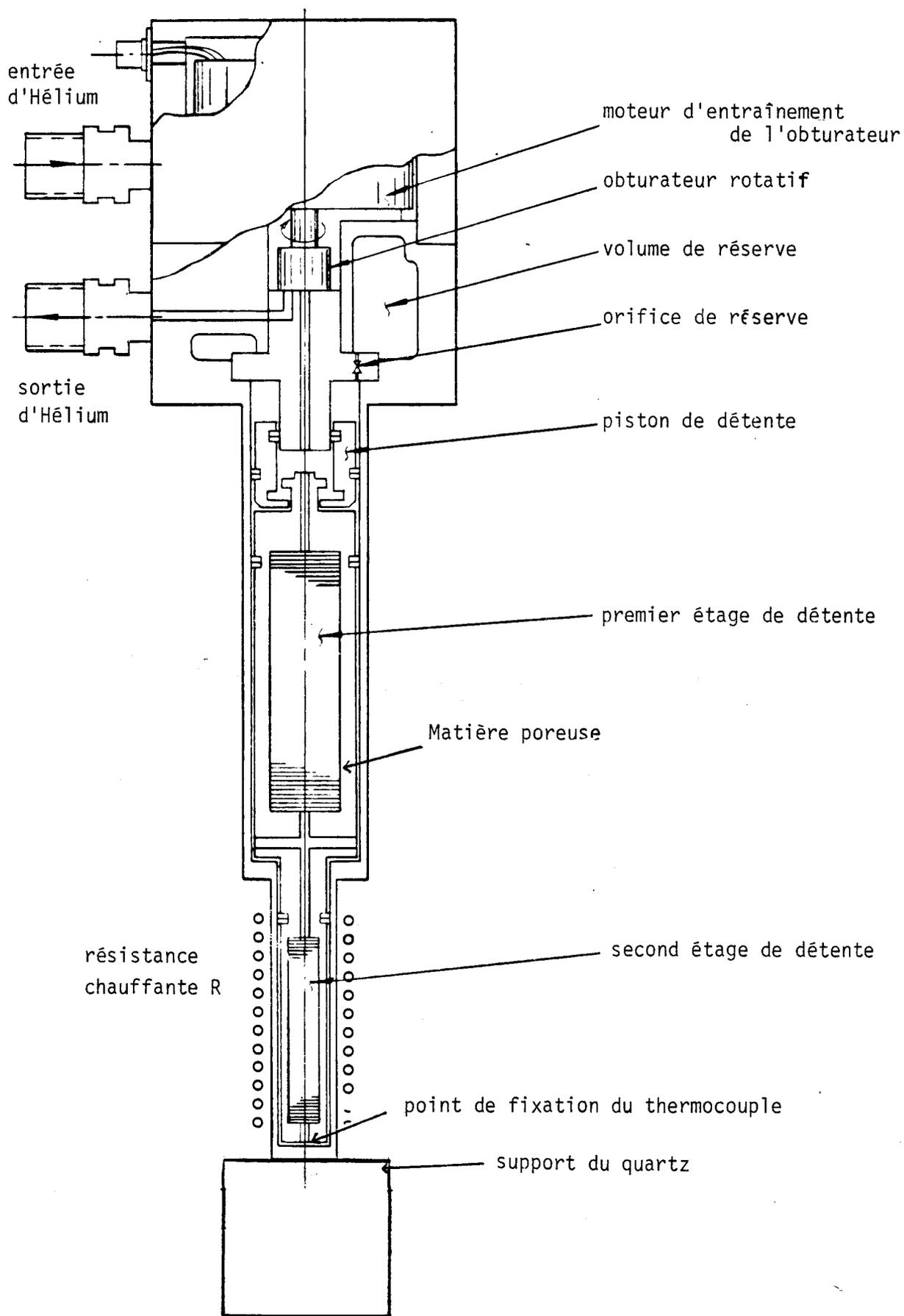


Figure III.3. - Cryostat à détente d'Hélium

#### 4. CELLULE DE MESURE ; LIGNE ACOUSTIQUE

Notre cellule de mesure est un quartz (20x60x2mm) de taille Y sur lequel sont photogravées deux électrodes métalliques en forme de peignes imbriqués (30 paires de dents, fréquence voisine de 17 MHz, pas de gravure : 186 $\mu$ m distance entre peignes 26mm, largeur du champ acoustique 10mm). Les extrémités du quartz sont munies d'absorbants acoustiques de Téflon. Des ondes de type Rayleigh sont alors engendrées à sa surface.

Une résistance d'aluminium (93 $\Omega$  à 20°C) est photogravée à la surface du quartz en dehors du champ acoustique. La mesure de cette résistance permet de repérer la température à la surface du quartz et d'asservir cette température à une valeur donnée par un système décrit plus loin (cf. § 5).

Le quartz placé dans un berceau en cuivre et entouré d'une boîte parallélépipédique en cuivre, percée d'une fenêtre est fixé à l'extrémité de la chambre de détente du cryostat. Une feuille d'Indium améliore le contact thermique entre le quartz et son support. La température du bloc de cuivre peut être relevée grâce à une résistance de platine incorporée.

Les peignes sont blindés par des caches en cuivre et toutes les connections électriques sont réalisées par des fils coaxiaux isolés au Téflon.

Un choix judicieux des points de masse permet, en évitant les couplages parasites entre émission et récep-

tion, d'obtenir une fonction de transfert à maximum unique.

Le quartz est placé dans l'enceinte ultravide dans un plan horizontal passant par l'axe du cryostat (fig.III.4 et 5).

Une résistance de platine  $R_{Pt}$  permet en haut vide, l'étalonnage de la résistance d'aluminium.

#### 5. SYSTEME ELECTRONIQUE DE REGULATION DE TEMPERATURE (FIG.III.6).

La température du quartz doit être maintenue constante à  $0.01^{\circ}K$  près (cf. § 2.3.4.). Le cryostat à détente d'hélium permet de fixer celle-ci à  $0.1^{\circ}K$  à l'aide de sa propre régulation (régulation 1). Il est donc nécessaire d'utiliser une seconde régulation (régulation 2).

A l'extrémité du détendeur à hélium nous maintenons une température légèrement inférieure à la température de consigne (régulation 1).

Nous imposons la température désirée en surface à l'aide d'une résistance de chauffage  $R_c$  (Nickel gaine inox INC AC 10  $\varnothing$  1mm, de quelques dizaines d'ohms) sertie dans le bloc de cuivre du côté opposé au quartz (fig.III.5).

Les variations de la résistance d'aluminium  $R_{AL}$  mesurées au pont de Wheatstone permettent une régulation autour d'une température de consigne définie par le pont, à

Figure III.4. - Vue de dessus

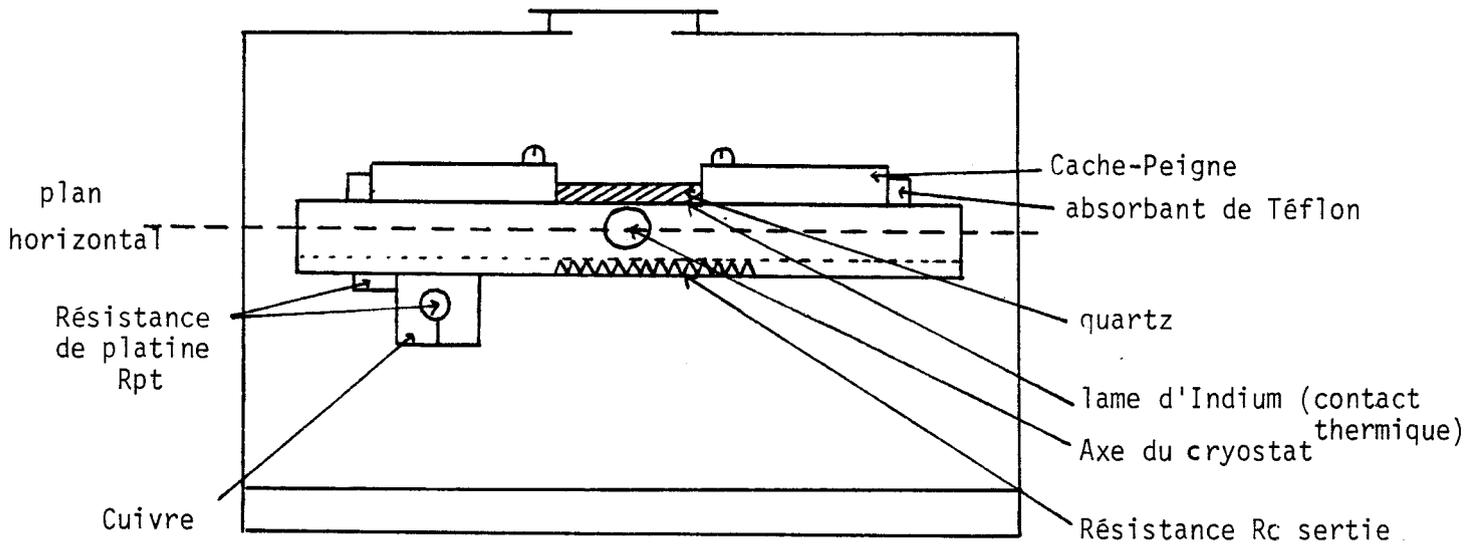
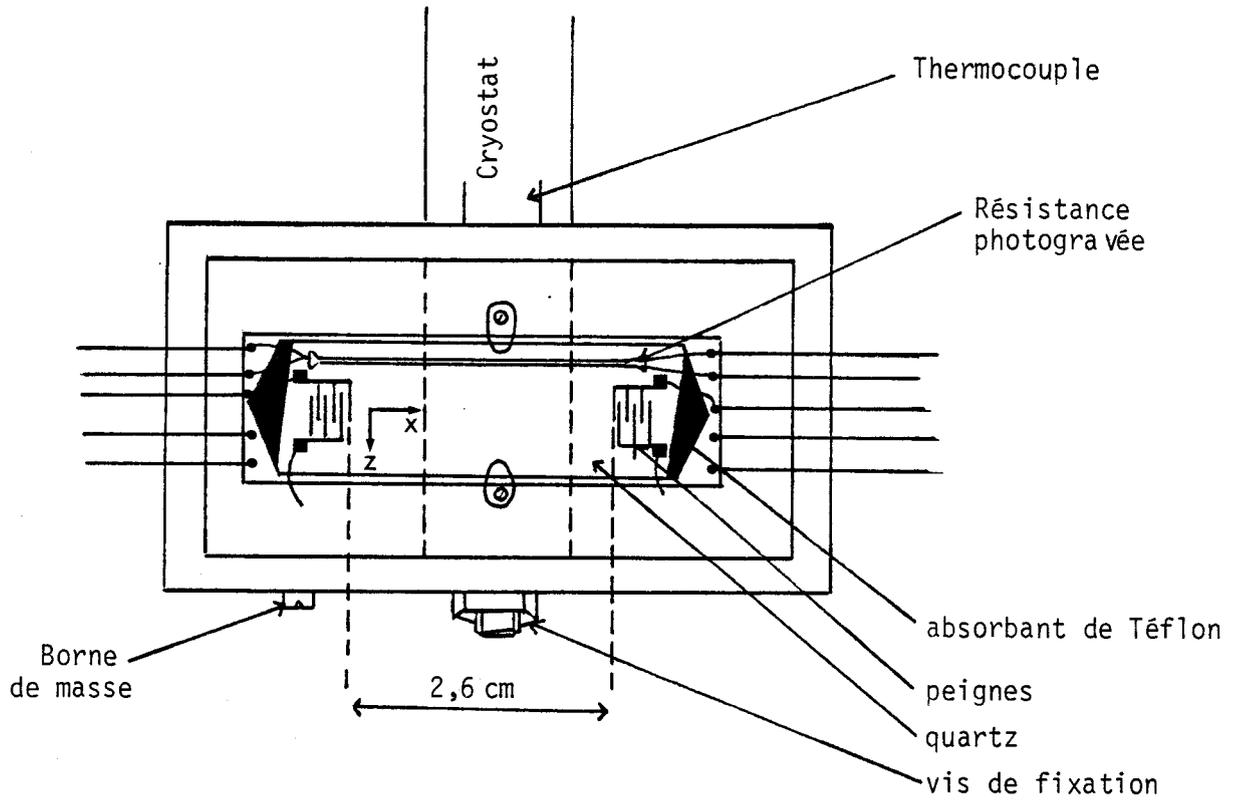


Figure III.5.

l'aide d'un système électronique qui injecte un courant de valeur convenable dans la résistance  $R_c$ .

La mesure de la résistance  $R_{AL}$  s'effectue au pont de Wheatstone par un système réalisant deux types de compensation :

\* Compensation de la résistance des connexions.

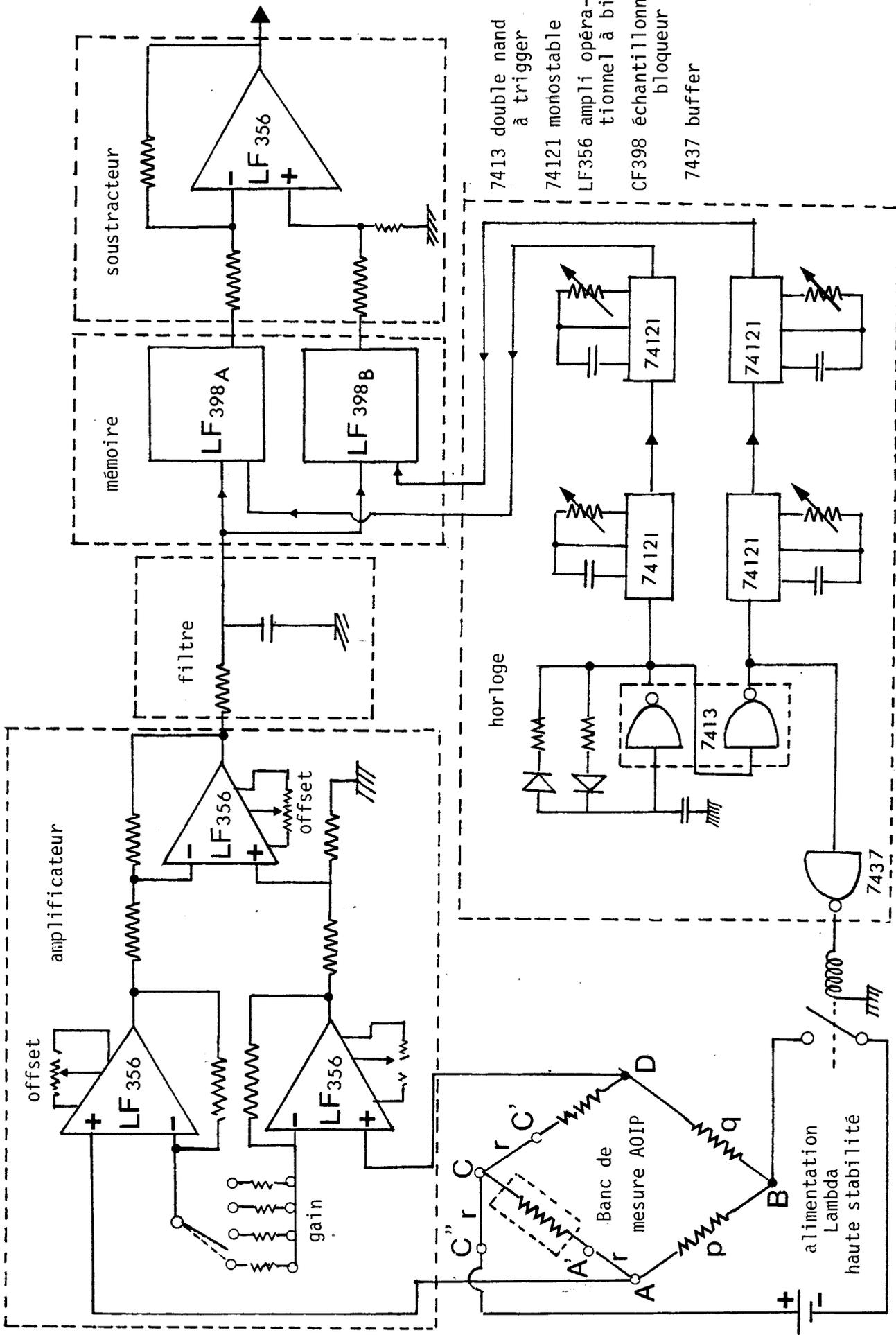
La résistance  $R_{AL}$  placée dans l'enceinte est connectée par l'intermédiaire de fils dont la résistance varie avec la température ce qui fausse la mesure. Pour palier cet inconvénient, les connexions ont été réalisées par 3 fils identiques  $AA'$ ,  $C'C$  et  $C''C$ , et donc de même résistance  $r$ , (fig.III.6) supposés soumis au même gradient de température. Pour un pont à branche équivalente ( $p=q$ ), on démontre facilement que le déséquilibre du pont est indépendant de  $r$  et ne dépend pratiquement que de la valeur  $R_{AL}$ .

\* Compensation des d.d.p. parasites

La nature des connexions de la résistance  $R_{AL}$  au pont n'est pas unique. La température est différente d'une connexion à l'autre et évolue en cours d'expérience, il en résulte des d.d.p. thermoélectriques parasites et évolutives dans les branches du pont de mesure.

Pour les éliminer nous répétons à la cadence ( $\approx 1$  seconde) imposée par l'horloge, les opérations suivantes :

- Pont non alimenté, mesure de la tension de déséquilibre du pont  $(V_A - V_D) = v_1$  et après filtrage, stockage par



- 7413 double nand à trigger
- 74121 monostable
- LF356 ampli-opérationnel à bifet
- CF398 échantillonneur bloqueur
- 7437 buffer

Figure III.6.

l'échantillonneur bloqueur (circuit LF 398 A).

- Pont alimenté, même mesure ( $V_A - V_D$ ) =  $v_2$  et après filtrage, stockage par le circuit LF 398 B.

- Soustraction de ces deux tensions ( $v_2 - v_1$ ) à l'aide de l'amplificateur opérationnel LF 356.

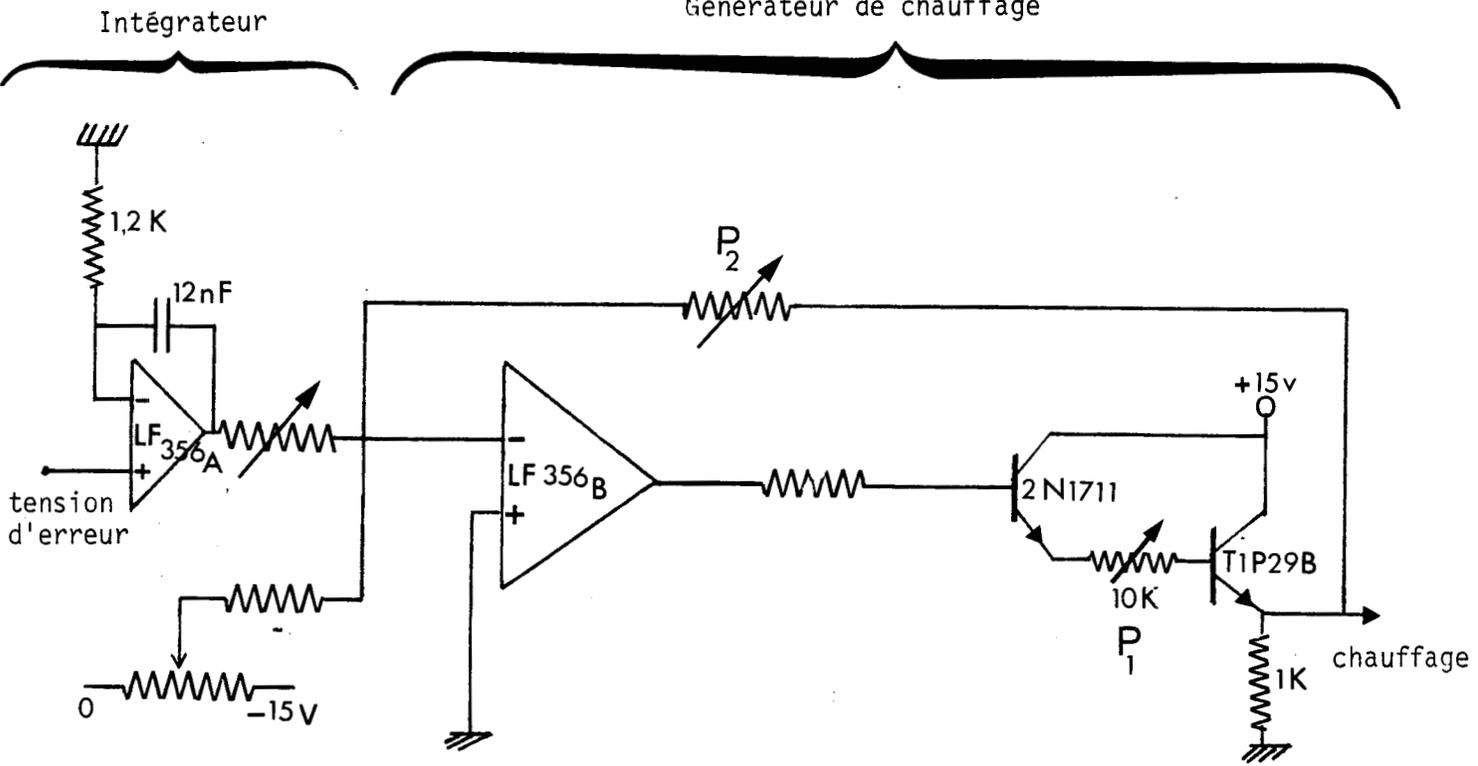
La tension continue résultante est proportionnelle au déséquilibre du pont sans d.d.p. parasite.

Après intégration (fig.III.7) (LF 356 A), cette tension commande le générateur de chauffage dont la puissance est réglable par le potentiomètre  $P_1$ . Le gain de boucle de ce générateur est réglable par le potentiomètre  $P_2$ .

## 6. CHAÎNE DE MESURE (FIGURE III.8)

La ligne acoustique précédemment décrite munie des circuits d'adaptation  $C_s$  et  $C_p$  est placée en quadripôle de réaction d'un amplificateur A, dont le gain est réglé, par un circuit de contrôle automatique (C.A.G.), juste au-dessus de la limite d'accrochage de l'oscillateur ainsi formé.

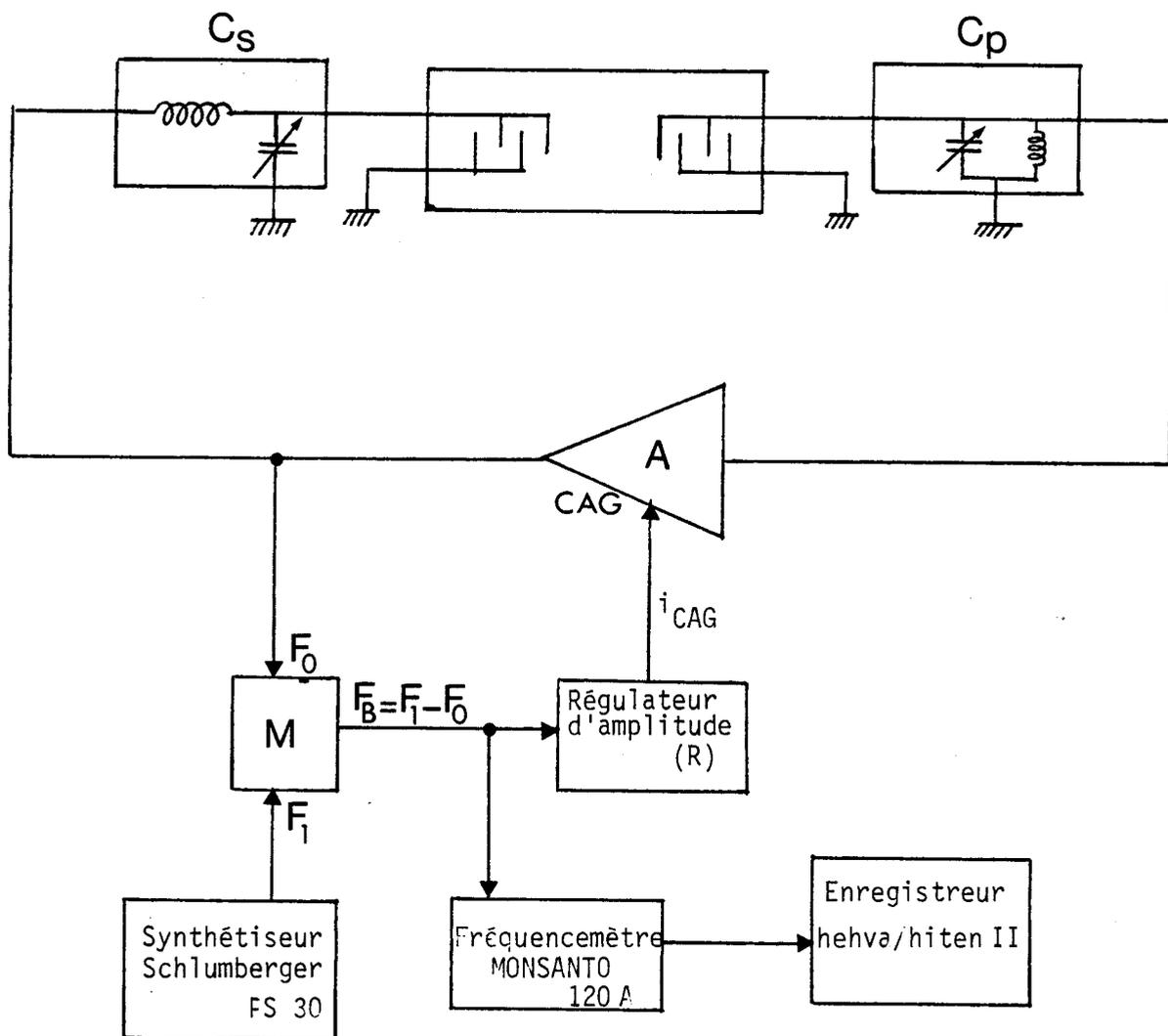
Pour éviter les réactions entre le fréquencemètre (Monsanto 120 A) et l'oscillateur, nous mesurons  $F_B = F_1 - F_0$  où  $F_0$  est la fréquence de l'oscillateur et  $F_1$  la fréquence du signal fourni par un synthétiseur S (Schlumberger FS 30). Ce changement de fréquence est réalisé à l'aide d'un circuit mélangeur M (circuit 76514 cf. annexe 1).



P<sub>1</sub> : Réglage de la puissance maximale de chauffage

P<sub>2</sub> : Réglage du gain de l'étage de puissance

Figure III.7.



A : amplitude à gain commandé en tension

$C_S$  &  $C_p$  : filtres d'accord

M : mélangeur

Figure III.8.

A partir du signal de fréquence  $F_B$  détecté, le régulateur d'amplitude (R) fournit un courant  $i_{CAG}$  qui agit sur une diode PIN localisée dans la boucle de réaction modifiant ainsi le gain de l'amplificateur (C.A.G.).

Les schémas détaillés de l'amplificateur A, du mélangeur M et des circuits réalisant la C.A.G. sont donnés en annexe 1.

**CHAPITRE 4****MESURES**

Suite aux travaux préliminaires de qualification de la ligne à retard, nous aborderons les études de physiosorption de l'Argon et du Krypton sur quartz dans la gamme 40 à 75°K.

**1. VERIFICATION DU FONCTIONNEMENT DE LA LIGNE A RETARD**

Nous disposons de trois lignes acoustiques que nous noterons Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub>.

Q<sub>1</sub> et Q<sub>2</sub> sont des quartz aux extrémités dépolies à la meule dont les peignes sont respectivement en chrome et en aluminium.

Q<sub>3</sub> est un quartz aux extrémités recouvertes par un dépôt de Téflon et les peignes réalisés en aluminium.

**1.1. caractérisation acoustique des échos résiduels**

Les échos parasites produits par les réflexions en bout de ligne peuvent être étudiées par deux techniques complémentaires :

- Une étude en impulsion

- Le relevé de la fonction de transfert en boucle ouverte de l'ensemble oscillateur.

### 1.1.1 Etude en impulsions

#### 1.1.1.1. Principe (fig. IV.1)

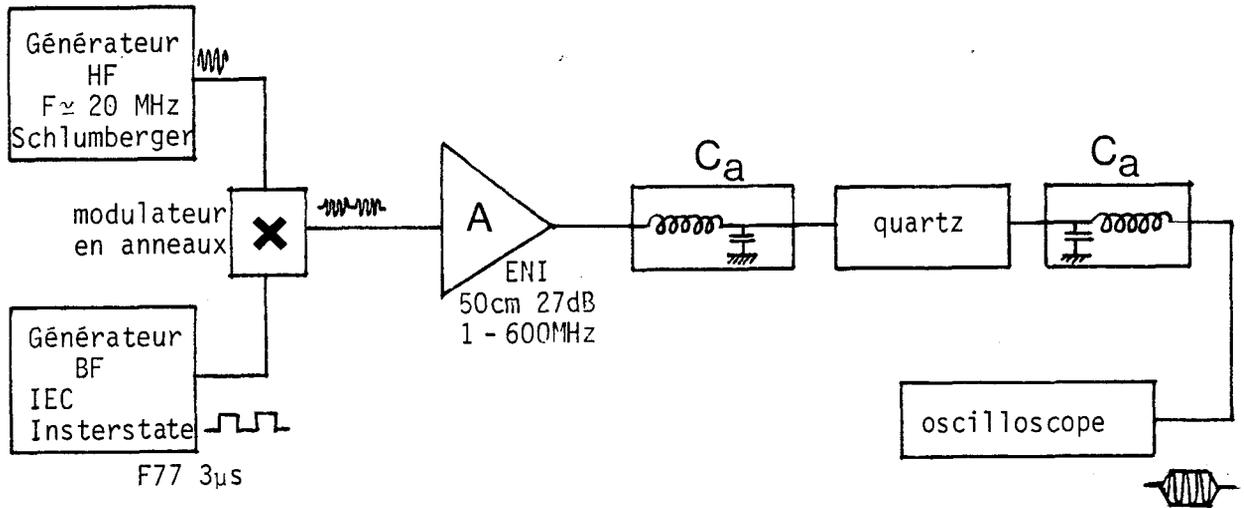


Figure IV.1.

Le signal délivré par le générateur HF est modulé par les créneaux d'un générateur d'impulsions. Après amplification, le signal est appliqué au transducteur émetteur à travers le circuit adaptateur d'impédance  $C_a$  accordé sur la fréquence de synchronisme des peignes.

La tension délivrée par le transducteur récepteur adapté est visualisée à l'oscilloscope.

## 1.1.1.2. Résultats

a) Absorption par extrémités dépolies: quartz  $Q_1$ .

Les échos successifs observables sur l'oscillogramme de la figure IV.2 sont très faibles ; le plus important composé au signal principal est déjà atténué de 32 dB environ.

b) Absorption par dépôts de Teflon : quartz  $Q_3$ .

L'écho visible est noyé dans le bruit (figure IV.3).

## 1.1.2. Relevé de la fonction de transfert en boucle ouverte

Deux matériels peuvent être utilisés : un voltmètre vectoriel, ou un wobulateur.

## 1.1.2.1. Relevé à l'aide d'un voltmètre vectoriel

a) Principe (Fig. IV.4)

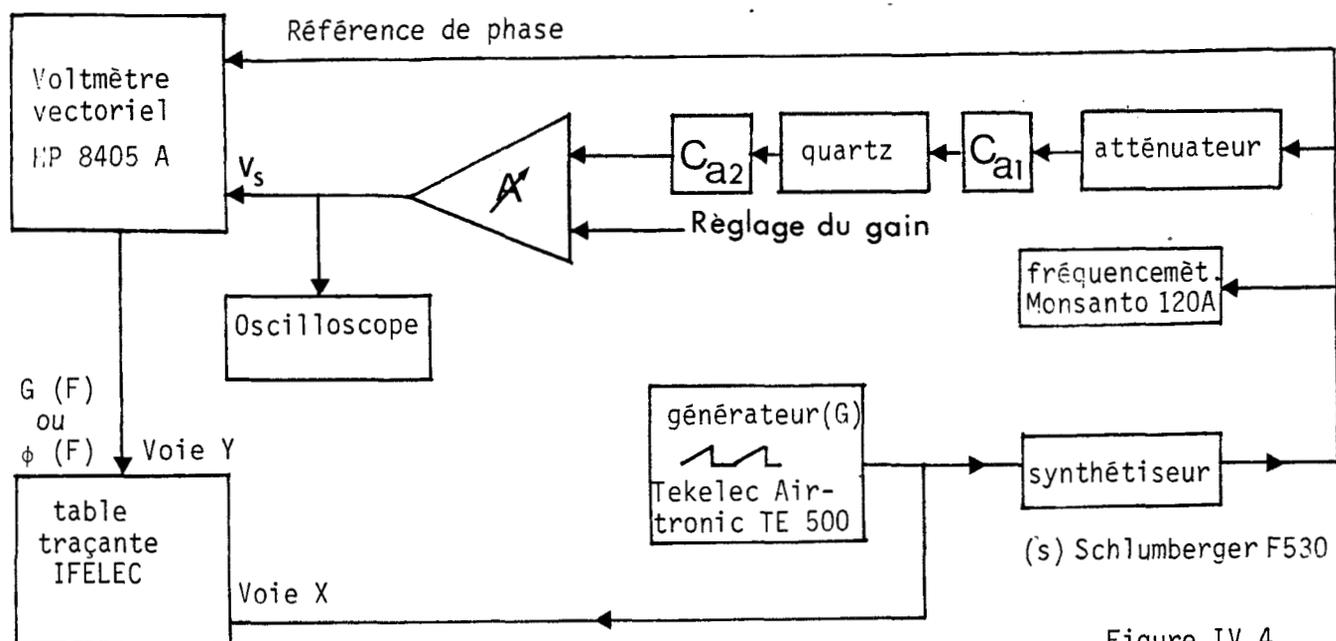


Figure IV.4.

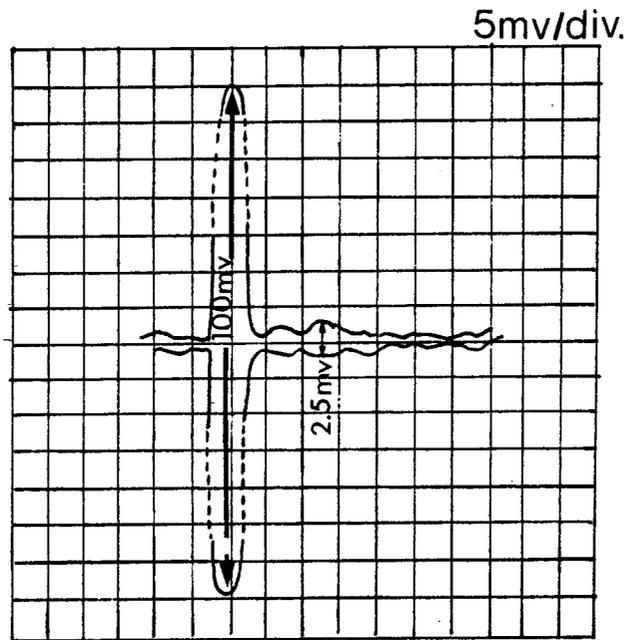


Figure IV.2.

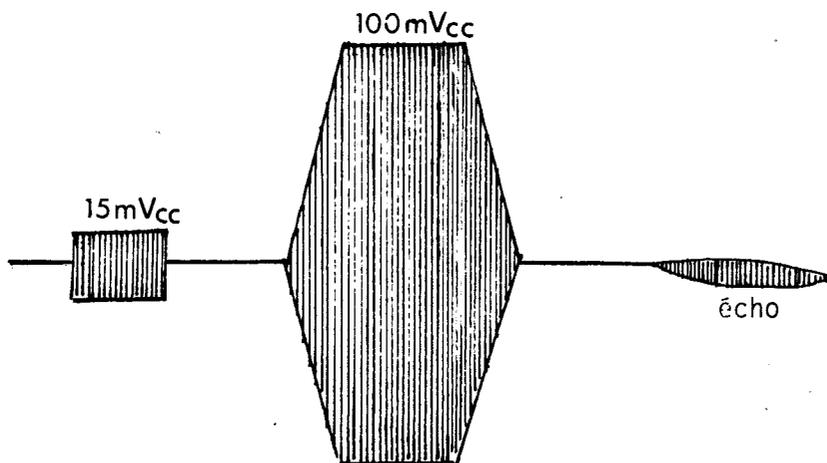


Figure IV.3.

Un générateur (G) fournit une rampe de tension qui commande l'évolution de la fréquence du signal HF du synthétiseur (S). Ce signal HF est ensuite envoyé au quartz à travers un atténuateur et le circuit d'adaptation  $Ca_1$ .

La tension délivrée par le peigne récepteur est appliquée à travers le circuit d'adaptation  $Ca_2$  à l'amplificateur A dont le gain est réglable par l'injection d'un courant. L'atténuateur et le gain G sont réglés de manière à ce qu'aucune distorsion n'apparaisse à l'oscilloscope, placé en sortie de l'amplificateur.

Le signal de sortie  $V_S$  de l'amplificateur et la tension de référence constante sont appliqués au voltmètre vectoriel (HP 8405 A) qui délivre les tensions continues  $G(F)$  ou  $\phi(F)$  respectivement proportionnelles au module de  $V_S$  et à sa différence de phase avec la tension de référence.

Nous pouvons enregistrer successivement  $G(F)$  et  $\phi(F)$  qui constituent le module et la phase de la fonction de transfert de la ligne à retard et de l'électronique associée.

#### b) Résultats

La figure IV.5 représente

$G(F)$  (courbe 1) et  $\phi(F)$  (courbe 2) pour  $19.7\text{MHz} < F < 20.9\text{MHz}$

pour le quartz  $Q_2$  dépoli aux deux extrémités ; les échos sont éliminés.

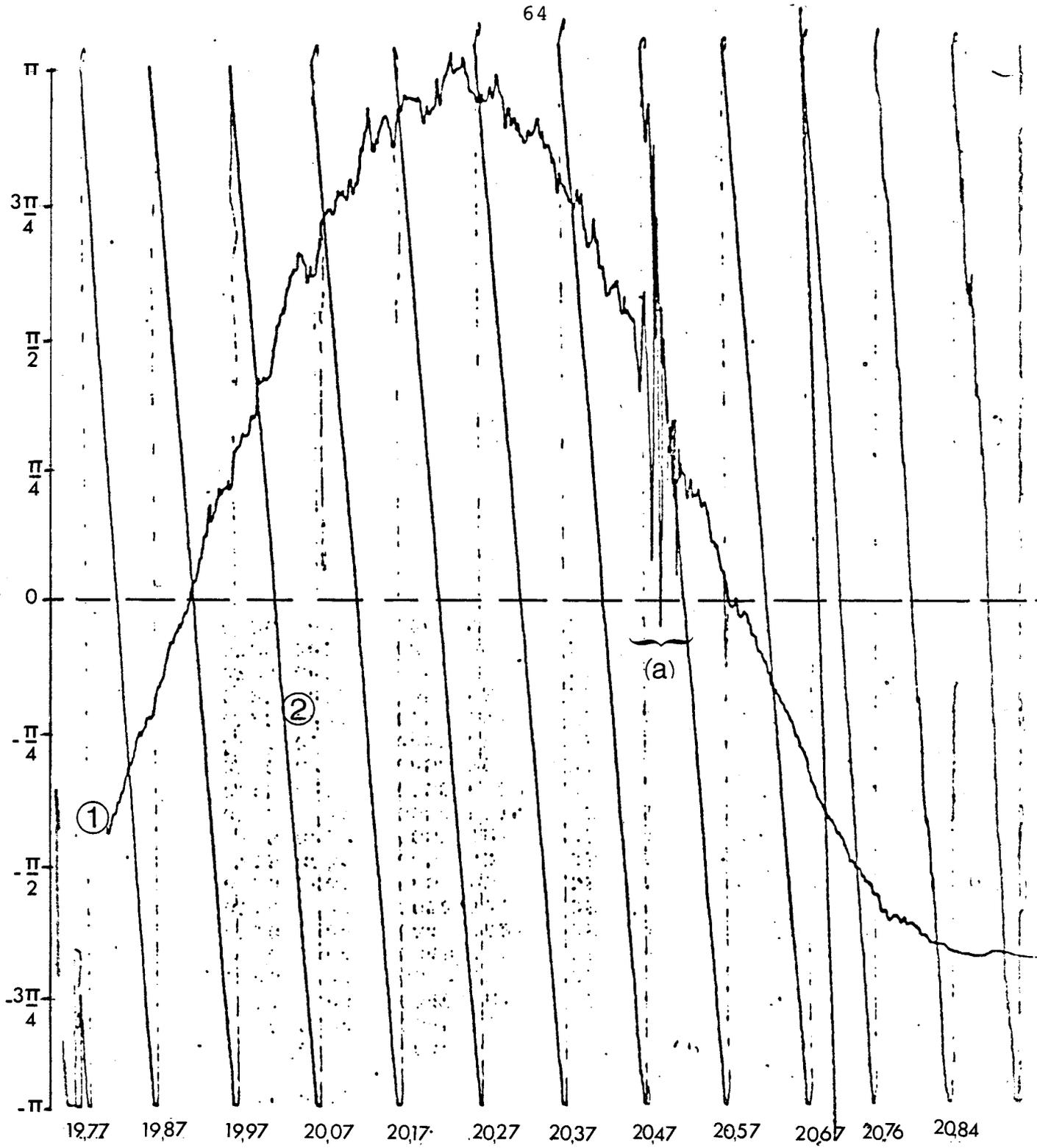


Figure IV.5.

Fonction de transfert en amplitude et en phase pour un quartz  $Q_2$   
(aux extrémités dépolies)

- ①  $G(F)$
- ②  $\phi(F)$

Les accidents (a) sont toutefois dus à un mode d'onde de volume et non d'onde de surface.

1.1.2.2. Relevé à l'aide d'un wobulateur (Sweeping Signal Generator HP 675 A)

a) Principe

Le principe reste sensiblement le même si ce n'est que le wobulateur fournit la tension d'amplitude constante à fréquence variable et délivre une tension proportionnelle au module  $G(F)$  de la fonction de transfert. La courbe de phase  $\phi(F)$  peut bien sûr être relevée au voltmètre vectoriel.

b) Résultats

Les courbes  $G(F)$  et  $\phi(F)$  pour  $19.380 < F < 21.280$  MHz sont données pour des quartz ne présentant plus de modes de volume.

Figures IV.6 et IV.7 : quartz à extrémités dépolies ( $Q_1$ )

Figures IV.8 : quartz avec absorbants de Téflon déposés à ses extrémités ( $Q_3$ ).

1.1.3. Qualité des absorbants acoustiques

Toutes ces méthodes de contrôle sont complémentaires. Elles permettent de qualifier les absorbants acoustiques.

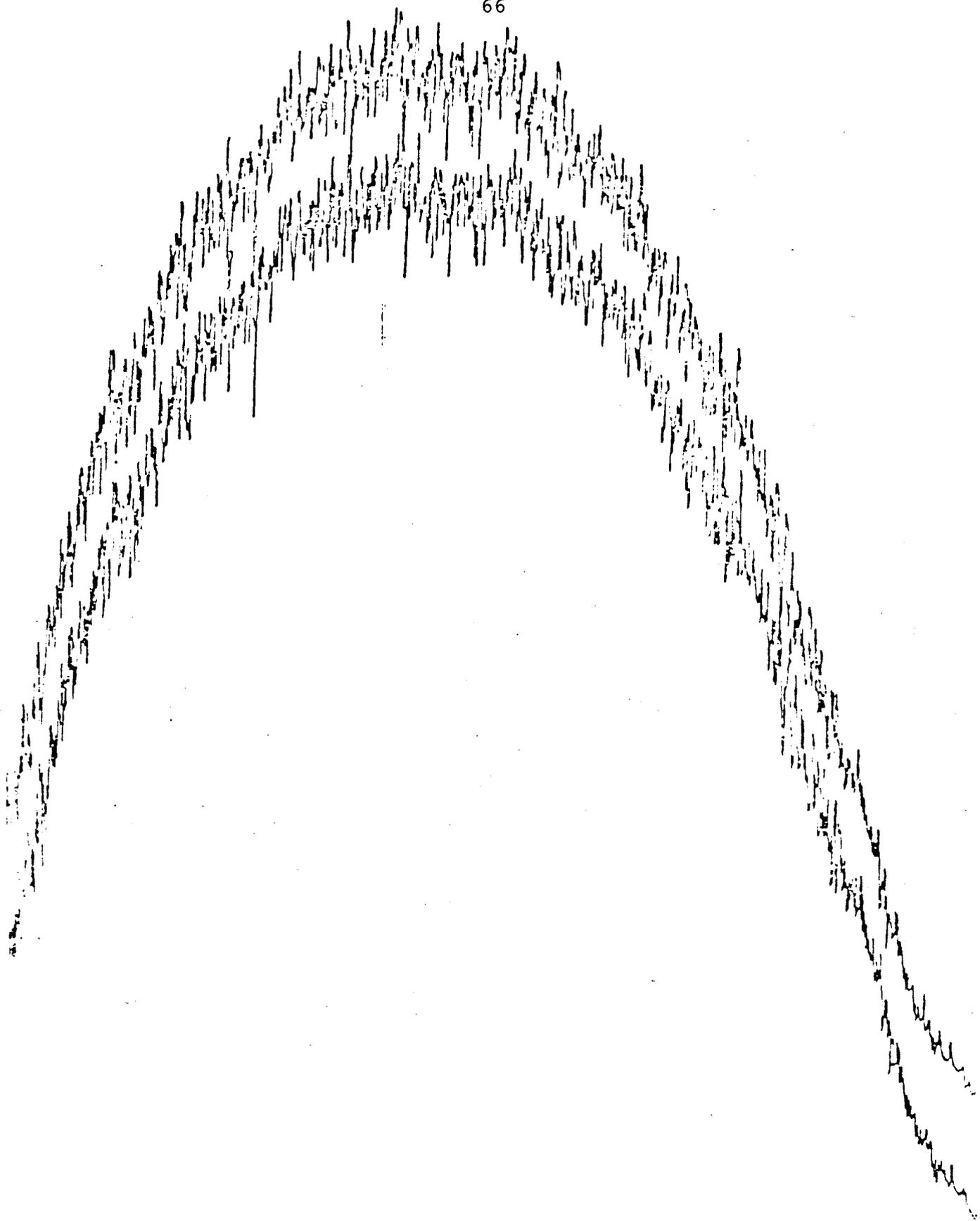


Figure IV.6.  
Fonction de transfert en amplitude de quartz  $Q_1$   
(extrêmités dépolies)

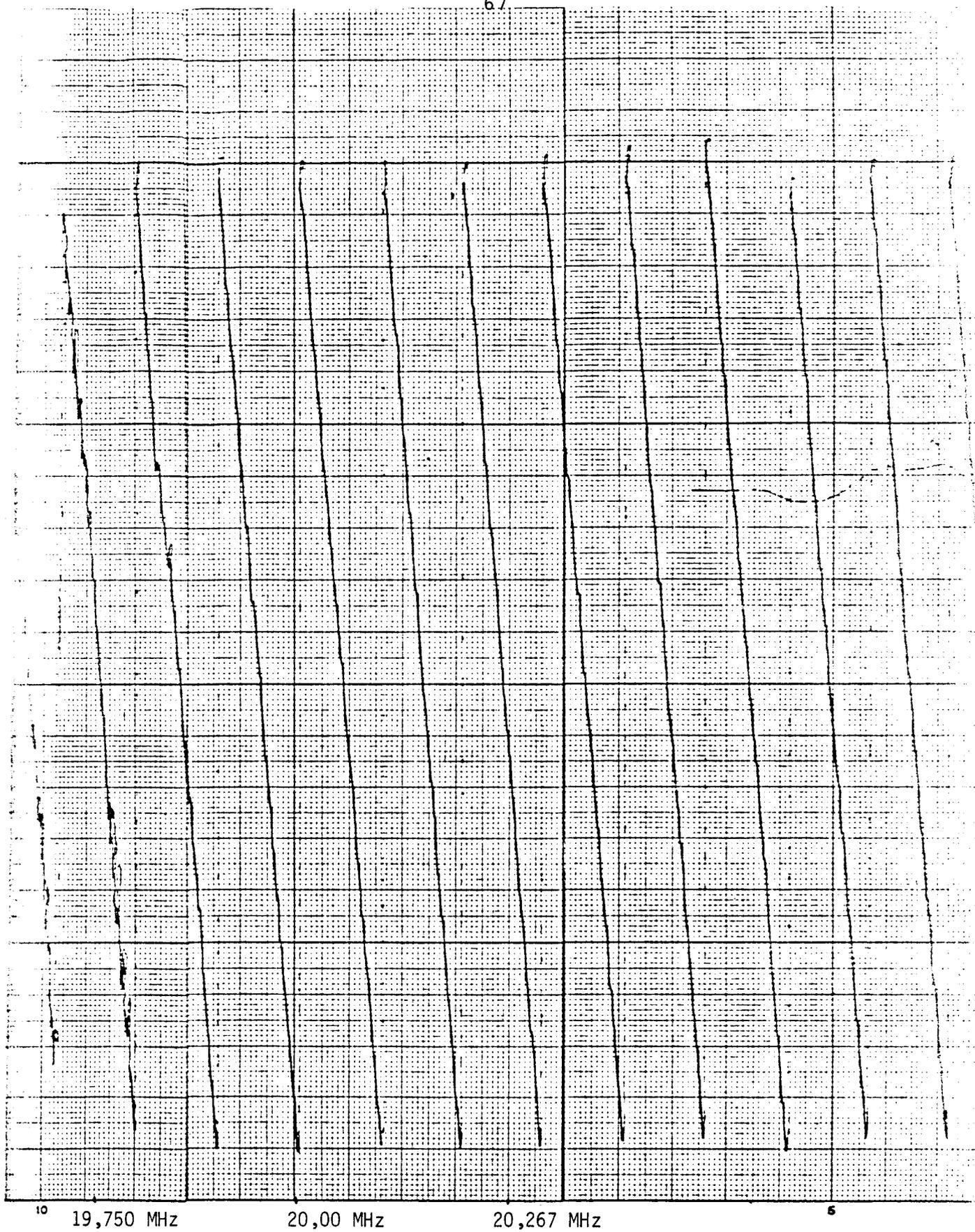


Figure IV .7.

Fonction de transfert en phase du quartz  $Q_1$  (extrémités dépolies)

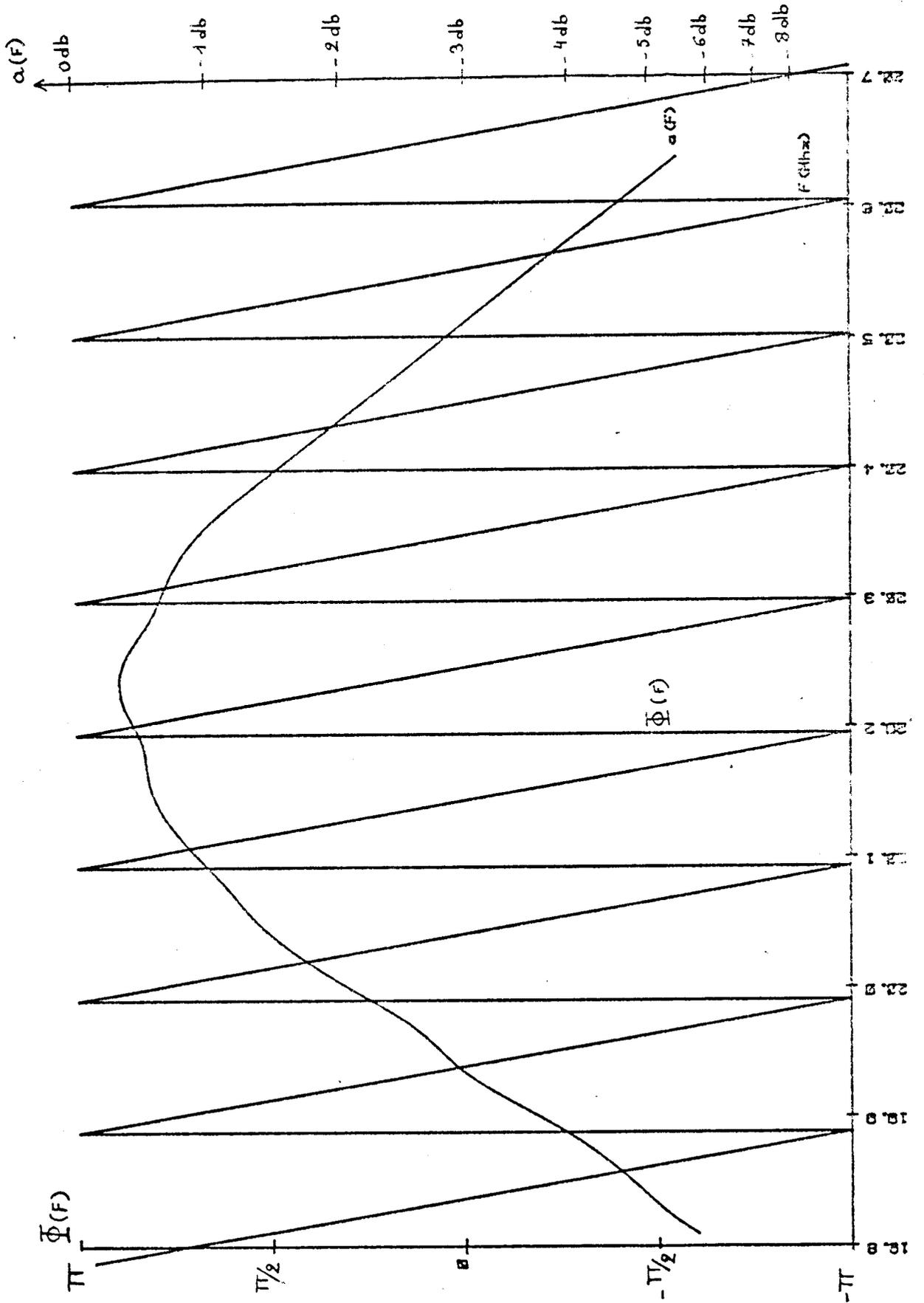


Figure IV.8.

Fonction de transfert du quartz  $Q_3$  (absorption des échos par téflon)

Les courbes  $G(F)$  correspondant à des quartz dépolis sur leurs extrémités fig.IV.5, 6 et 7 présentent un tracé irrégulier semblable à une superposition de bruit bien qu'il ne s'agit nullement de bruit comme le souligne le double relevé de la fig.IV.6. Ces accidents sont dus aux ondes acoustiques diffusées par le dépoli des extrémités du quartz plutôt que réellement absorbées.

Les courbes de phases  $\phi(F)$  ne sont pas rigoureusement linéaires bien que les défauts soient moins apparents.

Ces défauts sont complètement absents des courbes fig.IV.8. Cela traduit la supériorité des absorbants de Téflon sur ceux obtenus par dépoli.

Nous utiliserons donc pour les expériences ultérieures le quartz  $Q_3$ .

1.2. Contrôle thermique et variation de la vitesse en fonction de la température (cas d'un milieu non dispersif).

Ce contrôle est effectué à haut vide ( $10^{-8}$ mbar) à l'aide du quartz  $Q_3$ , tout gaz ayant été désorbé à la surface du quartz éventuellement par un réchauffement antérieur.

En partant d'une température basse ( $70^\circ\text{K}$  par exemple), régulation 2 arrêtée, et le système de mesure acoustique en fonctionnement normal, on affiche une température de consigne élevée ( $300^\circ\text{K}$  par exemple) à la régulation 1.

L'enregistrement du début de l'évolution de la fré-

quence en fonction du temps (figure IV.9) montre la linéarité de réponse du système.

En revanche, si on utilise un quartz à extrémités dépolies ( $Q_1$  ou  $Q_2$ ) on observe des sauts de fréquences de quelques centaines de Hertz qui rendent inutilisable le système. C'est la raison qui nous a fait choisir uniquement le Téflon pour absorbeur acoustique des systèmes utilisés en physisorption.

Nous avons déterminé la pente des droites représentant les variations de fréquence avec la température. Les mesures ont été recommencées trois fois à plusieurs jours d'intervalle et ont abouti à

$$\frac{\partial F}{\partial T} = 415 \text{ Hz}/^\circ\text{K} \pm 5 \text{ Hz}$$

La stabilité de fréquence de un Hertz impose toute chose égale par ailleurs, une stabilité de température du quartz de  $2,5 \times 10^{-3}^\circ\text{K}$ .

La pente  $\frac{\partial F}{\partial T}$  étant maintenant connue, nous en déduisons le coefficient de température  $\frac{1}{v_R} \frac{\partial v_R}{\partial T}$  de la ligne donné par l'équation (2.11) (chapitre 2§2.3.4)

Cette équation s'écrivait :

$$\frac{1}{v_R} \frac{\partial v_R}{\partial T} = \alpha + \frac{k}{F} \frac{\partial F}{\partial T} + \frac{v_R}{2\pi FL} \left( \frac{\partial \phi_E}{\partial T} + \frac{\partial \phi_T}{\partial T} \right) \quad (4.1)$$

où on peut adopter pour le coefficient de dilatation les valeurs suivantes 25

$$\alpha = \alpha_x = \alpha_y = 14,3 \times 10^{-6} \text{ par degré}$$

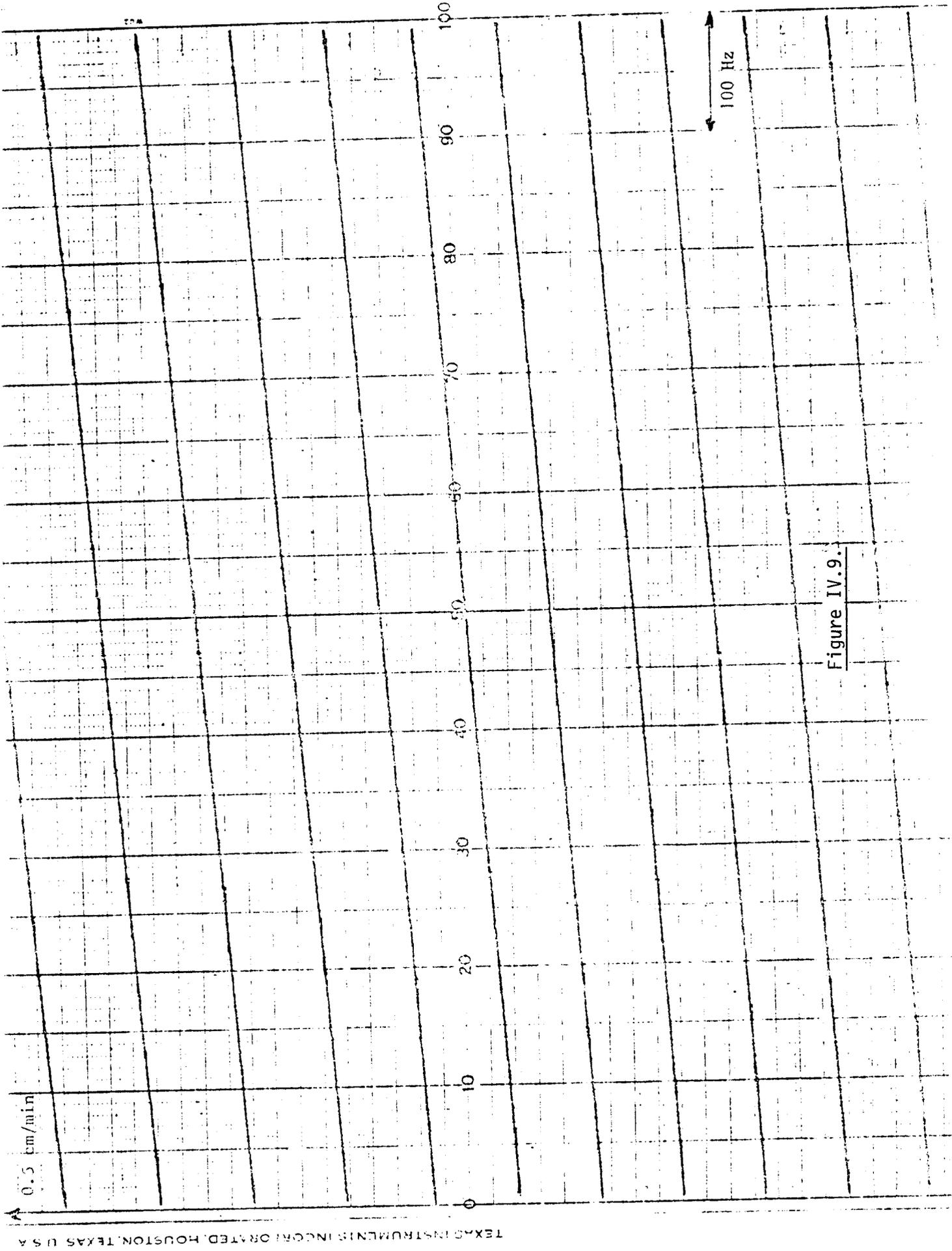


Figure IV.9.

En reprenant les valeurs du chapitre 2§2.3.3, F étant voisin de 20 MHz

$$\frac{k}{F} \frac{\partial F}{\partial T} = 12,1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$$

Si on admet que le terme  $\frac{\partial \phi_E}{\partial T}$  est négligeable grâce à la stabilisation thermique et que  $\frac{\partial \phi_E}{\partial T}$  n'excède pas quelques millièmes, avec  $\frac{v_R}{2\pi L F} = 7,8 \times 10^{-4}$  le dernier terme de l'équation (4.1) est de l'ordre de  $10^{-6}$  et peut être négligé.

Dans ce cas

$$\frac{1}{v_R} \frac{\partial v_R}{\partial T} = 26,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$$

## 2. MESURE DE PHYSISORPTION

### 2.1. Méthode expérimentale

Une fois la température du quartz stabilisée, nous faisons croître par paliers la pression du gaz rare environnant le quartz. Nous enregistrons l'évolution de la fréquence dans le même temps ce qui nous permet de tracer les courbes  $\Delta F$  en fonction de P ( $\Delta F = F_B - F_i$ ,  $F_i$  fréquence initiale des battements).

Comme nous l'avons déjà souligné au chapitre 3 (§3) notre système est difficilement étuvable ce qui pose un problème : en effet les parois de l'enceinte ont piégé des atomes étrangers à ceux dont on veut étudier la physisorption, qui désorbent très lentement quand on fait le vide, et ensuite, qui se condensent à des températures

plus élevées que la température de travail (40 à 75°K). Pour minimiser cet inconvénient, nous procédons ainsi :

La pression dans l'enceinte étant d'environ  $10^{-8}$ mbar, nous réchauffons la surface du quartz en affichant une température de consigne supérieure de quelques dizaines de degrés à celle retenue pour l'expérience. Cette température sera maintenue pendant une dizaine d'heures, la régulation thermique étant arrêtée.

Les systèmes électroniques (synthétiseur, C.A.G., alimentation du quartz...) sont alors mis en route ; un fonctionnement stable réclame un temps de préchauffage d'environ une heure.

Avant de redescendre la température du quartz, nous nous plaçons dans une atmosphère du gaz rare, dont nous désirons étudier la physisorption à une pression de  $10^{-6}$ mbar environ (cette pression choisie doit rester nécessairement inférieure à celle où débute le phénomène de physisorption). Après un rinçage de l'enceinte avec ce gaz en maintenant la pression à cette valeur, la pompe ionique est isolée de la zone de mesure par la vanne tiroir  $V_5$ .

Cette opération cherche à fortement diminuer le taux d'atomes étrangers dans l'enceinte.

Nous affichons ensuite comme température de consigne la température de l'isotherme que nous désirons relever. Nous constatons que lors de la descente en température, la pression augmente faiblement.

Une fois la température atteinte et la fréquence en voie de stabilisation, nous mettons la régulation thermique en fonctionnement et nous attendons quelques instants la stabilisation ( $\approx 2$  minutes).

Nous suivons l'enregistrement de la fréquence, de la tension d'erreur d'asservissement thermique et éventuellement la valeur de la résistance de platine fixée sur la boîte renfermant le quartz. Lorsque la fréquence reste stable à quelques Hertz près, les mesures peuvent commencer :

Nous injectons le gaz étudié dans l'enceinte pour obtenir des pressions constantes de valeurs successives croissantes : croissance par paliers dans la gamme  $10^{-7}$  à 1 mbar. Nous admettons que le gaz condensé à la surface du quartz est en équilibre avec le gaz environnant lorsque la fréquence enregistrée est constante. De ce fait, le délai pour atteindre l'équilibre est d'environ une quinzaine de minutes après chaque variation de pression.

A chaque palier de pression, nous notons la variation de fréquence correspondante. Nous traçons alors  $\Delta F = f(P)$ .

Lors de la désorption, nous utilisons le même processus en sens inverse : nous diminuons la pression dans l'enceinte, par paliers, à l'aide d'abord de la pompe à sorption ( $P_2$  ou  $P_3$ ) et ensuite de la pompe ionique  $P_4$  et nous notons la variation de fréquence correspondante.

## 2.2 Relevés d'isothermes $\Delta F = f(P)$

Nous avons relevé les isothermes de l'Argon et du

Krypton  $\Delta F = f(P)$  (en coordonnées logarithmiques). Chaque relevé réclame environ une dizaine d'heures, la stabilisation de fréquence nécessitant une quinzaine de minutes à chaque variation de pression.

On trouvera ici :

- Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'Argon de  $40^\circ$  à  $55^\circ\text{K}$  tous les  $5^\circ\text{K}$  (fig.IV.10 à 13). Chaque isotherme est relevé après réchauffement du quartz à  $80^\circ\text{K}$ .

L'isotherme à  $60^\circ\text{K}$  n'a pu être relevé : en effet avec la limite de pression maximale de nos expériences ( $P \leq 10^{-1}\text{mB}$ ) à cette température le phénomène de physisorption n'apparaît pas.

- Les isothermes d'adsorption et de désorption du Krypton de  $55^\circ$  à  $75^\circ\text{K}$  tous les  $5^\circ\text{K}$  (fig.IV.14 à 19) relevés, de même, après réchauffement du quartz à  $80^\circ\text{K}$  pour chacun des trois premiers, à  $90^\circ\text{K}$  pour les deux derniers.

### 2.3 Observation des isothermes

#### 2.3.1. Physisorption d'Argon

Au cours de la physisorption d'Argon, la fréquence augmente avec la pression, passe par un palier parfois très marqué (fig.IV.12-IV.13) puis croît plus rapidement au voisinage d'une pression limite  $P_0$  sauf dans un cas où la fréquence évolue en sens contraire (fig. IV.10).

Cette forme s'apparente à celle des isothermes de type II, (fig.I.3)

La pression limite  $P_0$  a été déterminée de la façon suivante :

En injectant du gaz à une pression  $P$  supérieure à  $P_0$  la stabilisation à la pression  $P$  est impossible et on assiste à une "condensation" et à un retour à l'équilibre à la pression  $P_0$  avec de brusques variations de fréquence.

Afin de "situer" la pression  $P_0$ , nous avons recherché les valeurs théoriques de la pression de vapeur saturante d'Argon, que nous avons regroupées dans le tableau 1 :

\*  $P_{01}$  est calculée à l'aide de la formule de Dupré (annexe 2) par extrapolation des courbes de vapeur saturante en fonction de la température fournies par "l'Air Liquide", pour un équilibre liquide-vapeur.

\*  $P_{02}$  est calculée, pour une phase tridimensionnelle, à l'aide de la loi :

$\log P = B - \frac{A}{T}$ , utilisée par A. Thomy, X. Duval et J. Regnier <sup>26</sup> avec  $A = 953,899 \text{ K}$  et  $B = 22,5210$  <sup>27</sup>, dans une gamme de température très proche de la nôtre (66K - 83.8K).

\*  $P_{03}$  est obtenue à partir des courbes de pression de vapeur d'après Honig et Hook <sup>28</sup> pour un équilibre liquide-vapeur ou solide-vapeur entre 10 et 400°K.

## ARGON

	40°K	45°K	50°K	55°K
$P_{0mB}$	$2,70 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$0,72 \times 10^{-1}$	0,68
$P_{1mB}$	$2,64 \times 10^{-4}$	$8,68 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-1}$	1,07
$P_{2mB}$	$26,5 \times 10^{-4}$	$37,6 \times 10^{-3}$	$3,13 \times 10^{-1}$	1,77
$P_{3mB}$	$30,0 \times 10^{-4}$	$66,5 \times 10^{-3}$	$6,65 \times 10^{-1}$	6,65

Tableau 1

La comparaison avec les valeurs mesurées  $P_0$  (suivant la procédure décrite précédemment (tableau 1) fait souvent apparaître des écarts significatifs d'un facteur 10 pouvant faire craindre que l'asymptote verticale éventuelle n'ait pas été suffisamment approchée expérimentalement.

On notera également qu'en dépit des précautions prises les courbes de désorption s'écartent plus ou moins largement de celle d'adsorption mais en présentant des zones de contact parfois étendues (fig.IV.11 à 13).

## 2.3.2. Physisorption de Krypton

Les isothermes d'adsorption de Krypton présentent un phénomène particulier. Dans cette phase la fréquence d'abord stable ou quelques fois légèrement croissante (fig.IV.14-55°K) passe ensuite par un minimum parfois très accentué (fig.IV.14-15 (55°K) ; IV.17 (65°K) et IV.18 (70°K)) avant de croître à nouveau. Le phénomène est toutefois à peine marqué à 60°K (fig.IV.16), voire même absent à 75°K (fig.IV.19).

En revanche la désorption est régulière, la fréquence diminue en même temps que la pression, les paliers étant

obtenus très rapidement ce qui confirme que les atomes de Krypton sont peu liés à la surface.

Enfin les valeurs asymptotiques  $P_0$  mesurées restent ici toujours très inférieures (sauf à 55°K) aux valeurs de pression saturante de gaz :  $P_{O_1}$ ,  $P_{O_2}$ ,  $P_{O_3}$  (tableau 2)  $P_{O_2}$  étant calculé en prenant

$$A = 1355.65 \text{ K et } B = 22.974 \text{ }^{\circ}\text{K}^2$$

dans la gamme de température 72-91°K

#### KRYPTON

	55°K	60°K	65°K	70°K	75°K
$P_{O_{mB}}$	$2,50 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-3}$	$0,95 \times 10^{-2}$	$0,50 \times 10^{-1}$	$3,20 \times 10^{-1}$
$P_{O_{1mB}}$	$1,65 \times 10^{-4}$	$2,34 \times 10^{-3}$	$2,10 \times 10^{-2}$	$1,32 \times 10^{-1}$	$6,24 \times 10^{-1}$
$P_{O_{2mB}}$	$18,7 \times 10^{-4}$	$3,80 \times 10^{-3}$	$8,31 \times 10^{-2}$	$0,37 \times 10^{-1}$	$13,4 \times 10^{-1}$
$P_{O_{3mB}}$	$100 \times 10^{-4}$	$133 \times 10^{-3}$	$66,5 \times 10^{-2}$	$13,3 \times 10^{-1}$	$6,65 \times 10^{-1}$

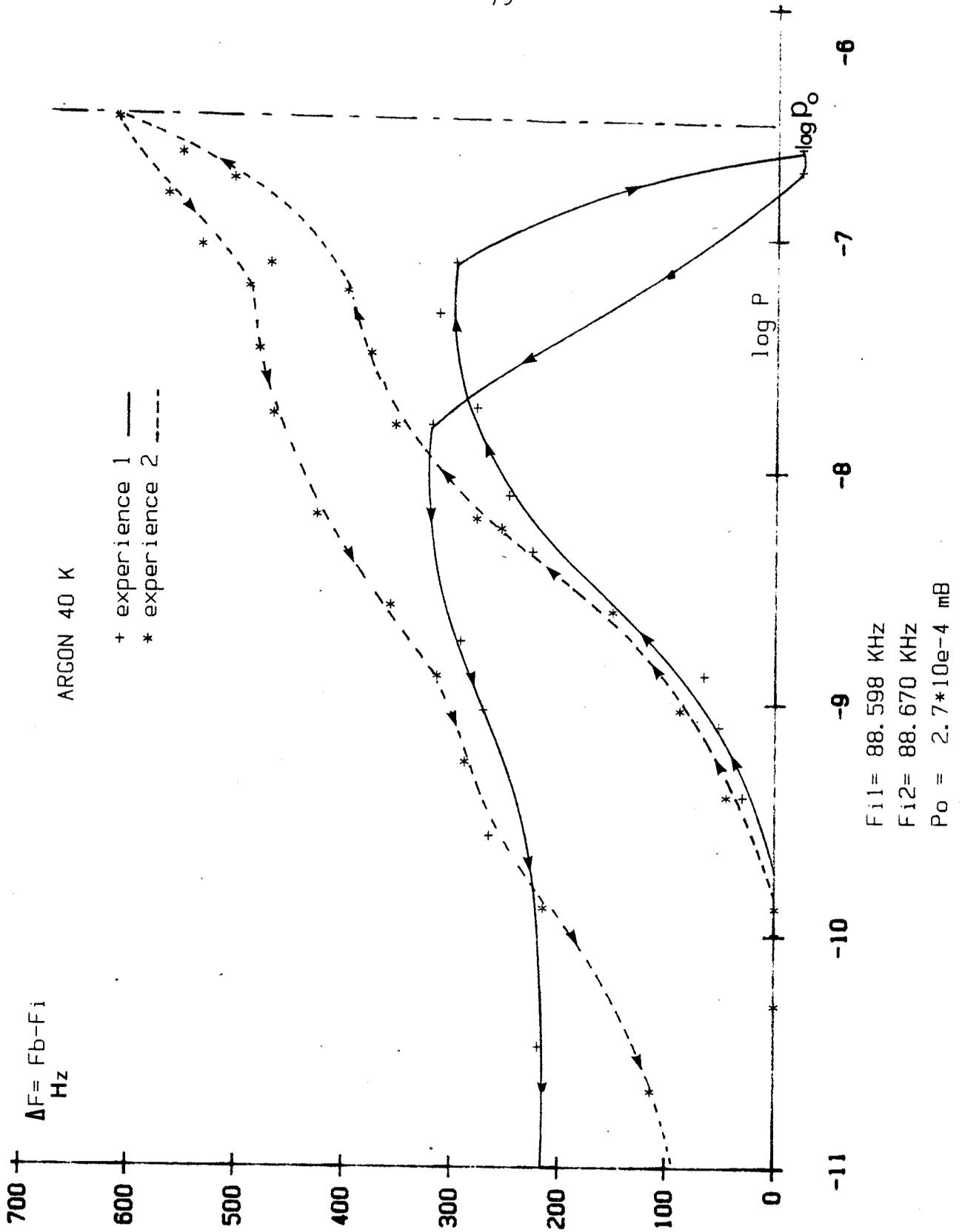
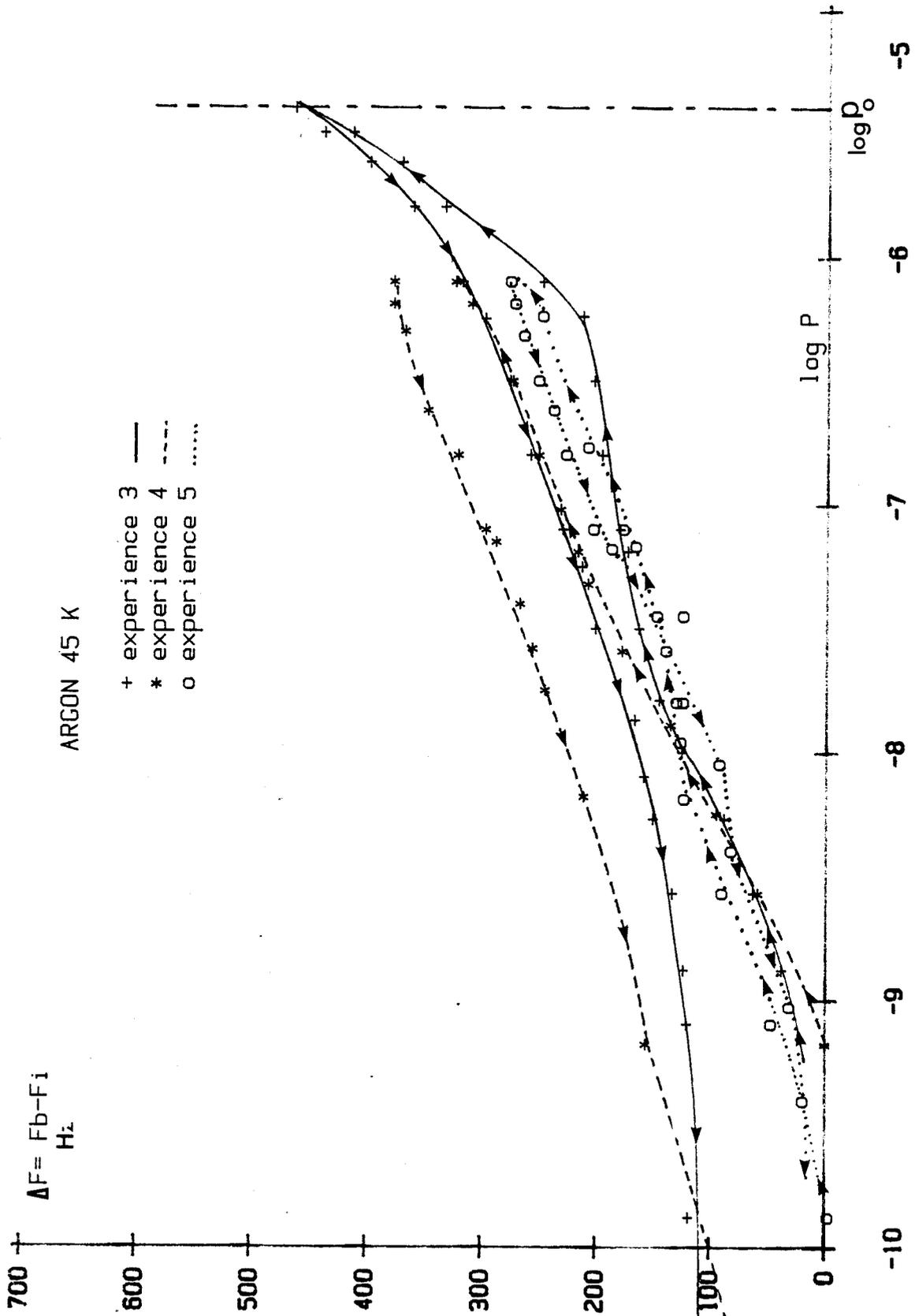
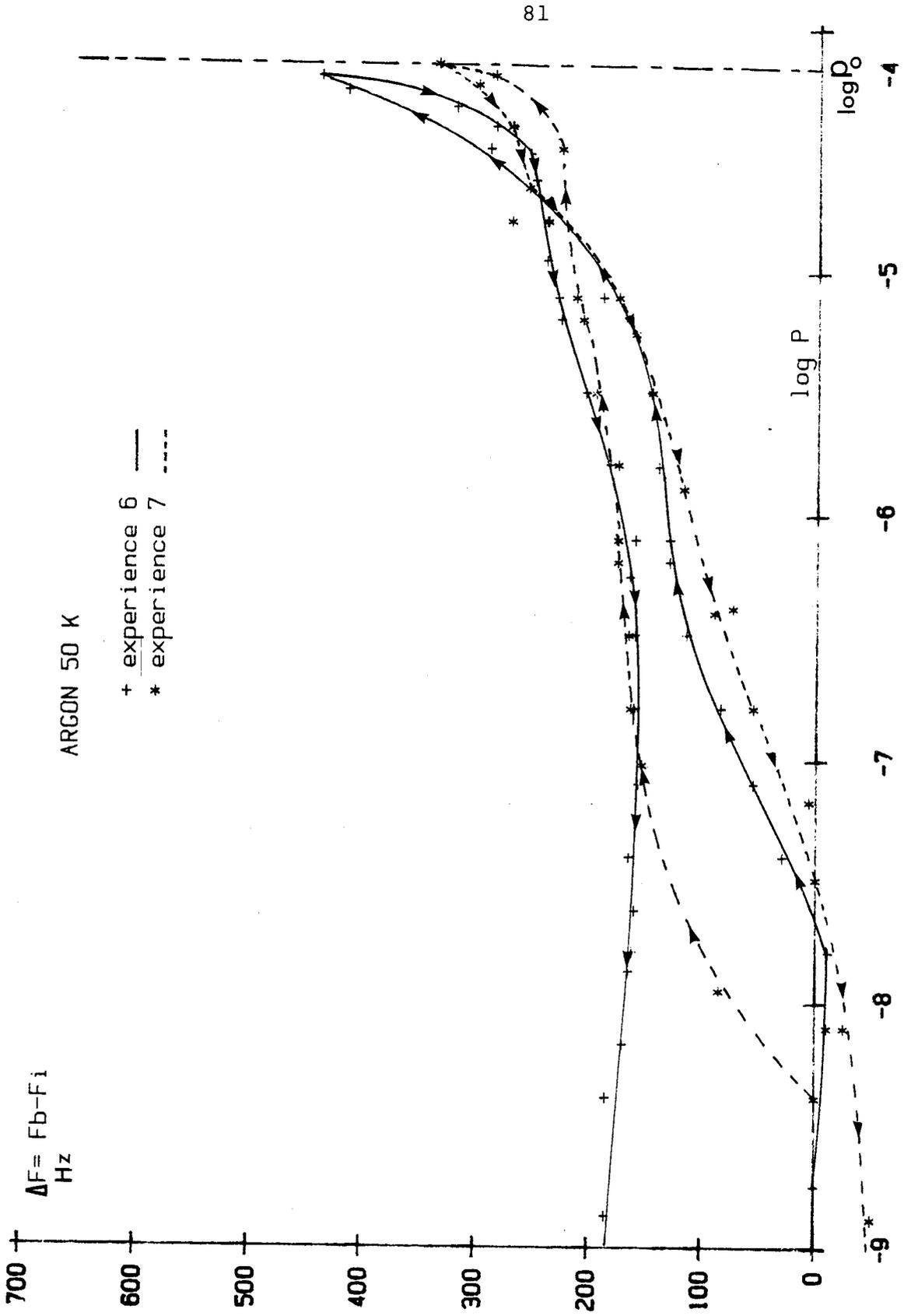


Figure IV-10



F13= 11.837 KHz  
F14= 11.788 KHz  
F15= 11.855 KHz  
Po = 4\*10e-3 mB

Figure IV-11



$F_{i6} = 14.884 \text{ KHz}$   
 $F_{i7} = 14.890 \text{ KHz}$   
 $P_0 = 0.72 \cdot 10^{-1} \text{ mB}$

Figure IV-12

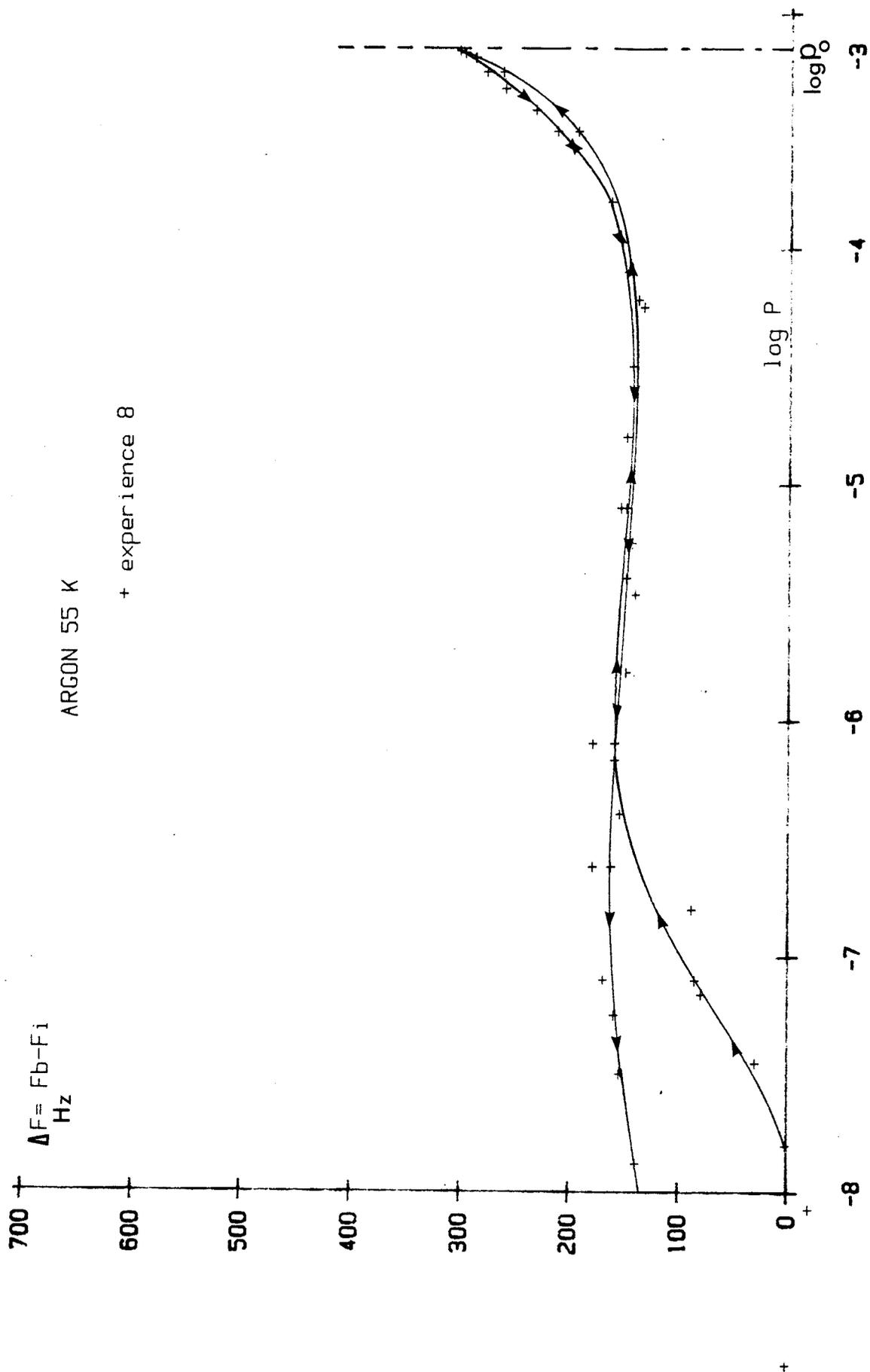
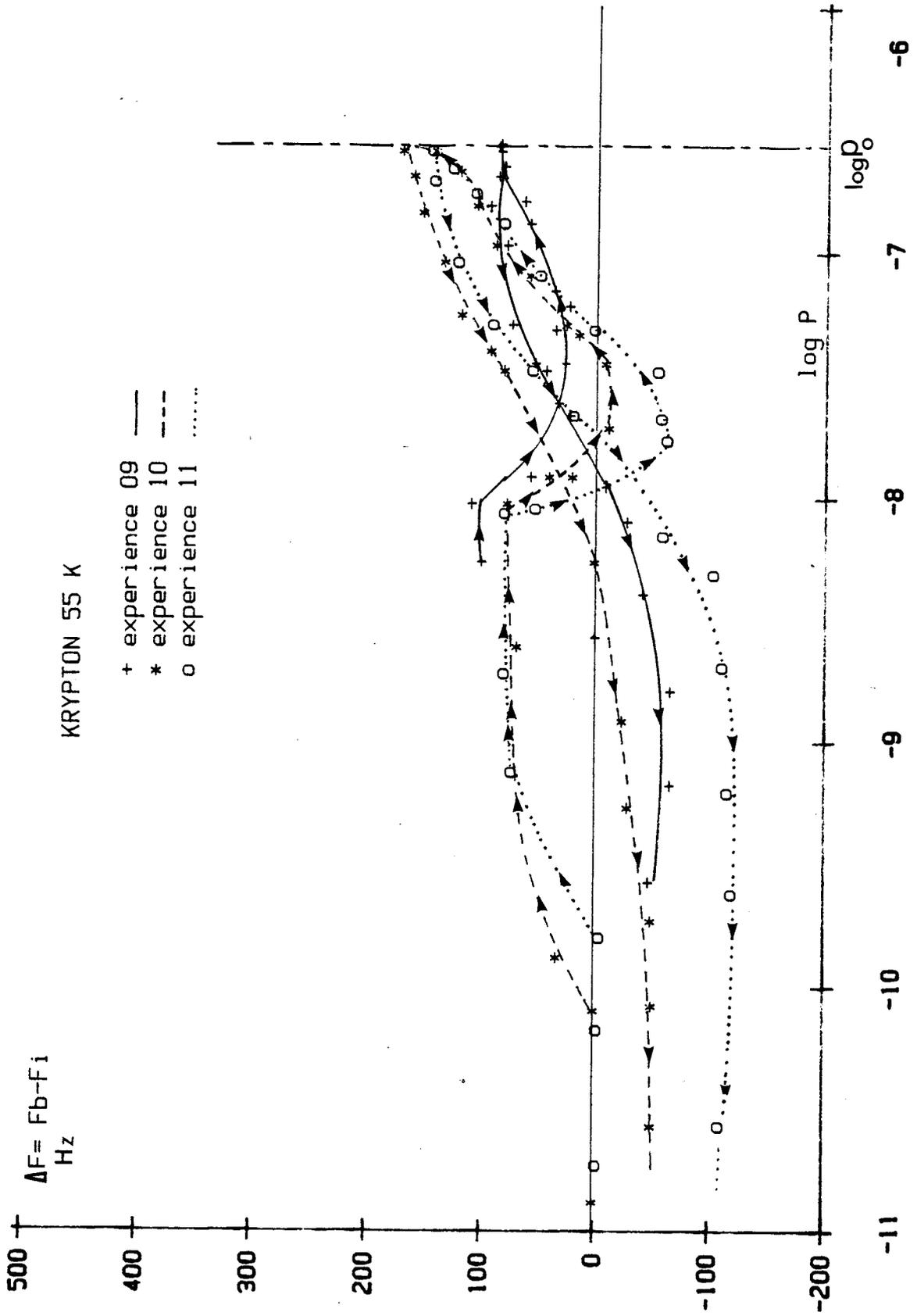
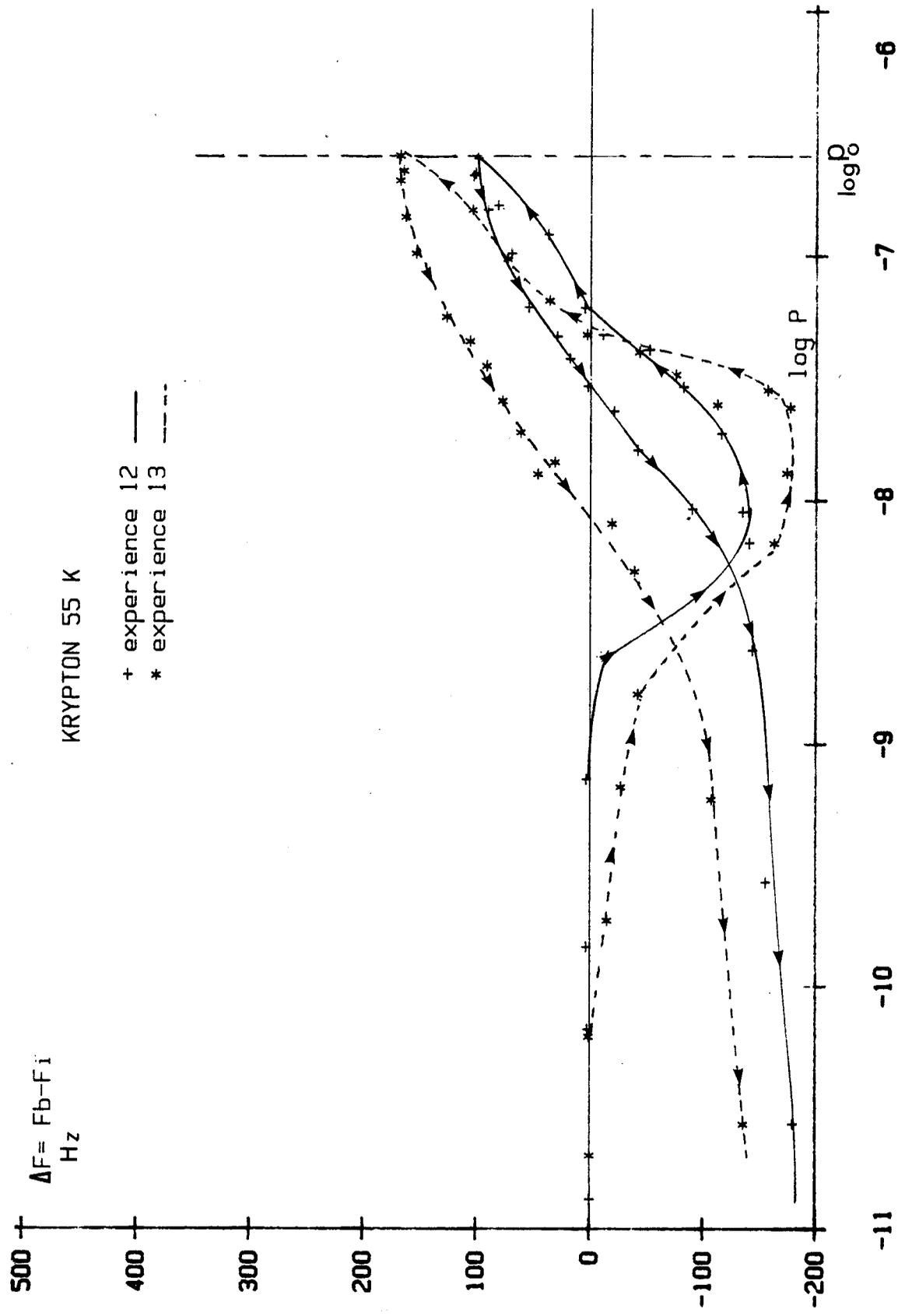


Figure IV-13



$F_{i09} = 95.072$  KHz  
 $F_{i10} = 95.146$  KHz  
 $F_{i11} = 95.133$  KHz  
 $P_0' = 2.5 \cdot 10^{-4}$  mB

Figure IV-14



Fi12= 95.065 KHz  
Fi13= 95.111 KHz  
Po = 2.5\*10e-4 mB

Figure IV-15

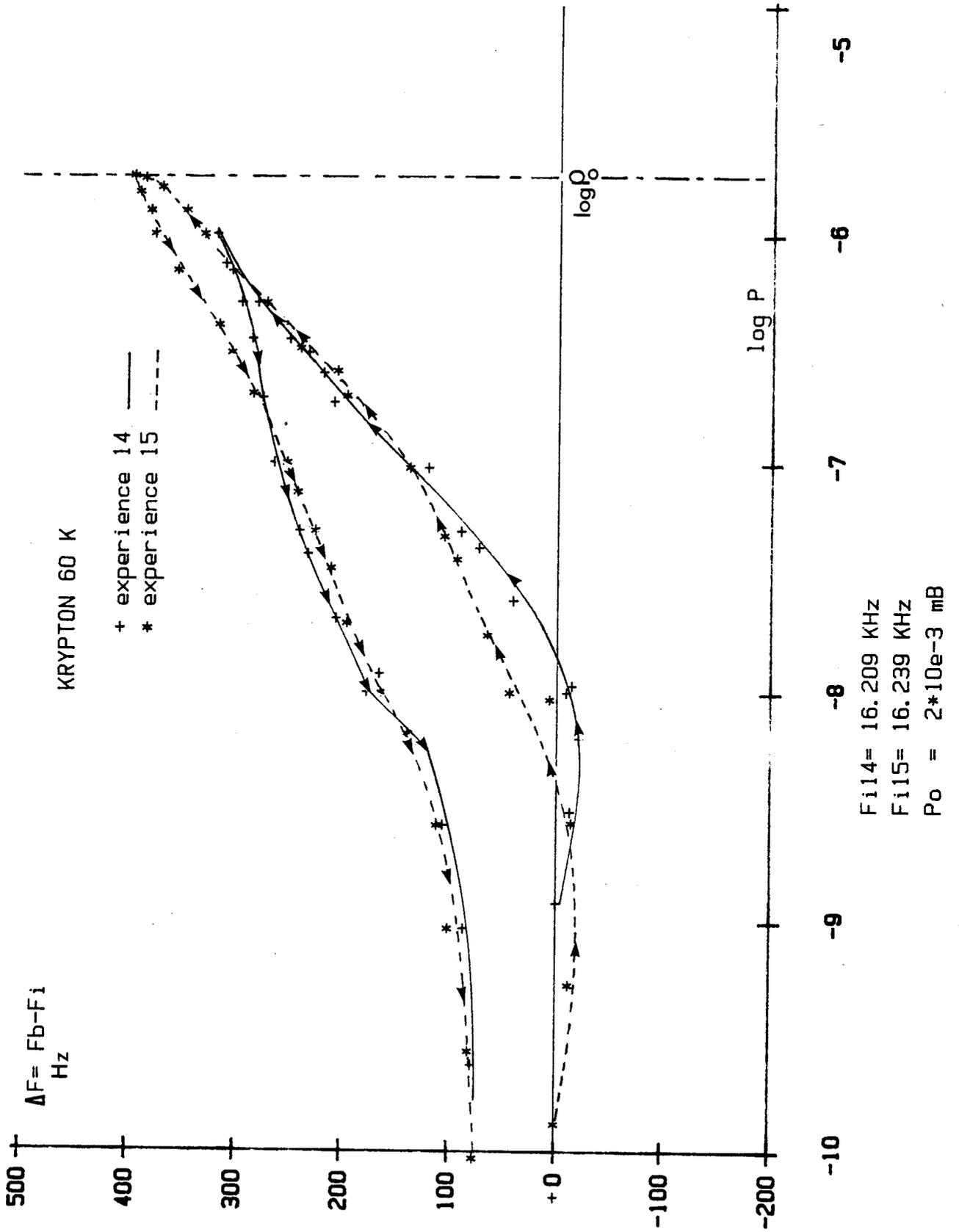


Figure IV-16

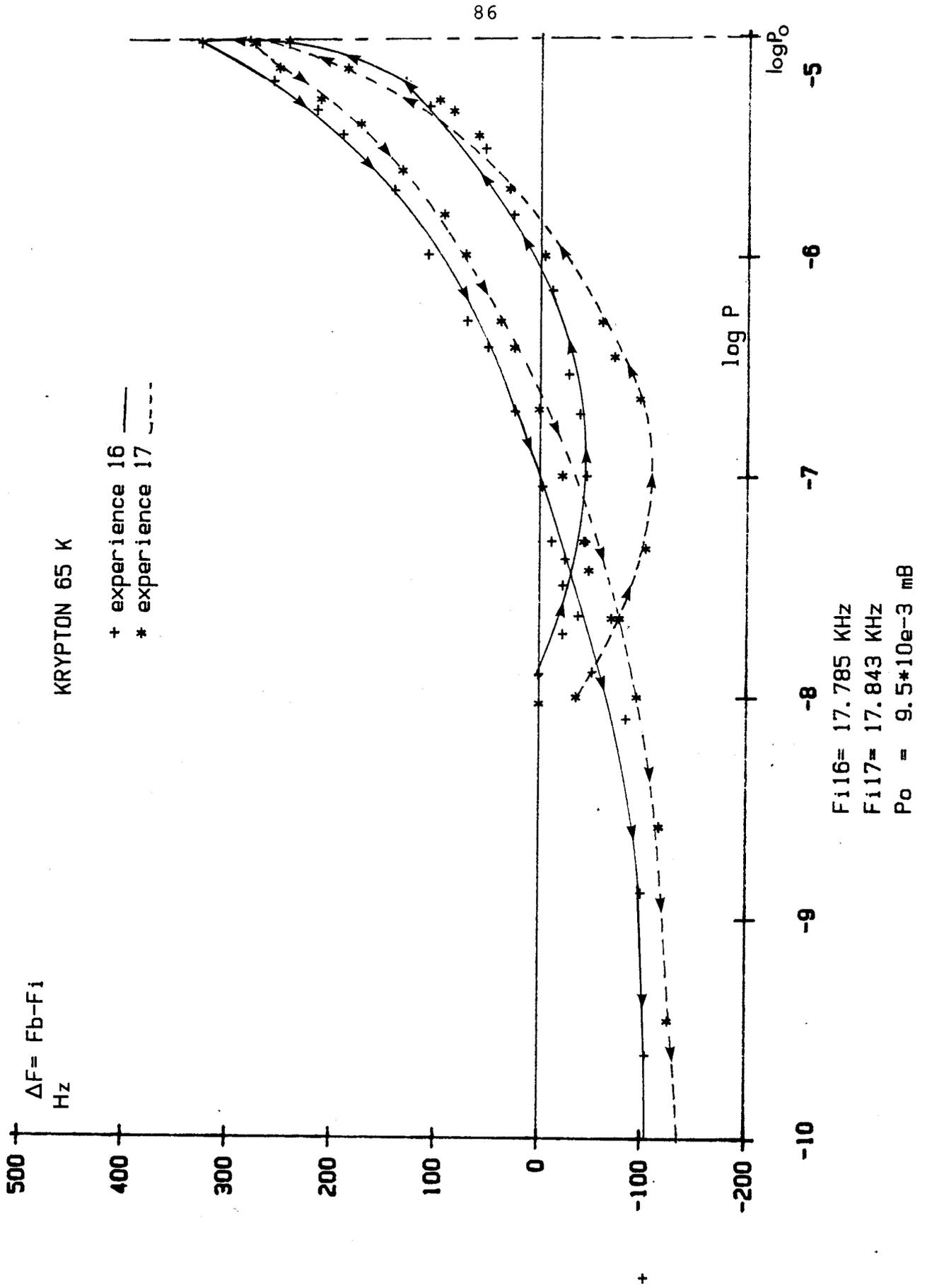
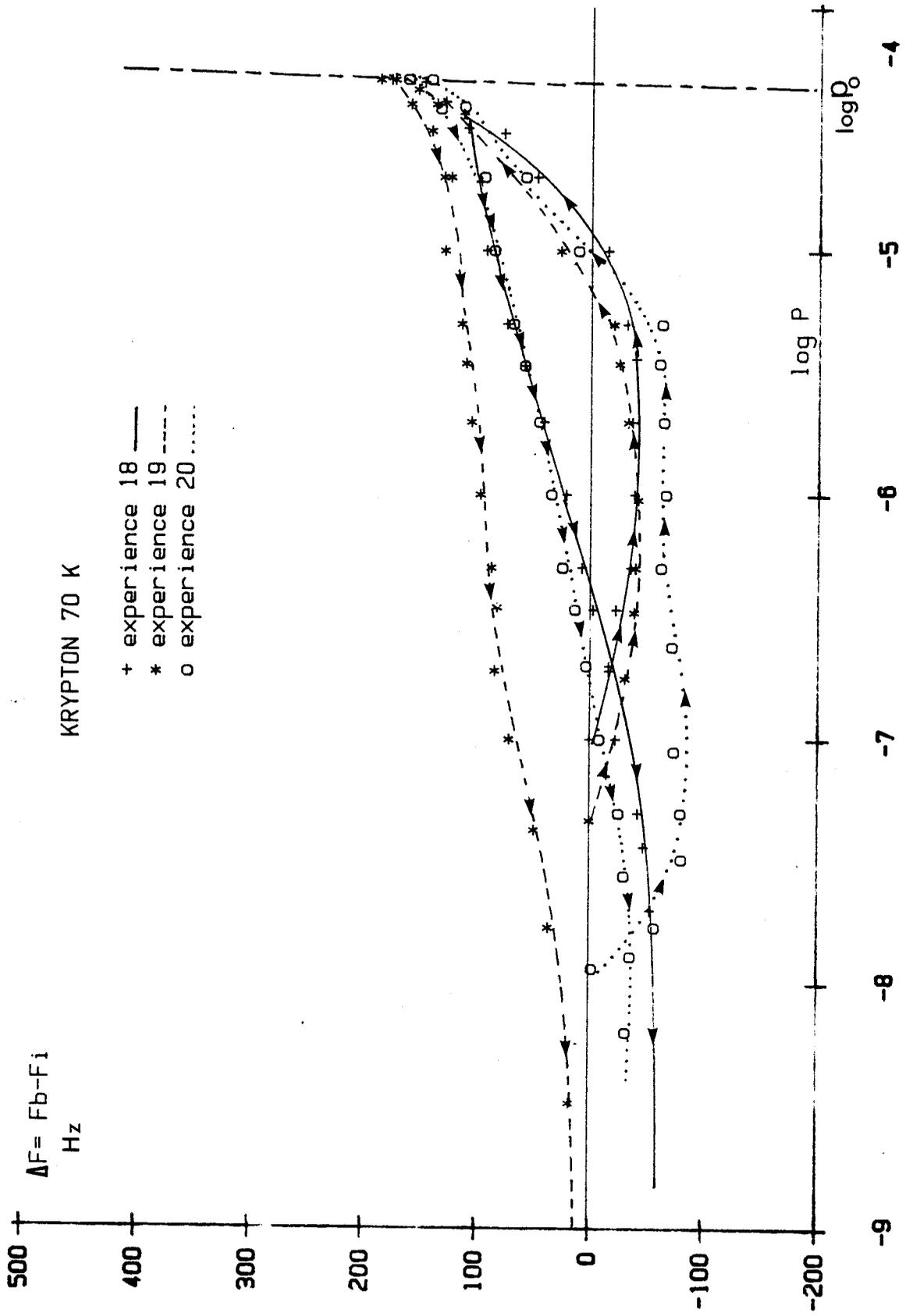
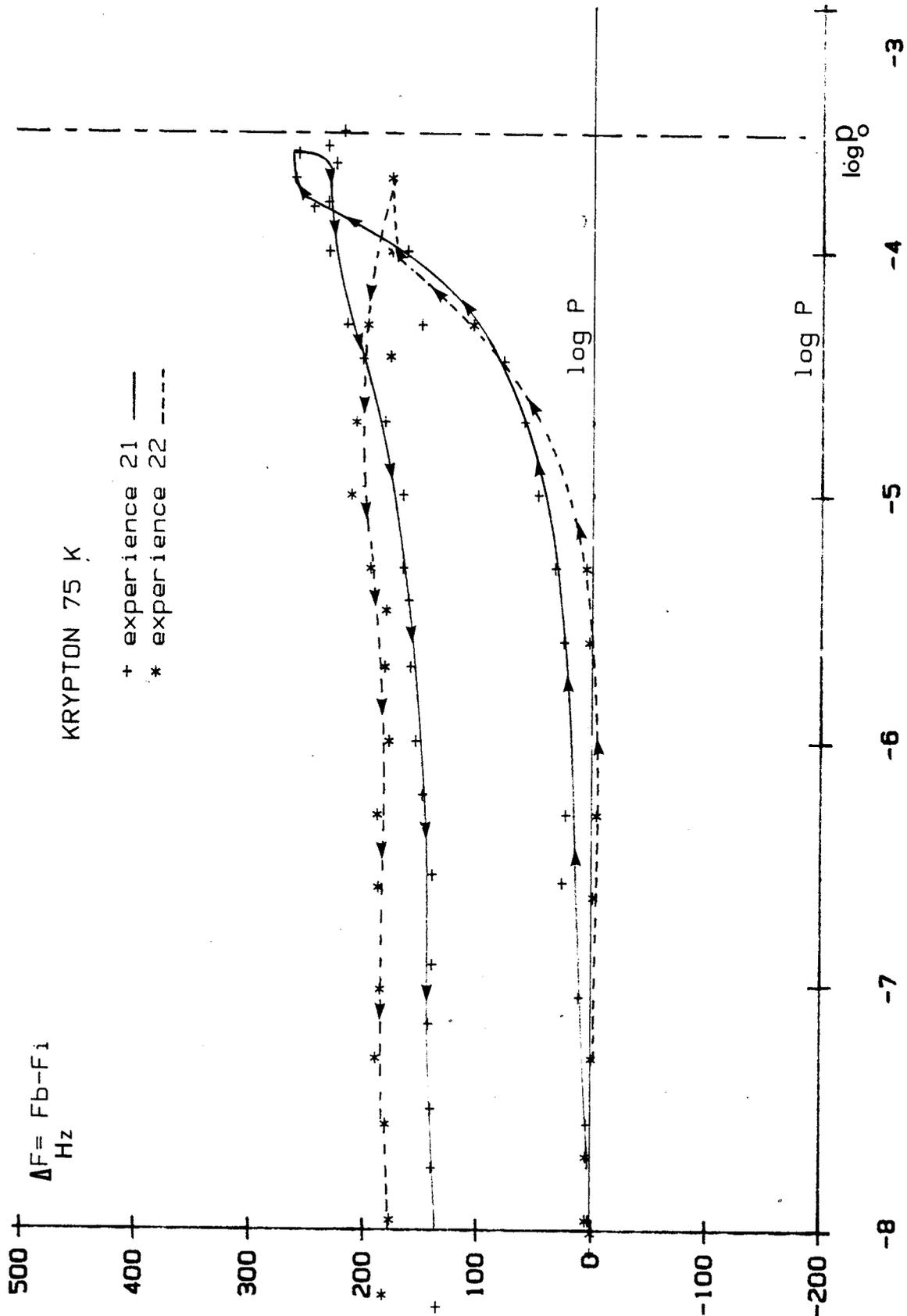


Figure IV-17



Fi18 = 90.117 KHz  
 Fi19 = 90.109 KHz  
 Fi20 = 90.075 KHz  
 Po = 5.0 \* 10<sup>-2</sup> mB

Figure IV-18



F<sub>i21</sub> = 88.274 KHz

F<sub>i22</sub> = 13.690 KHz

P<sub>0</sub> = 3.2 \* 10<sup>-1</sup> mB

Figure IV-19

**CHAPITRE 5**  
**INTERPRETATION DES MESURES PAR UNE METHODE**  
**B.E.T. MODIFIEE**

Nous nous proposons d'interpréter les isothermes expérimentaux relevés par dispersion de vitesse d'O.R. dans le cadre de la théorie classique B.E.T. exposée chapitre 1 (§6.2).

**1. APPLICATION DE LA THEORIE B.E.T. A LA MESURE DE PHYSI-SORPTION PAR ONDES DE RAYLEIGH**

Nous avons vu (chapitre I équation (1.20)) la relation liant le volume adsorbé  $V$  aux pressions  $P$  et  $P_0$  de gaz et de vapeur saturante à la température considérée :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{c - 1}{cV_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (5.1)$$

$V_m$  désignant le volume de gaz qui serait adsorbé si toute la surface était recouverte d'une couche moléculaire et  $c = \exp \frac{E_1 - E_L}{RT}$ , une constante physique liée à l'énergie d'adsorption  $E_1$  de la première couche et à l'énergie d'adsorption  $E_L$  des couches suivantes.

Si l'on admet qu'en tout point de la surface et quel que soit le nombre de couches, les molécules se fixent de la même façon, le volume adsorbé est proportionnel au nombre d'atomes ou de molécules condensés sur la surface et engendre une variation de fréquence également proportionnelle :

$$\begin{aligned}\Delta F &= KV \\ \Delta F_m &= K V_m\end{aligned}$$

L'équation de Brunauer (5.1) prend alors la forme suivante :

$$\frac{P}{\Delta F(P_0 - P)} = \frac{1}{\Delta F_m c} + \frac{c - 1}{\Delta F_m c} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (5.2)$$

Deux exploitations sont alors possibles :

1) En traçant les courbes  $\frac{P}{\Delta F(P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$  : on obtiendrait

des droites d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{c \Delta F_m}$  et de pente  $\frac{c - 1}{\Delta F_m c}$

Si  $c$  est très grand devant 1, la pente se réduit à  $\frac{1}{\Delta F_m}$  et

$c$  est le rapport de la pente sur l'ordonnée à l'origine.

2) en traçant les courbes

$$\frac{\Delta F}{\Delta F_m} = \frac{1}{\frac{1}{c} \left(\frac{P_0}{P}\right) + \left(\frac{c-2}{c}\right) - \left(\frac{c-1}{c}\right) \frac{P}{P_0}} \quad (5.3)$$

Pour contrôler la validité de nos hypothèses, nous avons tracé ces dernières en fonction de la  $\log_{10} \frac{P}{P_0}$  avec  $c$  comme paramètre, ce qui a donné le réseau figure V.1.

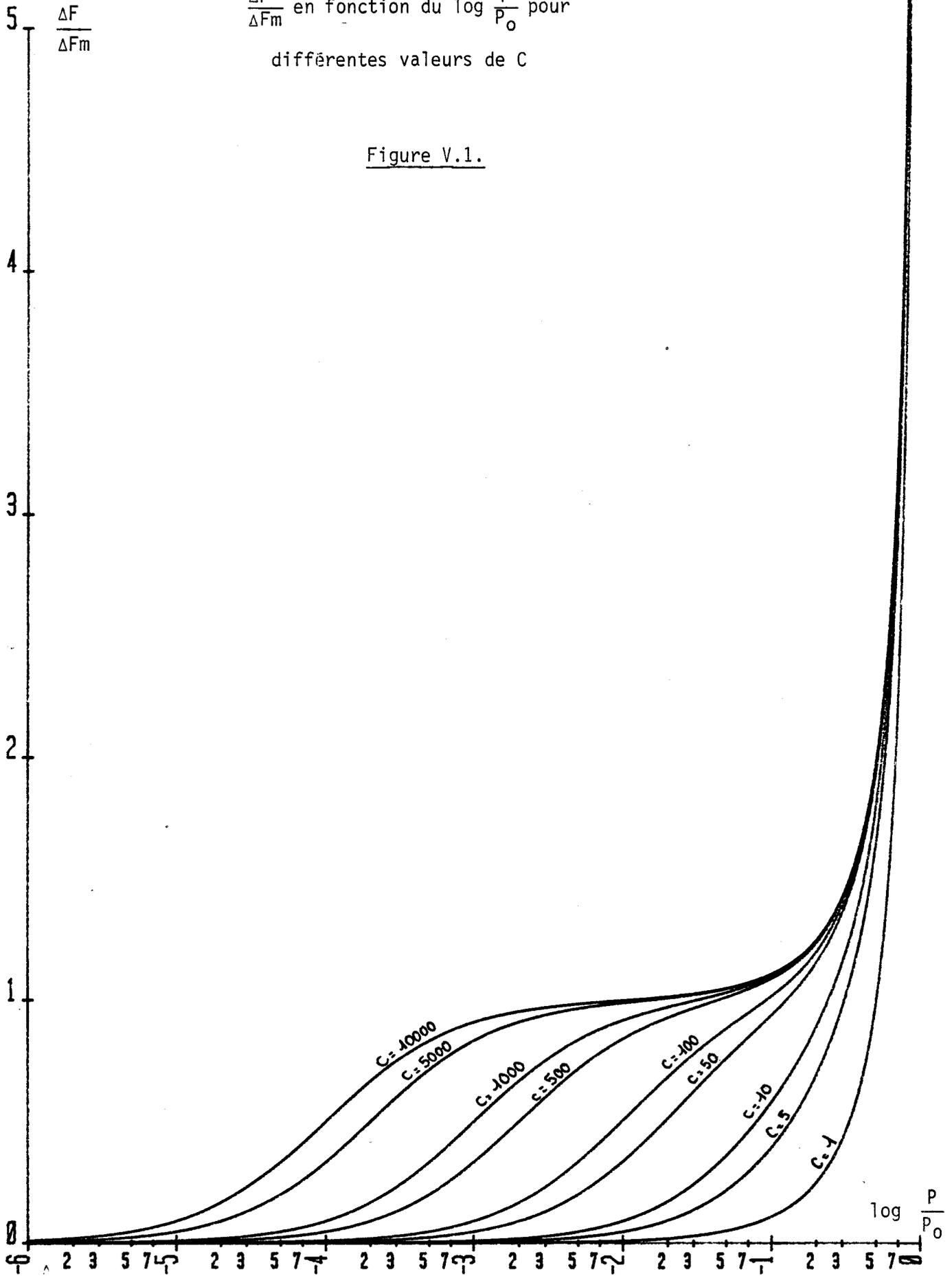
Nous obtenons des courbes de type II et III (chapitre I fig. I.4)

On pourra apprécier la ressemblance de ces courbes avec certains de nos résultats expérimentaux représentés de la même façon (à une constante près). On voit en effet

91  
Courbe représentant

$\frac{\Delta F}{\Delta F_m}$  en fonction du  $\log \frac{P}{P_0}$  pour  
différentes valeurs de C

Figure V.1.



apparaître des plateaux plus ou moins marqués suivant la valeur de  $c$ .

Cette analogie de forme nous a incité à développer cette interprétation.

Pour permettre l'adaptation des paramètres expérimentaux aux paramètres théoriques, la représentation en "S" des isothermes répondant à l'équation (5.3) est peu commode et peu précise. Pour poursuivre l'exploitation, nous avons choisi la représentation aboutissant à des droites (équation 5.2).

## 2. EXPLOITATION DES MESURES

A l'aide de la mesure de  $\Delta F$  correspondant à la pression mesurée et de la connaissance de  $P_0$ , nous traçons  $\frac{P_0}{\Delta F(P_0 - P)}$  en fonction de  $\frac{P}{P_0}$  pour des exemples significatifs de chaque gaz étudié aux diverses températures. Ces courbes sont appelées isothermes B.E.T.. Puis à l'aide d'un programme de régression linéaire, nous traçons la droite théorique la plus proche des points expérimentaux, dont nous calculons la pente, l'ordonnée à l'origine, le coefficient de corrélation  $\sigma$  et nous en déduisons  $c$ ,  $\Delta F_m$  et  $E_1 - E_L$ .

La fréquence initiale  $F_i$  des battements avant adsorption étant parfois différente de la fréquence finale  $F_f$  après désorption, nous choisissons pour  $\Delta F$  de l'adsorption  $F_B - F_i$  et pour la désorption  $F_B - F_f$ .

## 2.1. Physisorption d'Argon

Comme nous l'avons déjà souligné (chapitre 4, §2.3.1)  $\Delta F$  croît avec la pression, passe par un palier plus ou moins marqué puis croît plus rapidement sauf dans un cas.

Pour des exemples significatifs choisis (expériences 2 (40 K)-4 (45K)-7 (50K) et 8 (55 K)), nous traçons les isothermes B.E.T. d'adsorption et de désorption (figures V.2 à V.9) en choisissant pour  $P_0$  la valeur expérimentale.

Les valeurs de  $c$ ,  $\Delta F_m$ ,  $E_1-E_L$  et  $\sigma$  sont données, pour chacune de ces expériences dans le tableau 1 :

n° d'exp.	T <sub>K</sub>	ADSORPTION					DESORPTION				
		C	$\Delta F_m$ Hz	$E_1-E_L$ J	$\sigma \times 10^{-1}$		C	$\Delta F_m$ Hz	$E_1-E_L$ J	$\sigma \times 10^{-1}$	
2	40	176	330	1700	9,98		-50,7	204	-	9,78	X
4	45	334	263	2200	9,99		702	254	2 500	9,98	
7	50	-20,3	38,0	-	9,24	X	-29,3	89,3	-	9,30	X
8	55	-33,2	259	-	8,69	X	-2,17	13,7	-	7,33	X

TABLEAU 1 : ARGON

Nous constatons que certains résultats, caractérisés par un coefficient de corrélation proche de 1, suivent de façon satisfaisante la théorie B.E.T. (expérience 4 (45 K)).

En revanche nous obtenons pour certaines expériences, marquées d'une croix dans le tableau, des coefficients de corrélation médiocres, aboutissant à des résultats impossibles ( $c < 0$ ).

Dans de tels cas, il nous est apparu nécessaire de faire passer la droite par un plus petit nombre de points pour améliorer le coefficient de corrélation en éliminant en général des mesures à haute pression correspondant à un taux de recouvrement supérieur à 1.

On trouvera tableau 2 la nomenclature des points retenus et rejetés dans les diverses expériences, les nouvelles valeurs des constantes essentielles  $\Delta F_m$ ,  $c$  (toujours positif),  $E_1 - E_L$  et  $\sigma$  ainsi que le taux de recouvrement  $\theta$  pour un point précisé dans chaque cas.

N°	T <sub>K</sub>		Points choisis	Points rejetés	C	$\Delta F_m$ Hz	$E_1 - E_L$	$\sigma \times 10^{-1}$	$\theta$	Point choisi
2	40	DES	1 à 7	8 à 10	627	327	2 100	9,99	1,2	7
7	50	ADS	1 à 10	11 à 13	1220	190	3 000	9,99	1,1	10
7	50	DES	1 à 11	12 à 15	406	201	2 500	9,99	1,1	11
8	55	ADS	1 à 12	13 à 18	41400	146	4 900	9,99	1,0	12
8	55	DES	1 à 5	6	270	30,9	2 600	8,14	4,5	5

ARGON TABLEAU 2

On constate alors que les valeurs de  $\Delta F_m$  définitivement retenues pour l'adsorption et la désorption (tableau 3) sont très voisines si l'on exclut la désorption à 55K pour laquelle  $\sigma$  est loin de l'unité. On peut donc en adopter des valeurs moyennes assez précises.

N° d'exp	T°K	ADSORPTION				DESORPTION				Valeur moyenne de $\Delta F_{mHz}$
		c	$\Delta F_{mHz}$	$E_1-E_{LJ}$	$\sigma \times 10^{-1}$	c	$\Delta F_{mHz}$	$E_1-E_{LJ}$	$\sigma \times 10^{-1}$	
2	40	176	330	1700	9,98	627	327	2100	9,99	328 ± 2
4	45	334	263	2200	9,99	702	254	2500	9,98	258 ± 5
7	50	1220	190	3000	9,99	406	201	2500	9,99	195 ± 6
8	55	41400	146	4900	9,99	270	30.9	2600	8,14	-

ARGON TABLEAU 3

Les évolutions de  $\Delta F_m$  avec la température sont de plus linéaires (figure V.10).

Les coefficients c sont devenus tous positifs mais varient d'une expérience à l'autre en croissant avec la température pour l'adsorption et en restant sensiblement voisins pour la désorption. La figure V.11 donne les valeurs de  $L_{nc}$  en fonction de l'inverse de la température.

Cette représentation devrait aboutir à une droite de pente  $\frac{E_1 - E_L}{R}$ .

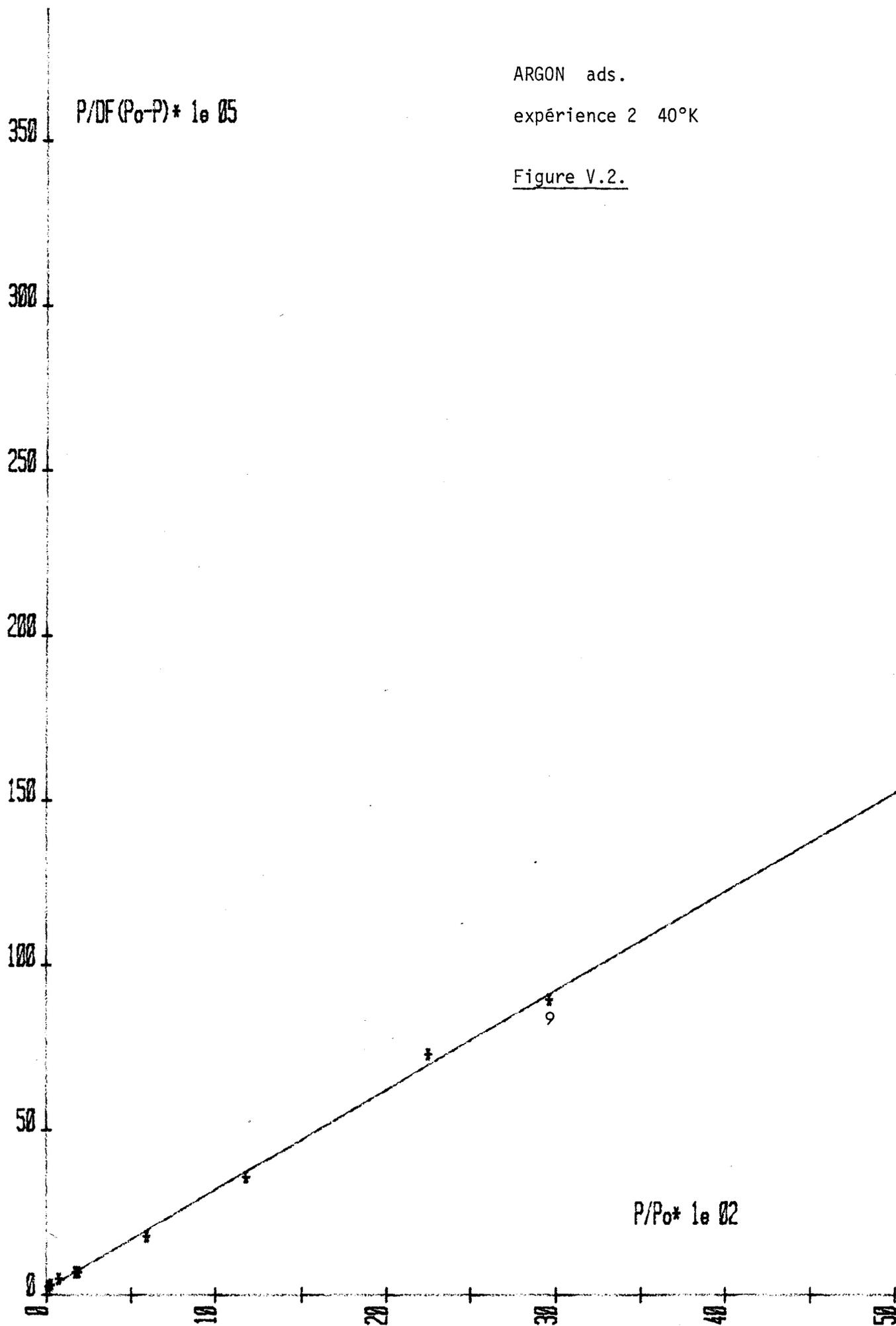
Il est malgré tout surprenant que ces coefficients  $c$  soient différents à l'adsorption et à la désorption. Toutefois peut-être vaut-il mieux comparer les valeurs de  $E_1 - E_L$  moins rapidement variable et correspondant à des effets physiques nets.

Dans ce cas il est remarquable que la dispersion en désorption est plus faible qu'en adsorption. Est-ce à dire que ce dernier phénomène soit plus régulier, ce qui laisserait entendre que lors de l'adsorption, il y aurait intervention de phénomènes parasites.

#### Remarque

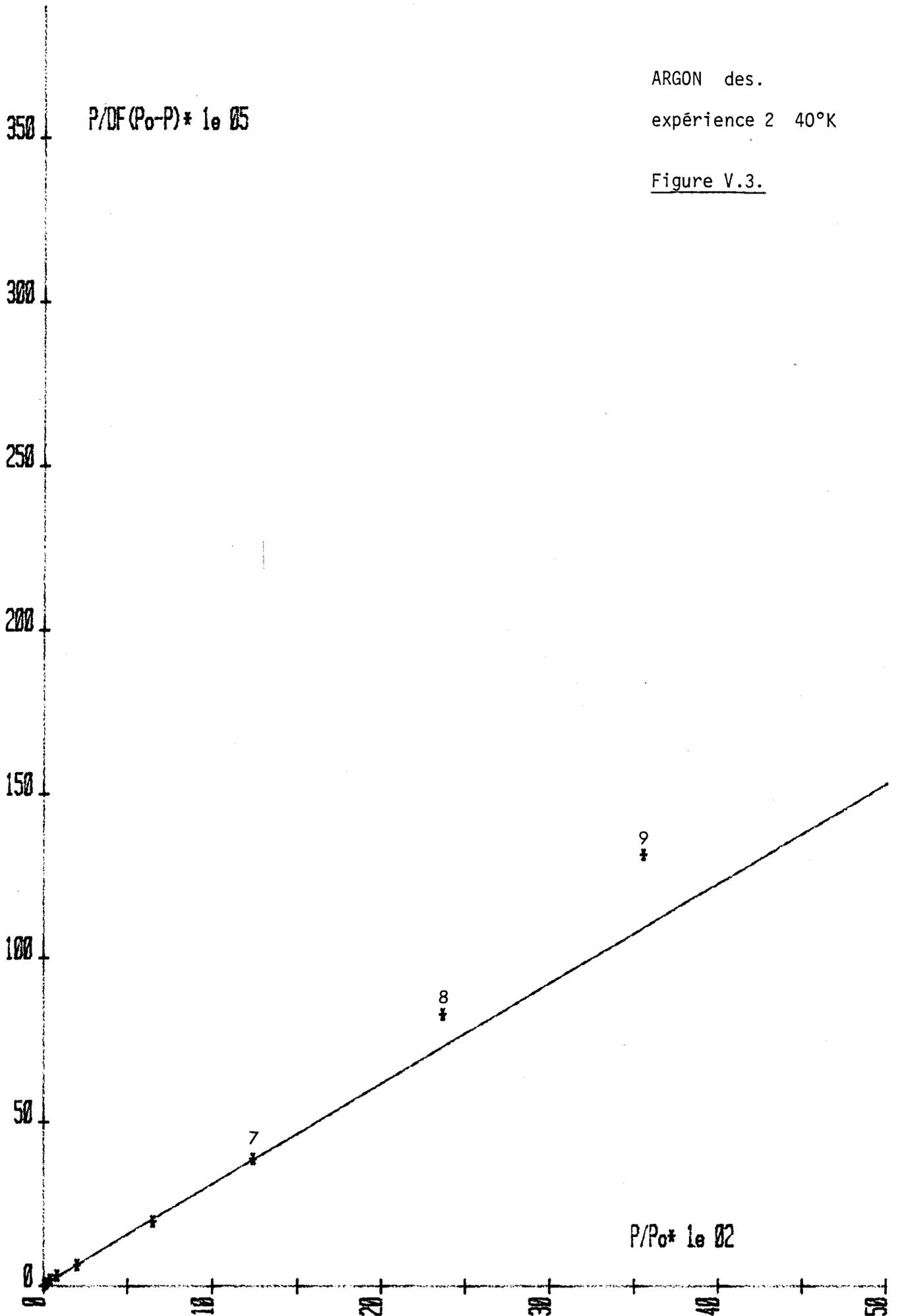
$c$  est devenu positif en éliminant les mesures à haute pression correspondant à  $\theta > 1$ , ceci laisse à penser à un changement de structure qui se produit quand la seconde couche commence à se construire. La variation de pente pouvant d'ailleurs confirmer cette variation de structure. La diminution de la pente  $\frac{1}{\Delta F_m}$  traduit une croissance de compacité de la couche si on admet que  $\Delta F_m$  croît avec la densité de la couche. Il est impossible de savoir s'il y a tout un remaniement de la couche où si seulement la deuxième couche est modifiée.

De toute manière nos hypothèses modificatrices introduites dans la théorie de B.E.T. postulent un seul mode de cristallisation donc ici cette théorie cesse d'être valide, au moins sous cette forme élémentaire ; une valeur négative de l'ordonnée à l'origine (donc de  $c$ ) ne doit donc être reliée à aucune réalité physique.



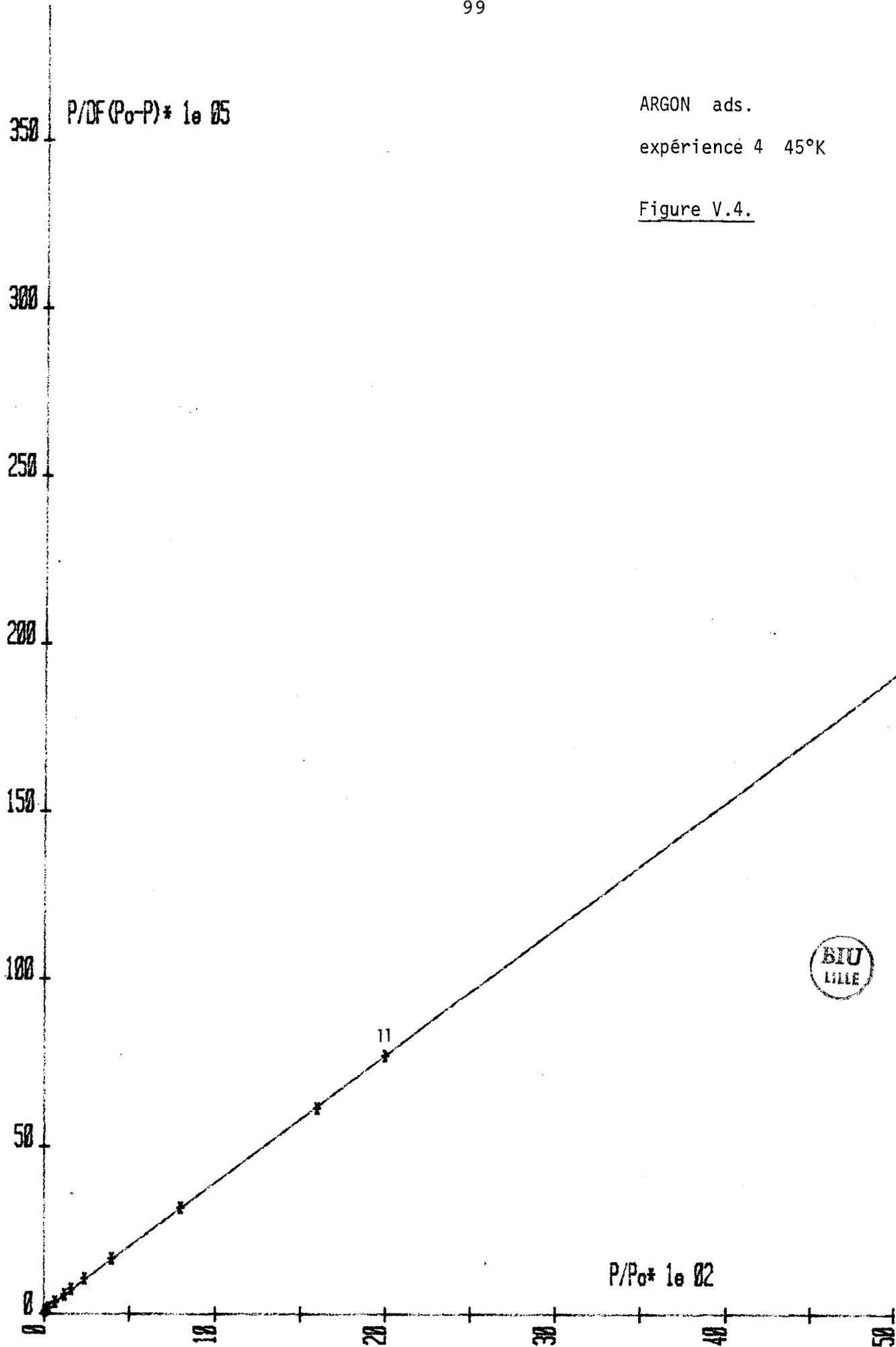
ARGON des.  
expérience 2 40°K

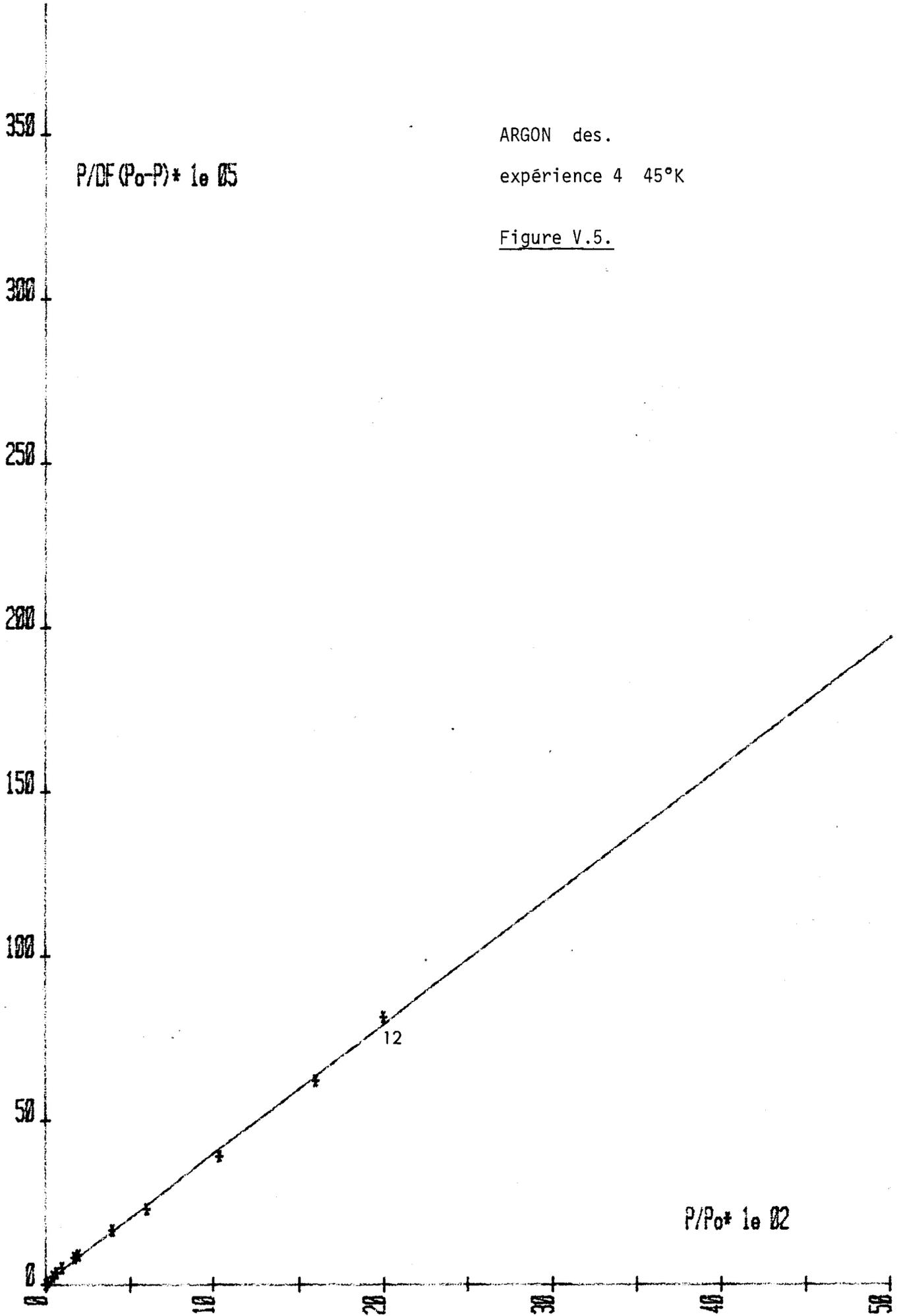
Figure V.3.

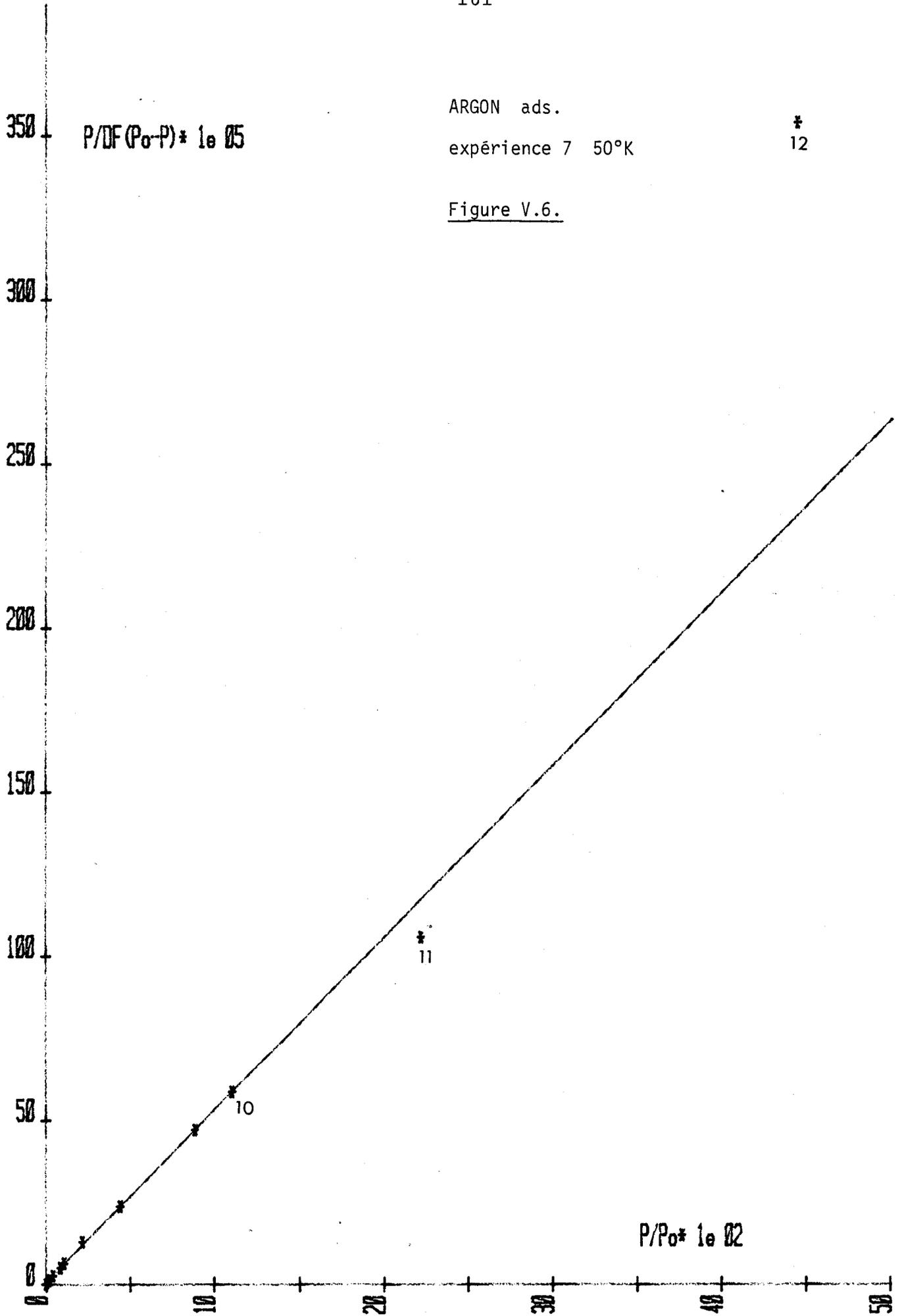


ARGON ads.  
expérience 4 45°K

Figure V.4.







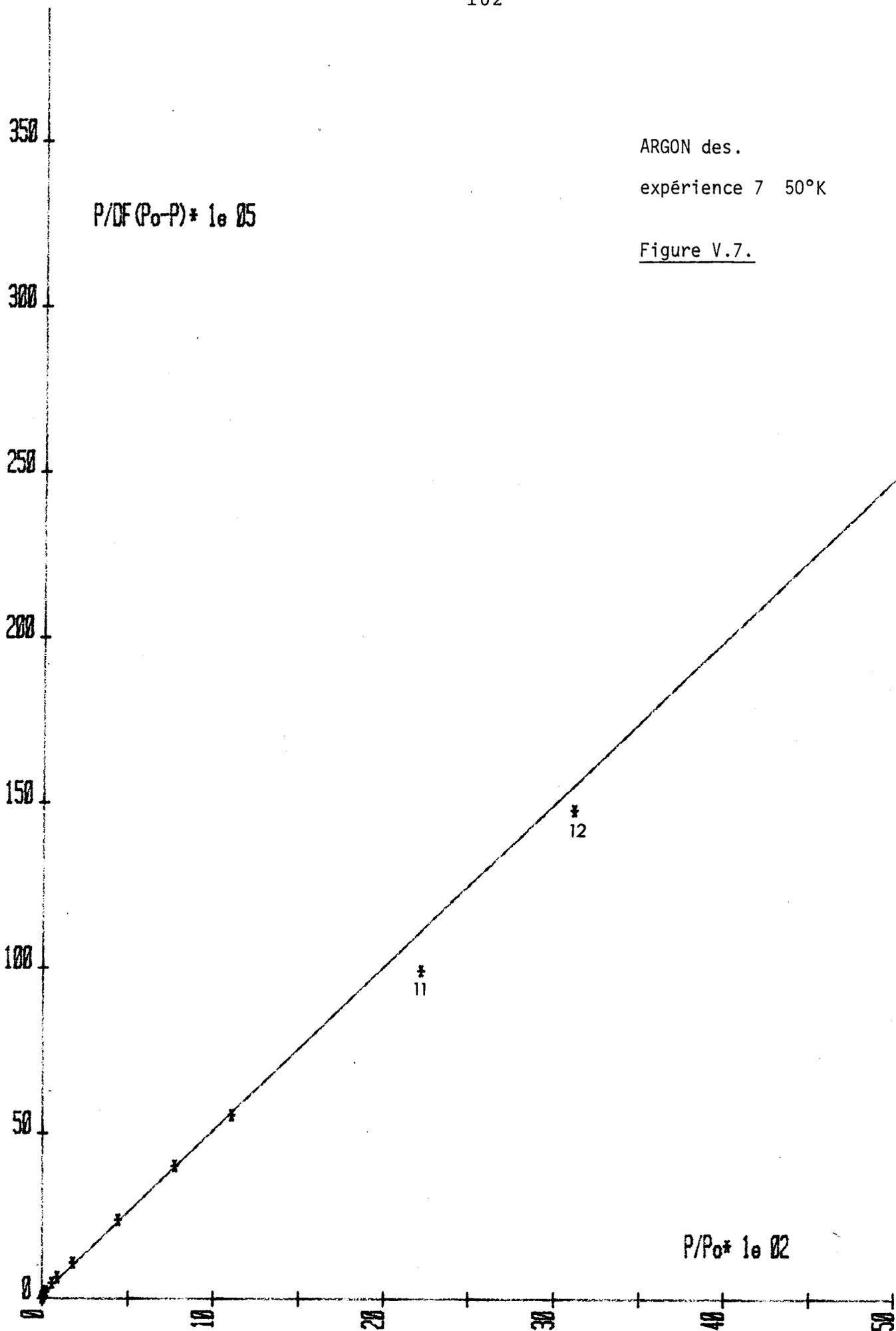
$P/DF(P_0-P) * 1e 05$

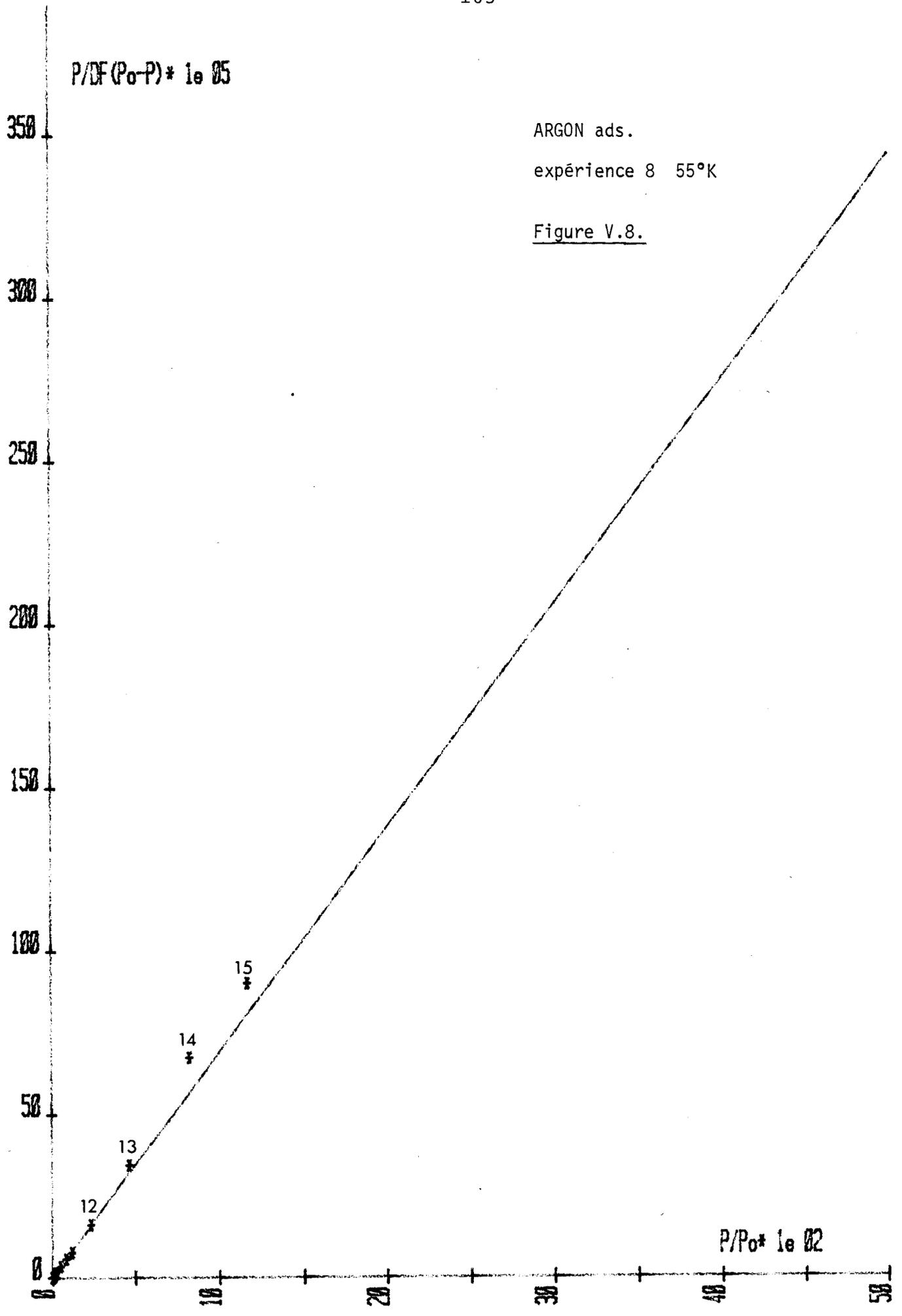
ARGON ads.  
expérience 7 50°K

\*  
12

Figure V.6.

$P/P_0 * 1e 02$



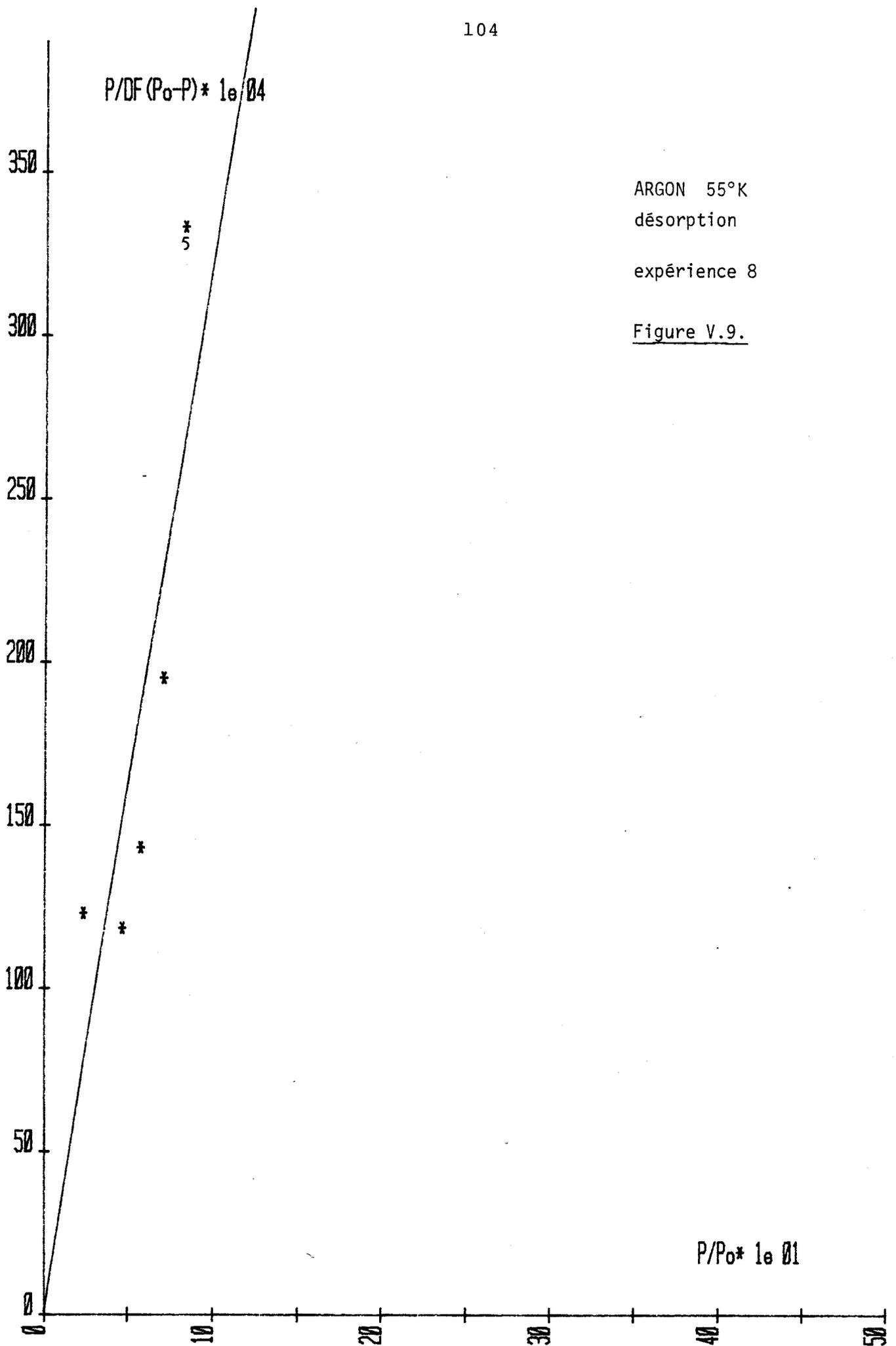


$P/DF(P_o - P) \cdot 10^5$

ARGON ads.  
expérience 8  $55^\circ K$

Figure V.8.

$P/P_o \cdot 10^2$



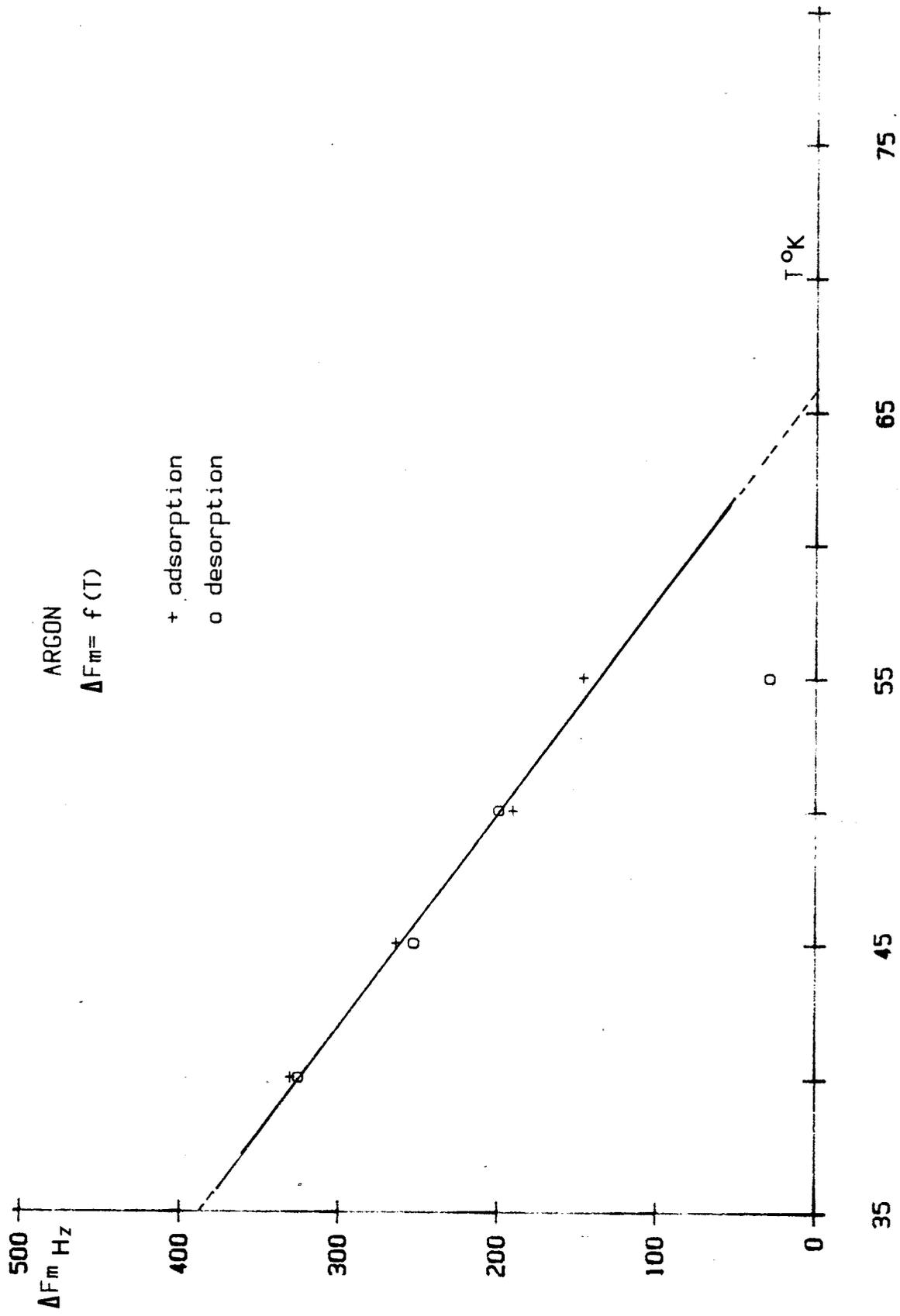


Figure V-10

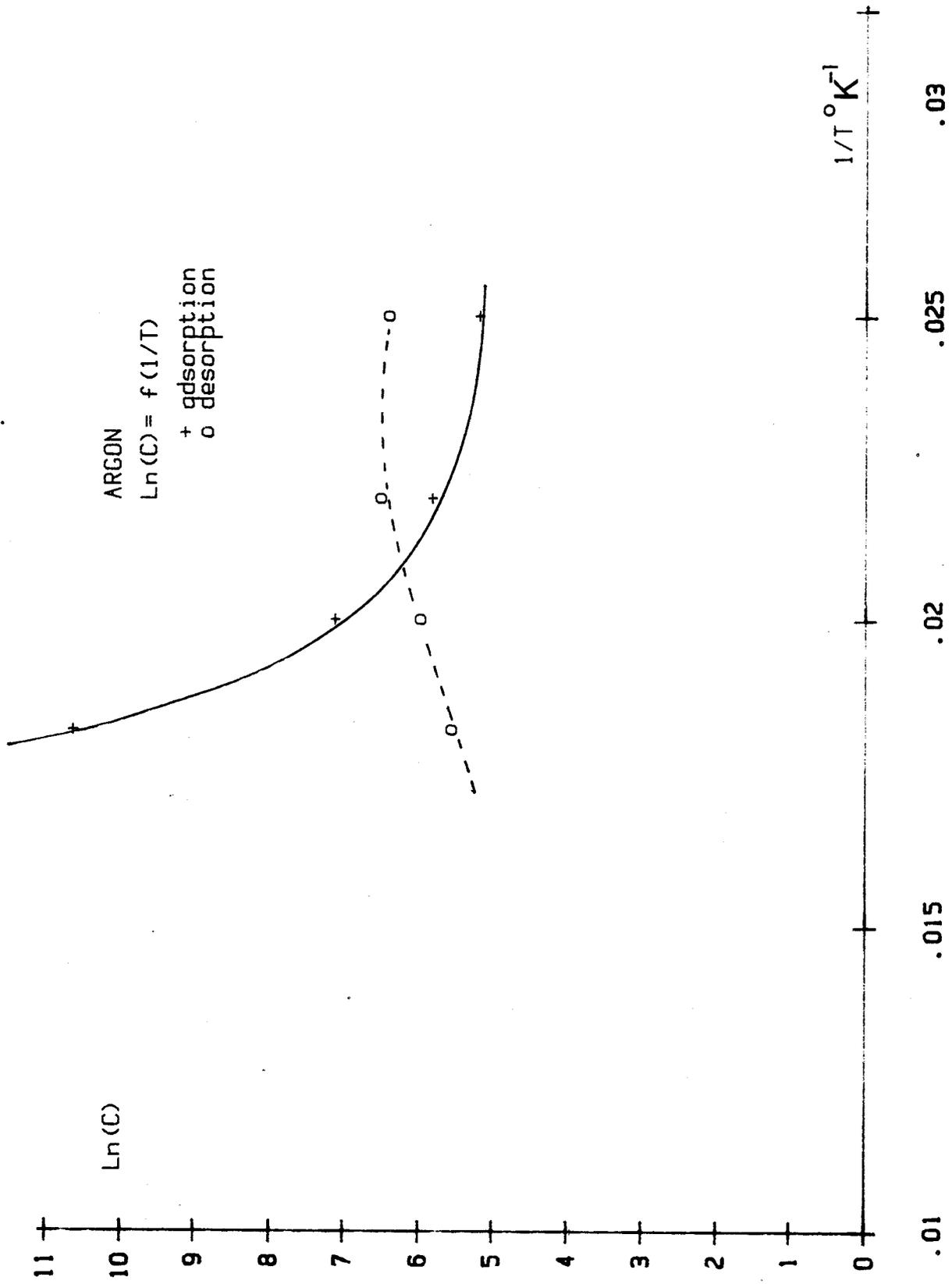


Figure V-11

## 2.2. Physisorption de Krypton

Comme nous l'avons précédemment souligné les évolutions de fréquence avec la physisorption de Krypton ne sont pas monotones. A pression croissante la fréquence, d'abord stable ou quelques fois légèrement croissante, passe par un minimum avant de croître à nouveau (cf. chapitre 4 §2.3.2.). En revanche, la fréquence de désorption est monotone décroissante.

La théorie B.E.T. ne semble pas pouvoir traiter le problème des décroissances de fréquences en cours de physisorption (figure V.1), à moins que ce qu'on prenait initialement pour une physisorption de Krypton soit en réalité une phase de désorption d'un autre gaz (ou d'autres gaz) susceptible, elle aussi, de répondre à une théorie B.E.T.

En conséquence, le problème sera décomposé en trois phases pour l'interprétation :

- Phase 1 : phase initiale de décroissance de fréquence en cours d'adsorption.
- Phase 2 : phase de croissance de fréquence en cours d'adsorption.
- Phase 3 : phase de décroissance de fréquence en cours de désorption.

L'expérience choisie pour réaliser ces analyses est l'expérience 16 (figure IV-17\_65 K) dont l'isotherme a été

relevé de façon précise et qui correspond à l'expérience comportant le maximum de points de mesures.

Les variations de fréquence sont comptabilisées :

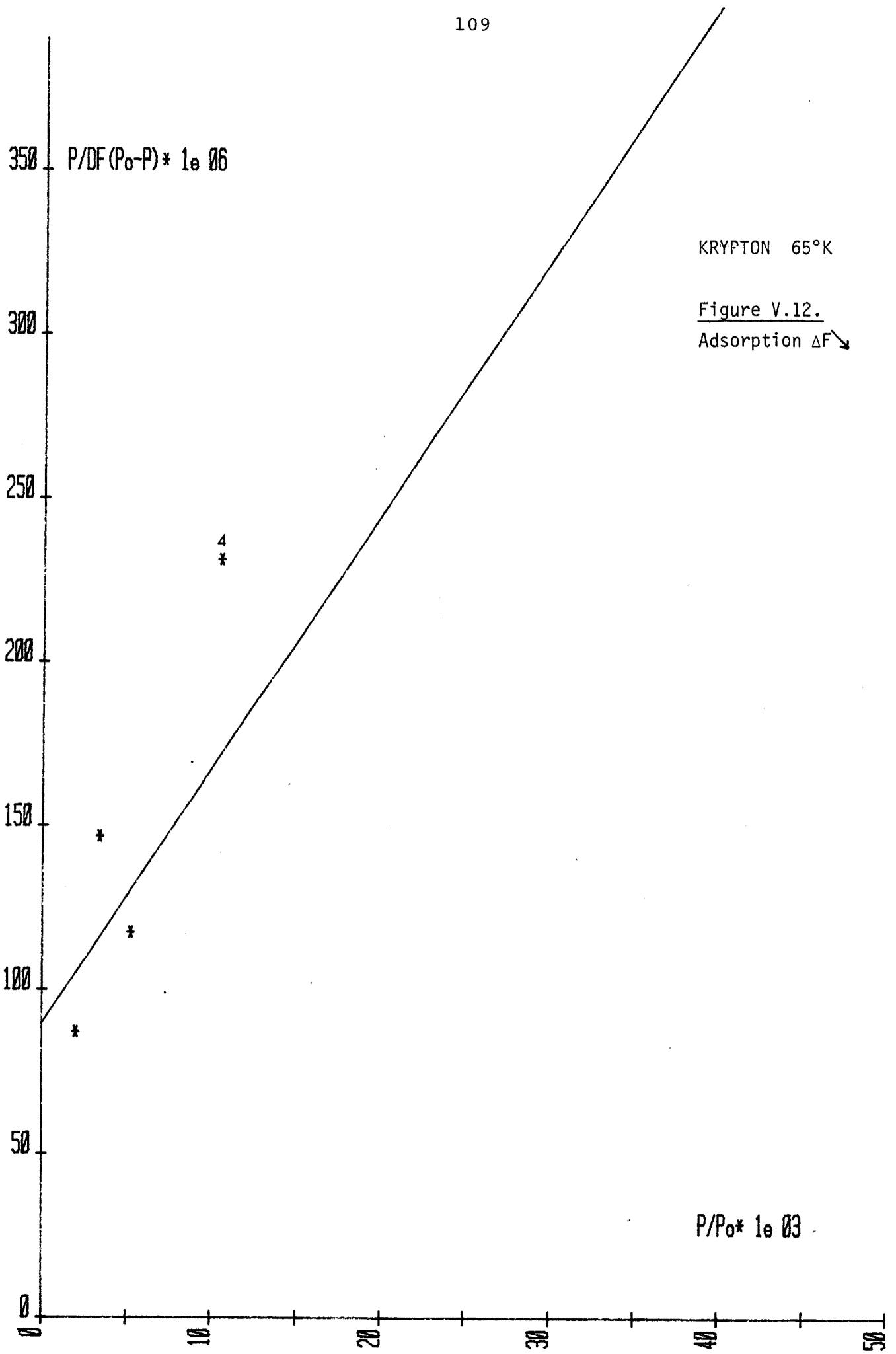
- en valeur absolue et à partir de la fréquence initiale avant adsorption pour la phase 1.
- à partir de la fréquence minimale observée, choisie à priori, dans la phase 2, enfin,
- à partir de la fréquence finale d'adsorption, comme pour l'Argon, dans la phase 3.

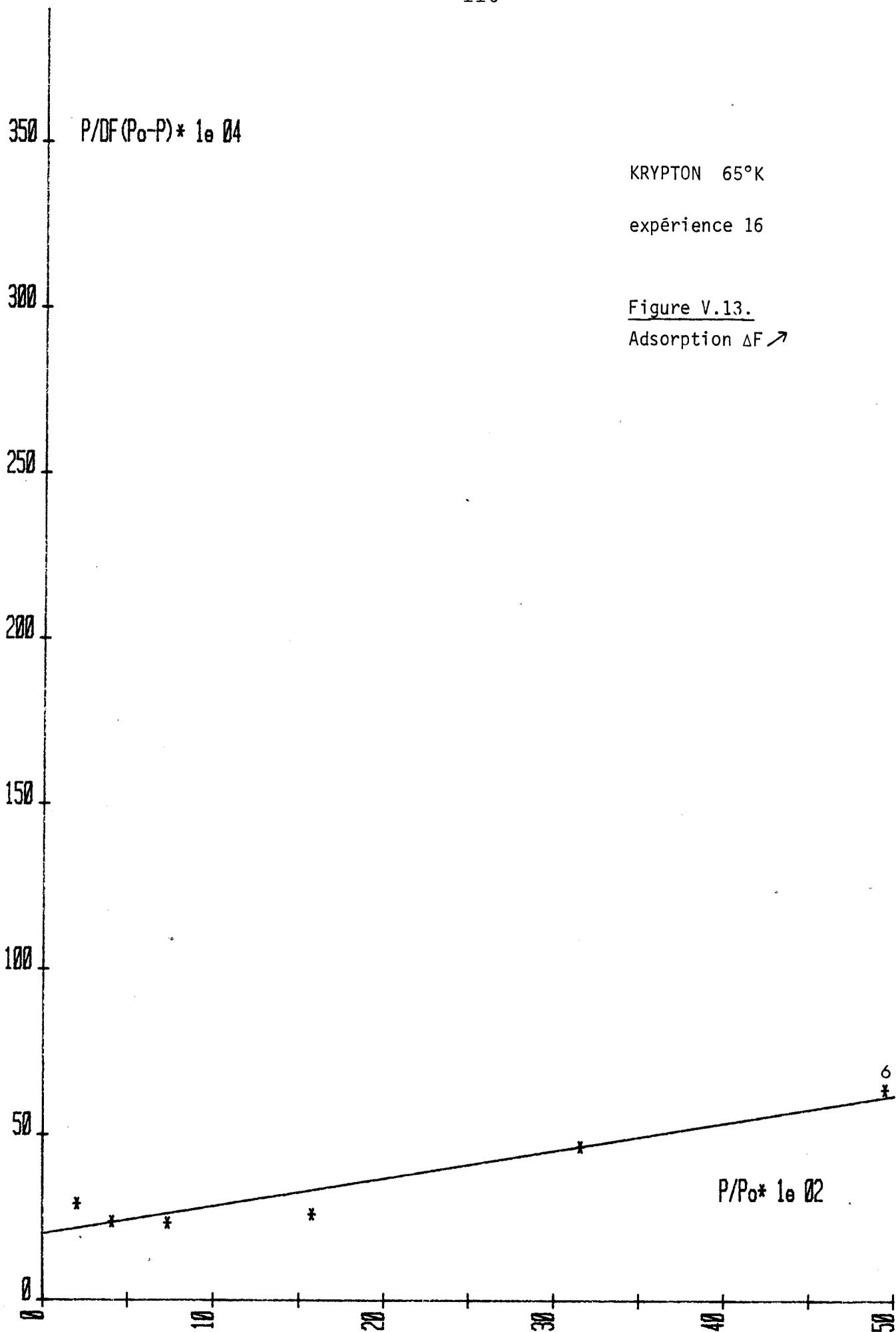
Les isothermes B.E.T. correspondants sont donnés figures V.12, V.13 et V.14.

Les valeurs de  $c$ ,  $\Delta F_m$ ,  $E_1-E_L$  et  $\sigma$  ont été regroupées dans le tableau 4, dans chacun des cas.

	ADSORPTION		DESORPTION
	$\Delta F \searrow$	$\Delta F \nearrow$	$\Delta F \searrow$
$c$	88	5,19	179
$\Delta F_m$ Hz	127	96,1	191
$E_1-E_L$ J	2400	900	2800
$\sigma 10^{-1}$	4,26	9,53	9,99

TABLEAU 4 KRYPTON 65 K

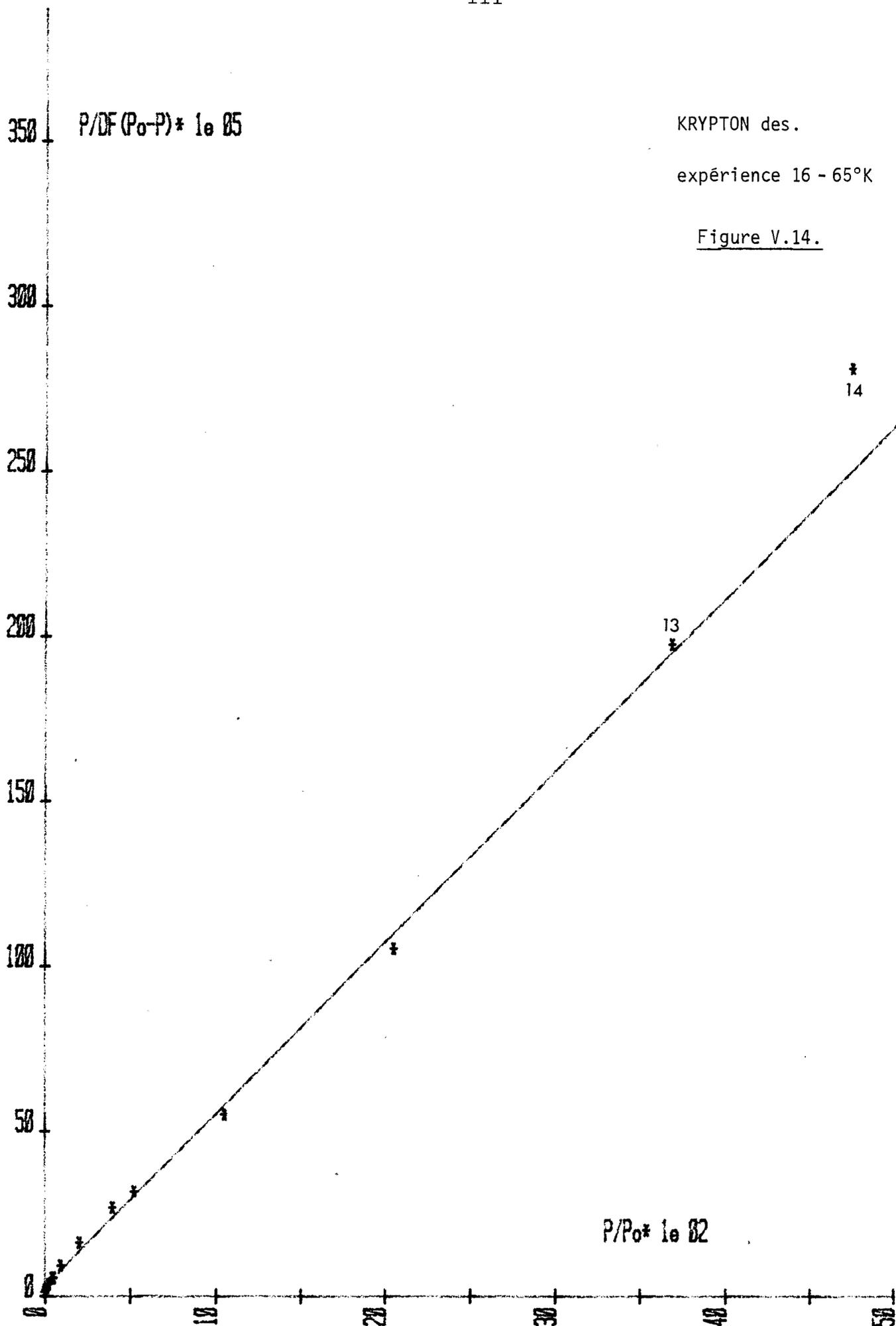


KRYPTON  $65^\circ\text{K}$ 

expérience 16

Figure V.13.

Adsorption  $\Delta F$  ↗



L'étude de ce tableau permet de faire quelques constatations :

a) Adsorption

Les coefficients de corrélation obtenus pour les 2 phases d'adsorption (fréquences décroissante et croissante) sont médiocres et bien que les  $\Delta F_m$  soient du même ordre de grandeur, les coefficients  $c$  sont assez différents, ce qui plaide en faveur d'une pluralité de phénomènes réels.

Notons cependant que la valeur  $c$  obtenue pour  $\Delta F$  croissant ( $c = 5,19$ ) rappelle celle obtenue par Levenson dans des conditions voisines d'adsorption de Krypton sur quartz où  $c$  était égal à  $1,6^1$ , mais la taille du quartz de Levenson était différente de celle du nôtre.

On peut également supposer que la désorption d'atomes étrangers, si c'est le cas, et la physisorption de Krypton ne sont pas limités respectivement aux seules zones de fréquence décroissante et croissante, mais qu'il y ait compétition continuelle des deux phénomènes en cours d'adsorption, la prédominance de l'un ou l'autre s'inversant lors du changement de sens de variation de fréquence.

Dans ce cas, le choix de la fréquence minimale pour comptabiliser les variations  $\Delta F$  dans la zone de fréquence croissante serait criticable.

b) Désorption

Nous obtenons pour la désorption une droite B.E.T.

caractérisée par un coefficient de corrélation très proche de 1. C'est pourquoi nous avons décidé de limiter la suite de notre interprétation aux seules courbes de désorption, plus régulières.

Nous avons tracé les isothermes B.E.T. de désorption pour quelques exemples significatifs (exp.12 (55K) - exp 15 (60K) - exp.16 (65K) - exp.19 (70K) et exp.21 (75K)) figures V.15 à 18.

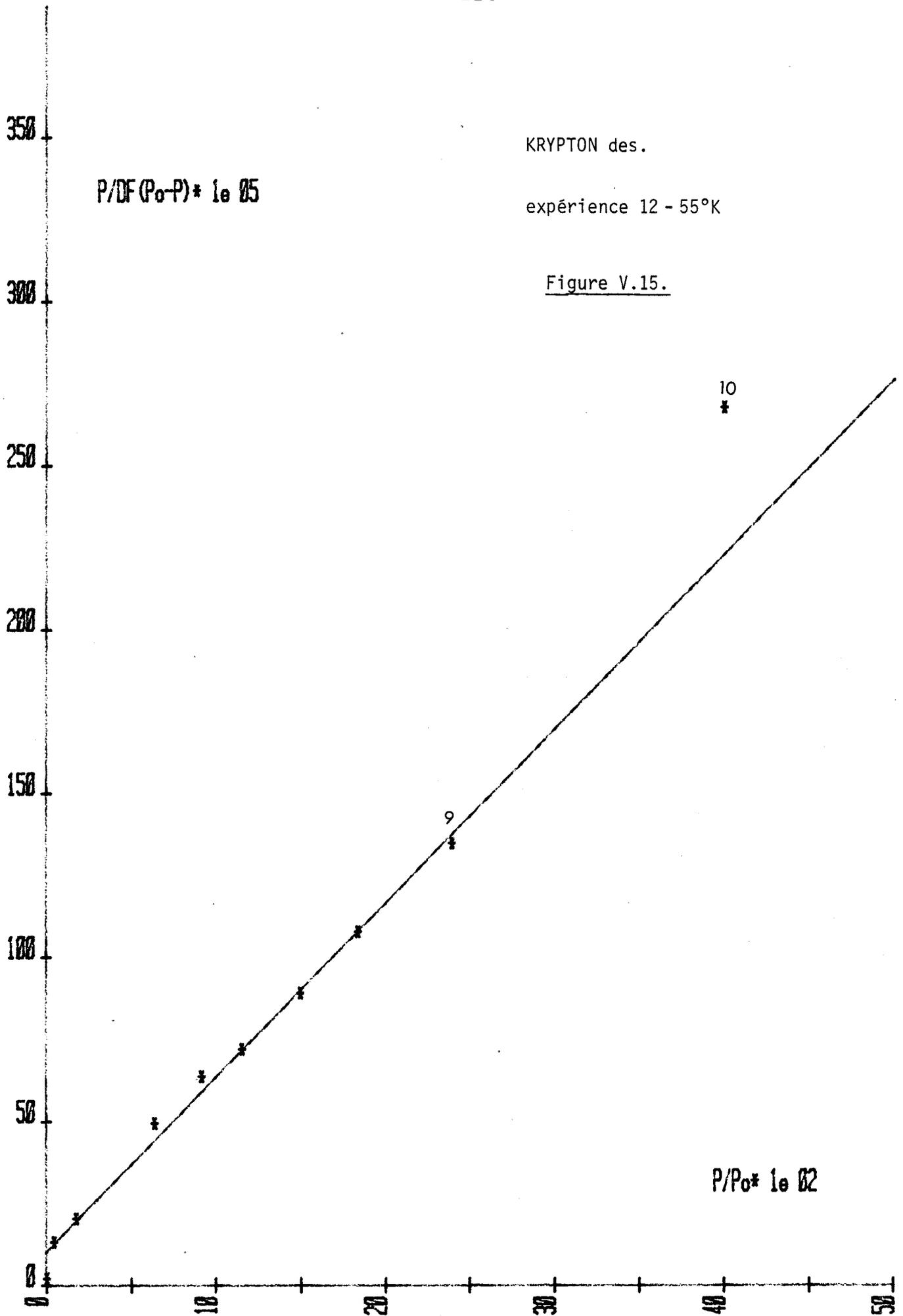
Pour améliorer le coefficient de corrélation il a fallu, comme pour l'Argon, éliminer les mesures à haute pression.

Dans ce cas, tous les coefficients  $c$  sont positifs. Des remarques similaires à l'Argon concernant ce phénomène peuvent alors être faites.

On trouvera tableau 5 la nomenclature des points retenus et rejetés dans les diverses expériences et les valeurs de  $\Delta F_m$ ,  $c$ ,  $E_1 - E_L$  ainsi que le taux de recouvrement pour un point précisé dans chaque cas.

N° d'Exp.	T <sub>K</sub>	Points choisis	Points exclus	c	$\Delta F_m$ Hz	$E_1 - E_L$	$\sigma \times 10^{-1}$	$\theta$	Point choisi
12	55	1 à 9	10 à 12	53,9	184	1800	9,96	1,3	9
15	60	1 à 15	16 à 19	519	255	3100	9,99	1,3	15
16	65	1 à 13	14 à 15	179	191	2800	9,99	1,5	13
19	70	1 à 12	13 à 15	600	94,7	3700	9,99	1,3	12
21	75	1 à 10	-	41,5	67,4	2300	9,90	1,4	10

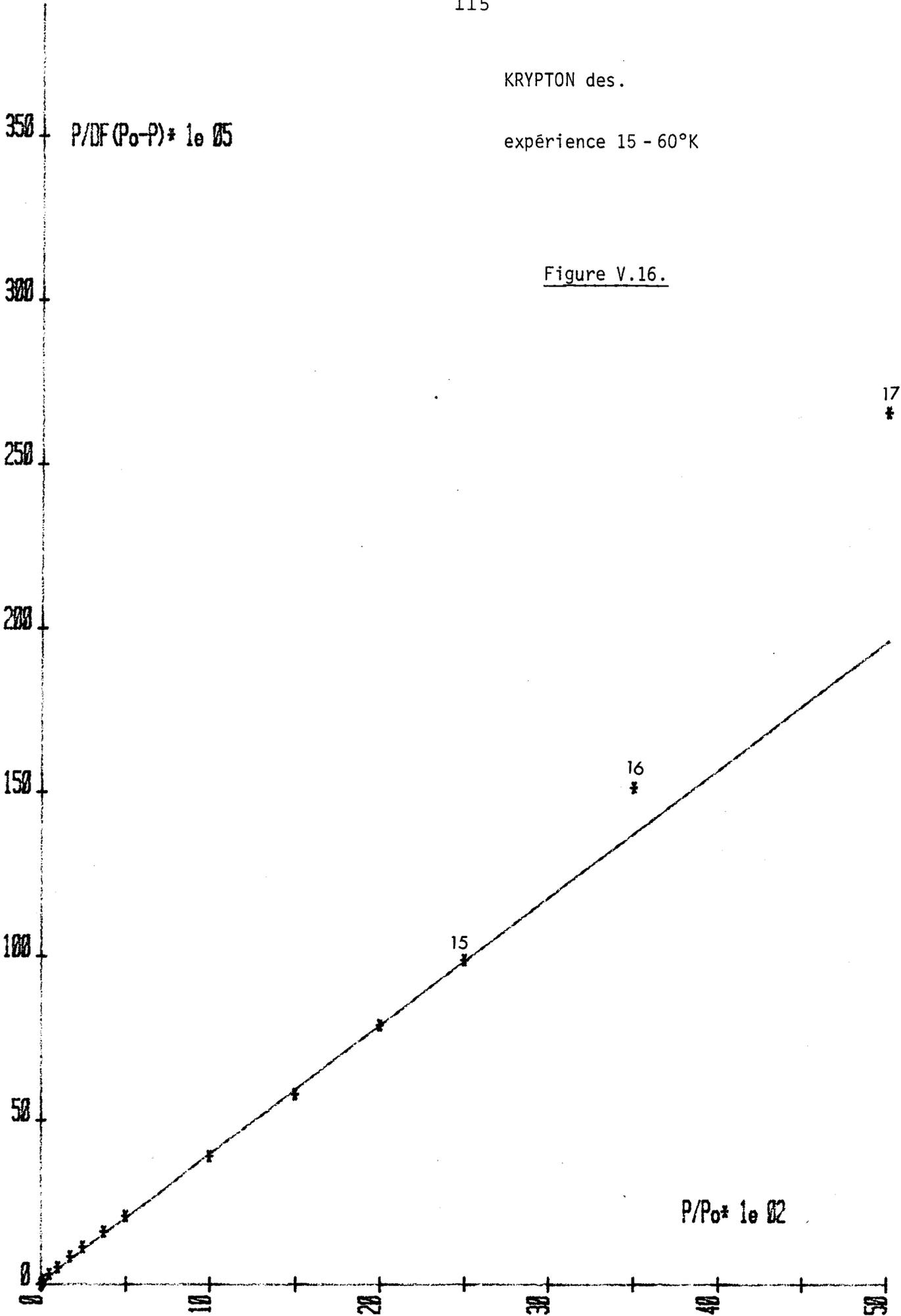
TABLEAU 5 - KRYPTON DESORPTION



KRYPTON des.

expérience 15 - 60°K

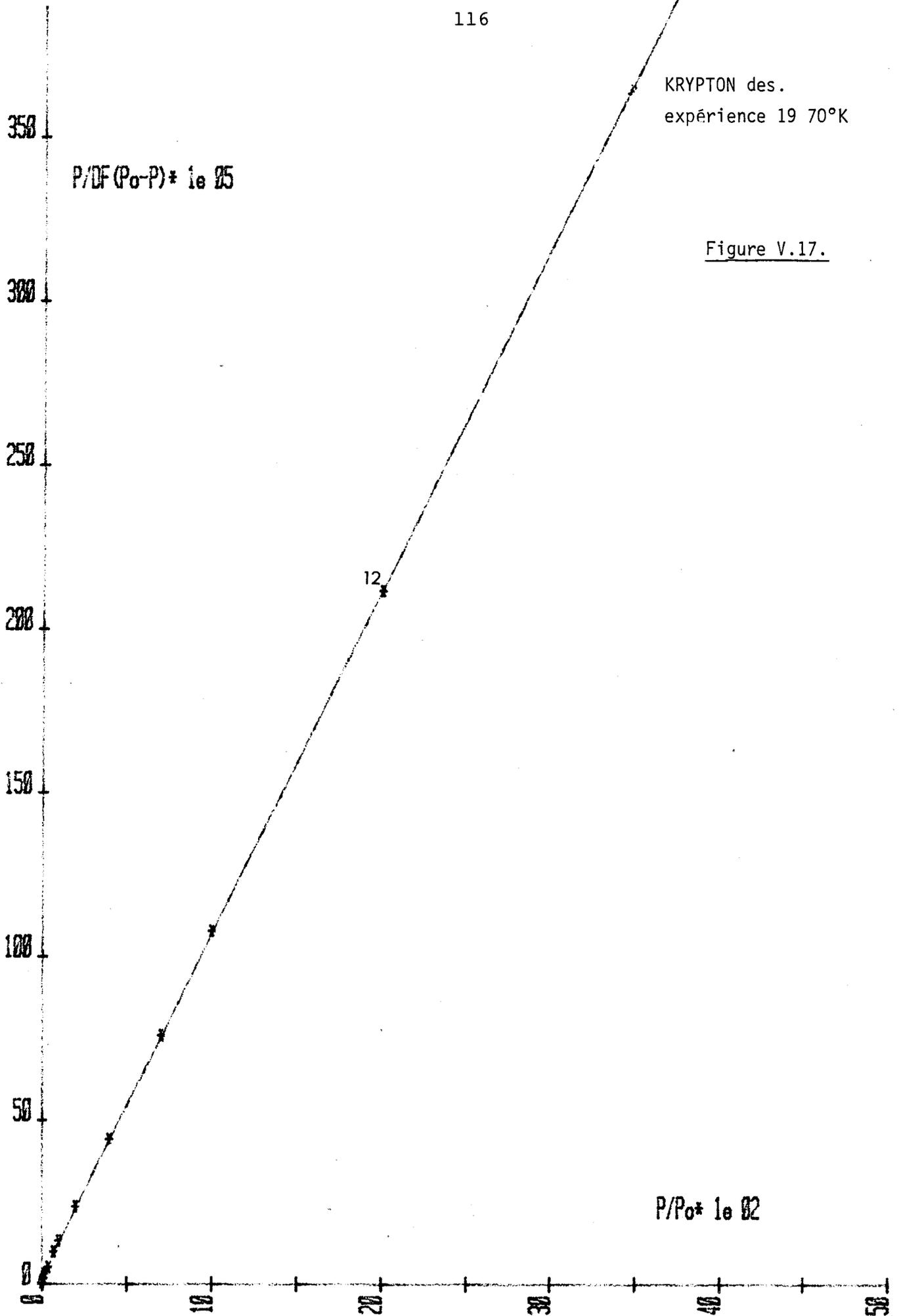
Figure V.16.

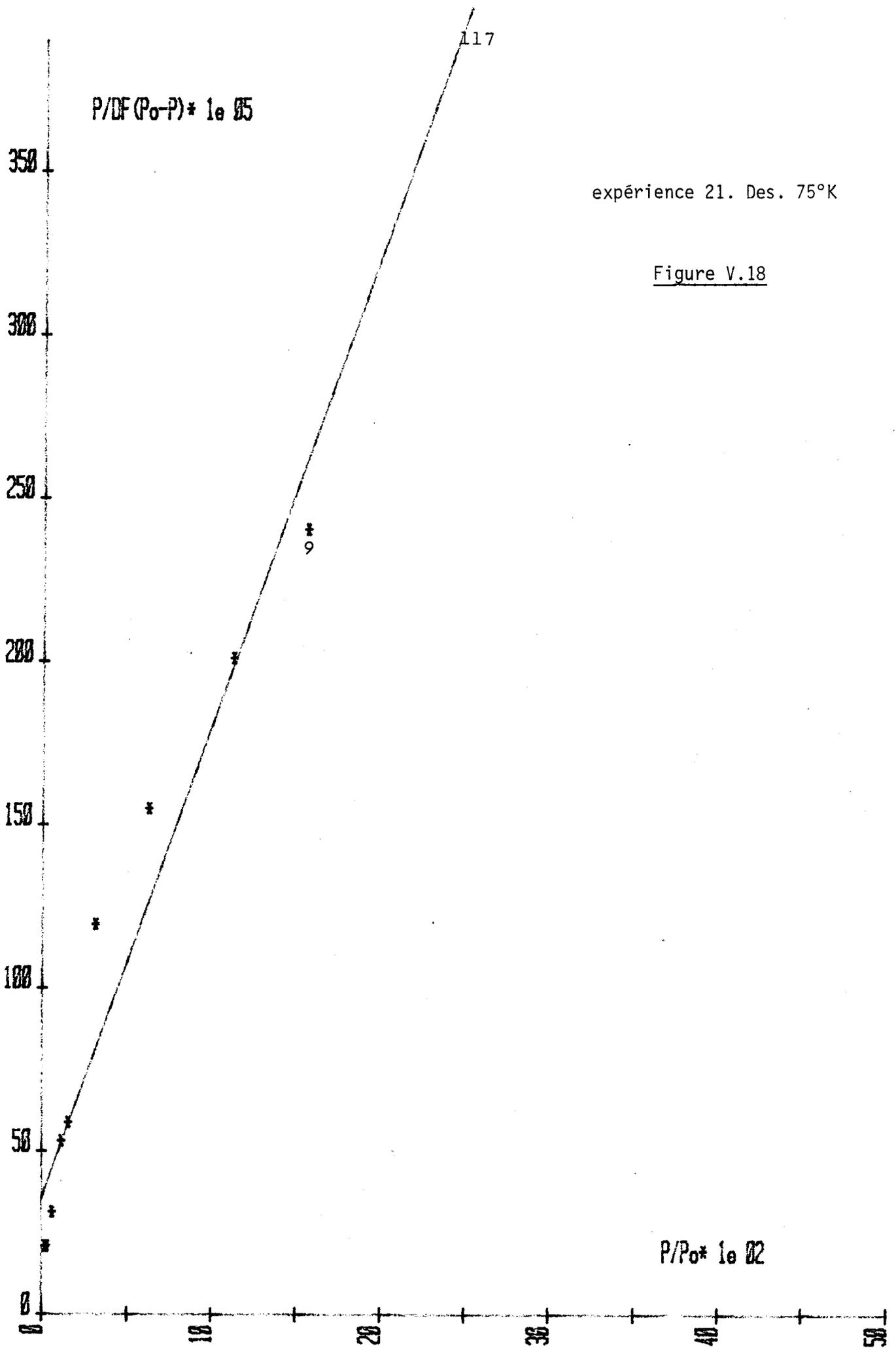


116

KRYPTON des.  
expérience 19 70°K

Figure V.17.





expérience 21. Des. 75°K

Figure V.18

$P/P_0 * 1e02$

La courbe donnant en fonction de la température, les variations de  $\Delta F_m$  (figure V.19) est d'allure très différente de celle de l'Argon. Par contre, il est ici impossible de tracer une courbe reliant  $L_{nc}$  à l'inverse de la température (figure V.20).

Ces courbes soulignent encore la moindre qualité des mesures faites avec le krypton.

Quoiqu'il en soit, l'adsorption de Krypton donne naissance à des phénomènes complexes :

La faible température d'étuvage et le temps nécessaire pour revenir à la température de travail laissent supposer que la surface ait pu piéger des molécules étrangères (vapeur d'eau résiduelle, gaz carbonique) qui se désorbent en cours de physisorption de Krypton et qui donnent naissance aux phénomènes complexes observés lors de l'adsorption.

Ces phénomènes sont irréversibles car à la désorption du Krypton les très faibles pressions partielles de gaz étrangers (vapeur d'eau, gaz carbonique) excluent une pollution rapide de la surface du quartz libéré du Krypton.

Pour conforter cette hypothèse, il faudrait

. Procéder à des cycles successifs d'adsorption et de désorption de Krypton.

. Analyser les gaz rejetés au voisinage immédiat du

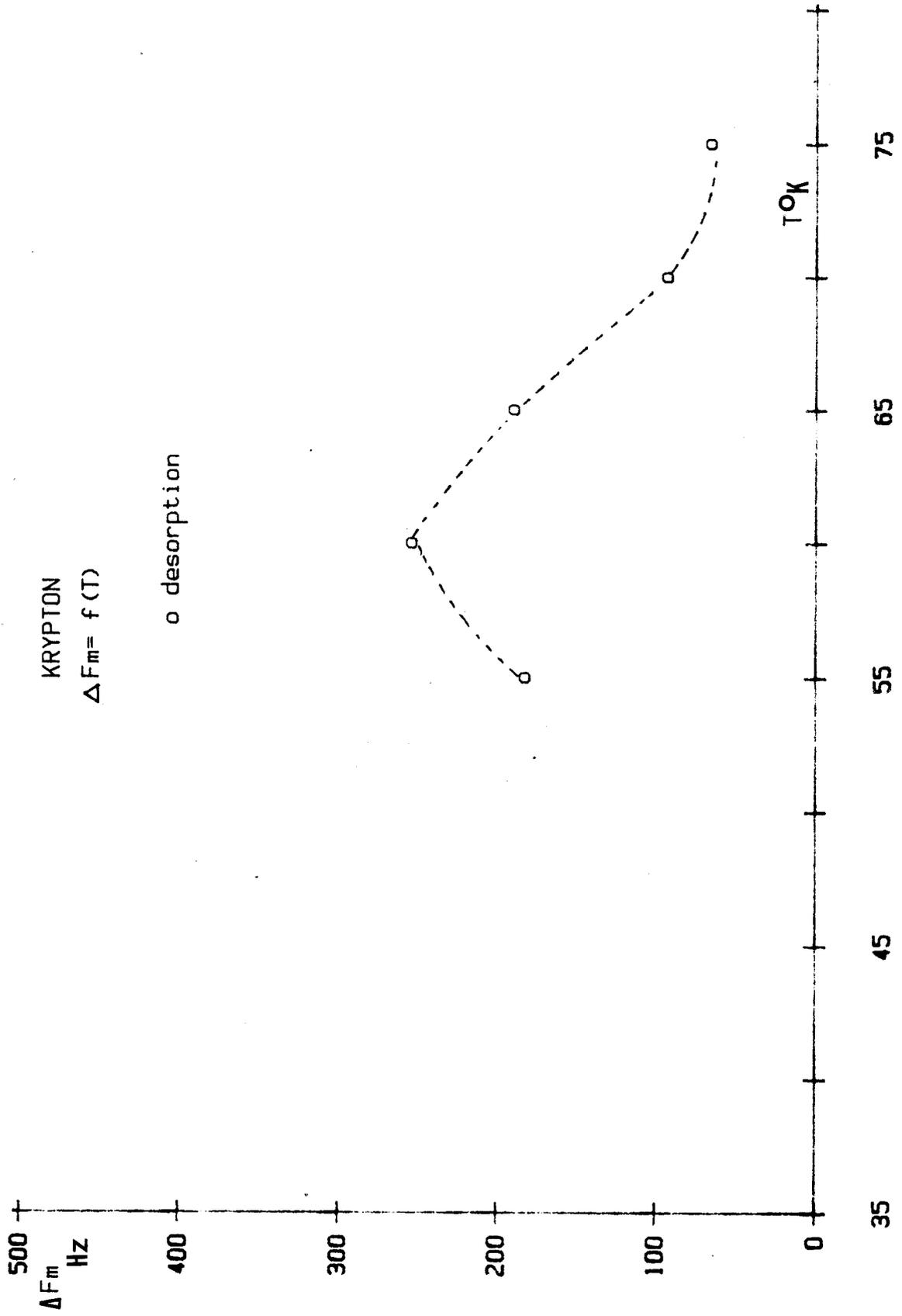


Figure V-19

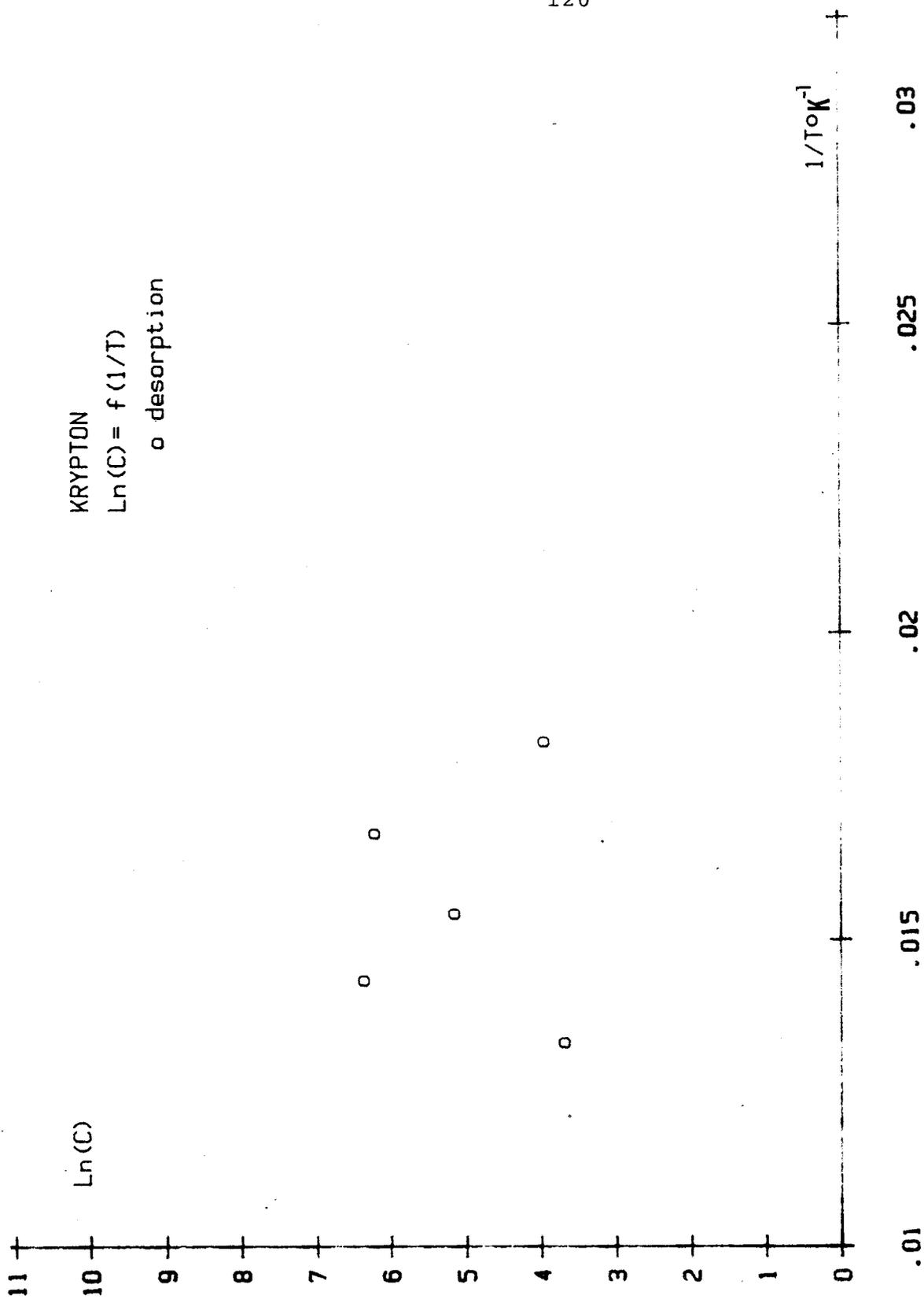


Figure V-20

quartz à l'aide d'un spectrographe de masse fonctionnant dans la gamme des pressions utilisées.

. Améliorer le nettoyage de la surface par un meilleur étuvage.

La durée des expériences exclut pratiquement la possibilité de faire des cycles successifs d'adsorption et de désorption. L'analyse des gaz désorbés lors de la première phase imposait une modification profonde de l'installation de notre spectrographe (implantation, pompage différentiel).

### 2.3. Conclusion

La qualité des isothermes B.E.T. avec d'excellents facteurs de corrélation obtenus pour l'Argon tant pour l'adsorption que la désorption, plaide en faveur de l'applicabilité de la théorie B.E.T. compte-tenu des hypothèses supplémentaires que nous avons posées.

La régularité des courbes fig.V.10 et fig. V.11 donnant respectivement l'évolution de  $F_m$  en fonction de la température de  $L_{nc}$  en fonction de l'inverse de celle-ci, laisse supposer que l'étuvage très restreint possible n'a pas été ici trop gênant. Cependant la différence de  $E_1-E_L$  correspondant à l'adsorption et à la désorption d'Argon laisse penser que l'état du quartz n'est pas identique avant et après l'expérience.

Tout au contraire, l'impossibilité d'obtenir des

isothermes B.E.T. d'adsorption corrects du Krypton et la courbe donnant  $L_{nc}$  en fonction de l'inverse de la température laissent penser à un défaut de nettoyage du substrat adsorbant dans ce cas.









CHAPITRE 6

ESSAI D'INTERPRETATION

ACOUSTIQUE DES EXPERIENCES

La théorie B.E.T. nous a permis d'approcher la variation de fréquence  $\Delta F_m$  provoquée par la physisorption d'une monocouche de gaz rare.

Nous nous proposons, maintenant, d'essayer d'interpréter les expériences par une approche acoustique, en utilisant la théorie de Farnell <sup>7</sup> qui permet de calculer la variation de vitesse d'une onde de Rayleigh provoquée par dépôt d'une couche mince isotrope d'épaisseur  $h \ll \lambda$  sur substrat solide non piézoélectrique.

Nous négligerons les effets piézoélectriques dans le cristal, l'incidence de la piézoélectricité sur la vitesse des ondes de Rayleigh n'étant que de 0.2% environ <sup>30</sup> et ne modifient guère la structure de l'onde.

La variation relative de vitesse  $\frac{\Delta v_R}{v_R}$  est donnée par 31 :

$$\frac{\Delta v_R}{v_R} = \frac{\widehat{v}_R - v_R}{v_R} = \frac{\omega k h \hat{\rho}}{4P} \left\{ \widehat{v}_T^2 \left[ 4 \left( 1 - \frac{\widehat{v}_T^2}{\widehat{v}_L^2} \right) \bar{u}_1^2 + \bar{u}_3^2 \right] - v_R^2 \left[ \bar{u}_1^2 + \bar{u}_2^2 + \bar{u}_3^2 \right] \right\} \quad (6.1)$$

$v_R$  et  $\widehat{v}_R$  étant les vitesses de phase respectives de l'O.R. en l'absence ou en présence de la couche.

$k$  et  $\omega$  étant le nombre d'onde et la pulsation de l'onde de fréquence  $F$

$\hat{\rho}, \hat{V}_L, \hat{V}_T$  la densité et les célérités des ondes de volume longitudinale et transversale dans la couche.

$\bar{u}_1, \bar{u}_2, \bar{u}_3$ , les amplitudes des composantes du déplacement dans les directions 1, 2, 3 (figure VI.1) pour une onde non perturbée.

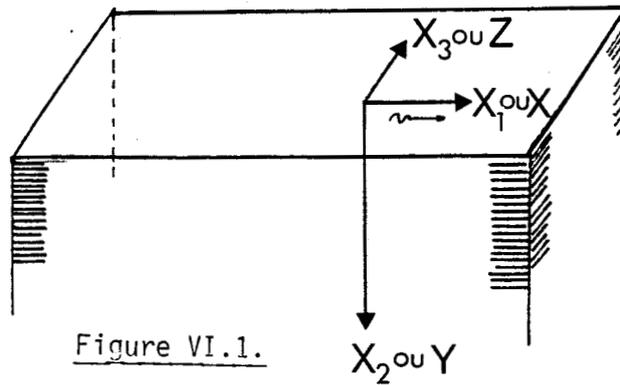


Figure VI.1.

$P$ , la densité de puissance dans la direction de propagation, par unité de largeur normale au plan sagittal et qui s'exprime à partir du tenseur  $T_{ij}$  des contraintes par

$$P = -\frac{1}{2} \operatorname{Re} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} i \omega T_{1j} u_j^* dx_3 \right\} \quad j = 1, 2$$

en posant  $\eta = 4 \left( 1 - \frac{\hat{V}_T^2}{\hat{V}_L^2} \right)$

et comme  $v_i = \frac{\partial u_i}{\partial t} = j \omega u_i$  avec  $i = 1 = X$   
 $= 2 = Y$   
 $= 3 = Z$

l'équation (6.1) s'écrit :

$$\frac{\Delta v_R}{v_R} = \frac{\widehat{v}_R - v_R}{v_R} = \frac{kh\hat{\rho}}{4\omega P} \left\{ \widehat{v}_T^2 \left[ \eta \overline{v}_X^2 + \overline{v}_Z^2 \right] - v_R^2 \left[ \overline{v}_X^2 + \overline{v}_Y^2 + \overline{v}_Z^2 \right] \right\} \quad (6.2)$$

Les quantités  $\frac{\overline{v}_X}{\sqrt{\omega P}}$  ;  $\frac{\overline{v}_Y}{\sqrt{\omega P}}$  ;  $\frac{\overline{v}_Z}{\sqrt{\omega P}}$  ont été tabulées par Auld <sup>30</sup> pour des ondes de Rayleigh se propageant dans différentes directions de cristaux de tailles diverses.

Pour une propagation selon l'axe X d'un quartz de taille Y (X, Y axes cristallographiques, elles valent :

$$\frac{\overline{v}_X^2}{\omega P} = \overline{1,436}^2 \times 10^{-12} \left[ \frac{\text{m/s}}{(\text{Watts/m})^{1/2}} \right]^2$$

$$\frac{\overline{v}_Y^2}{\omega P} = \overline{4,337}^2 \times 10^{-12} \left[ \frac{\text{m/s}}{(\text{Watts/m})^{1/2}} \right]^2$$

$$\frac{\overline{v}_Z^2}{\omega P} = \overline{2,897}^2 \times 10^{-12} \left[ \frac{\text{m/s}}{(\text{Watts/m})^{1/2}} \right]^2$$

$$\text{et } v_R = 3\,159,3 \text{ m/s}$$

La variation relative de fréquence  $\frac{\Delta F}{F} = \frac{\Delta v_R}{v_R}$  équation (2.5)) est donc fonction de trois paramètres :  $\hat{\rho}$ ,  $\widehat{v}_T$ ,  $\widehat{v}_L$  caractéristiques de la couche reliés aux coefficients de

Lamé et aux constantes élastiques par les relations classiques :

$$\widehat{V}_L = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\widehat{\rho}}} = \sqrt{\frac{\widehat{c}_{11}}{\widehat{\rho}}} \quad (6.3)$$

$$\widehat{V}_T = \sqrt{\frac{\mu}{\widehat{\rho}}} = \sqrt{\frac{\widehat{c}_{11} - \widehat{c}_{12}}{2\widehat{\rho}}} = \sqrt{\frac{\widehat{c}_{44}}{\widehat{\rho}}} \quad (6.4)$$

remarques :

a) si la couche est liquide  $\mu = 0$  et donc

$$\widehat{V}_T = 0$$

L'équation (6.2) devient :

$$\frac{\Delta F}{F} = \frac{kh\widehat{\rho}}{4\omega P} \{ -v_R^2 [ \overline{v}_X^2 + \overline{v}_Y^2 + \overline{v}_Z^2 ] \} \quad (6.5)$$

La quantité entre crochets [ ] ne dépend que du substrat et la variation de fréquence est continuellement négative.

b) Si la couche est solide ( $V_T \neq 0$ ), suivant les valeurs numériques des termes entre crochets [ ]  $\Delta F$  peut être positive ou négative. Une valeur positive de  $\Delta F$  est caractéristique d'une couche solide ; par contre une valeur négative n'est pas significative de la nature de la couche.

c) Avoir un  $\Delta F > 0$ , et donc un  $\Delta v_R > 0$  impose

$$\widehat{V}_T^2 \left[ \eta \frac{\overline{v}_X^2}{\omega P} + \frac{\overline{v}_Z^2}{\omega P} \right] > v_R^2 \left[ \frac{\overline{v}_X^2}{\omega P} + \frac{\overline{v}_Y^2}{\omega P} + \frac{\overline{v}_Z^2}{\omega P} \right]$$

compte-tenu des valeurs numériques et en prenant  $\frac{\widehat{V}_T}{\widehat{V}_L} \approx \frac{2}{3}$  (ordre de grandeur classique) nous obtenons

$$\widehat{V}_T > 1,5 v_R$$

soit  $\widehat{V}_T > 4739 \text{ m/s}$

Cet ordre de grandeur de vitesse d'onde transversale est considérable, mais n'est pas sans exemple dans la littérature.

La formule de Farnell pourrait donc fournir la variation de fréquence  $\Delta F$  de l'onde perturbée par une couche de caractéristiques mécaniques connues (épaisseur  $h$ , masse volumique  $\hat{\rho}$  et coefficients de Lamé (ou  $\widehat{V}_T$ ,  $\widehat{V}_L$ ) dans la mesure où elle resterait applicable pour des dépôts réduits à quelques couches atomiques. L'ordre de grandeur des coefficients de Lamé pourrait être déterminé en utilisant les calculs de D. Castiel, L. Dobzynski et D. Spanjaard <sup>32</sup>, appliqués aux adsorbats cristallisant sur substrat de même nature dans une structure cubique face centrée. Toutefois notre substrat est différent et ces calculs ne sont applicables qu'à un système composé au minimum de 3 ou 4 couches ce que nous ne pensons pas avoir atteint.

Pour ces raisons nous nous limiterons donc à ces brèves indications sur cette approche.

CONCLUSION
------------

Nous avons pu étudier, par dispersion de vitesse d'O.R., l'adsorption de la désorption de l'Argon sur quartz dans la gamme de température : 40-55°K, de même, la désorption du Krypton dans la gamme : 55-75°K.

Ces expériences ont révélé la grande sensibilité de la méthode qui permet de détecter le  $\frac{1}{100}$  ième de monocouche adsorbée pour la fréquence choisie.

Nous avons adopté la théorie B.E.T. en admettant une structure unique du dépôt. Ceci a permis l'étalonnage de notre méthode mais ne fournit pas tous les renseignements nécessaires à l'interprétation qui reste délicate, notamment en ce qui concerne la structure ou la nature de la couche (solide, liquide,...).

Une évolution anormale de la fréquence pour le Krypton suggère l'intervention de phénomènes supplémentaires (pollution ou nettoyage de surface...) mais ces interprétations sont encore incertaines.

Les interprétations acoustiques, possibles en principe, voient leur portée limitée par la méconnaissance des caractéristiques mécaniques du dépôt.

Cette étude montre que, par nature, la méthode est globale (non ponctuelle) et non structurale.

Bien que le quartz soit un des matériaux le moins sensible à la température (très faible variation de la vitesse des ondes de Rayleigh avec la température) la méthode impose cependant des stabilisations délicates.

La méthode reste en principe adaptable à des substrats non piézoélectriques puisque des ondes de Rayleigh peuvent être produites par transfert ou par conversion d'ondes sur ces matériaux. Il n'en reste pas moins à faire toute une étude technologique nouvelle pour déterminer la technique de production de ces ondes compatible avec la méthode et l'ultra vide.

Enfin les limites des mesures et des interprétations sont liées surtout à des difficultés technologiques d'étuvage ainsi qu'à l'impossibilité d'analyser les gaz désorbés, le spectrographe de masse ne fonctionnant pas dans la gamme de pression étudiée.

Les améliorations technologiques à envisager devraient donc porter :

- Du point de vue acoustique, sur l'emploi de peignes unidirectionnels permettant d'éliminer les absorbants acoustiques.
- Sur un repérage des températures de surface par thermocouple.
- Une mise au point des techniques de nettoyage de surface (par étuvage ou autrement) avec améliorations des débits de pompage.

- Une automatisation de la manipulation pour procéder à des cycles successifs.

ANNEXE 1
----------

## 1. AMPLIFICATION DE BOUCLAGE A (fig. A1.1).

Il est constitué de cinq circuits intégrés large bande G.P.D. Avantek, ( $Z_{in} = Z_{out} = 50 \Omega$  ;  $G = 15 \text{ dB}$  ;  $5 < F < 400 \text{ MHz}$ ) montés en cascade.

Un atténuateur ( $A_t$ ) réglé par un courant est inséré dans la chaîne précédente pour constituer une commande automatique de gain (C.A.G.). Il permet de compenser les pertes acoustiques de propagation susceptibles d'évoluer au cours de la physisorption.

Pour l'atténuation minimale (i commande = 0) le gain de l'amplificateur est d'environ 60 dB et sa bande passante à 3 dB est de 395 MHz.

Toute variation de phase dans la boucle (quartz, circuit d'adaptation, amplificateur, atténuateur, etc...) produit un glissement de la fréquence obtenue.

C'est la raison qui fait choisir des éléments peu sensibles à la température (self à air, capacité à air... de très bonne qualité) et un amplificateur très large bande. Pour minimiser encore les rotations de phase, la température de cet amplificateur est maintenue constante à  $0.05^\circ \text{ C}$  près.

## 2. COMMANDE AUTOMATIQUE DE GAIN ET MESURE DE FREQUENCE

Pour asservir le gain et mesurer la fréquence il est indispensable d'intervenir sans introduire dans la boucle de déphasage variable avec le temps. (Le branchement d'un fréquencemètre produit en général des perturbations intolérables avec notre stabilité recherchée ( $\pm 1\text{Hz}$ )). C'est pourquoi nous procéderons conformément à la figure A 1.2.

Une fraction ( $\frac{1}{10}$ ) de la tension  $V_{\text{entretenue}}$ , amplifiée par un transistor  $T_1$  à faible impédance d'entrée, alimente un circuit changeur de fréquence  $A_1$  (détail fig.A 1.3). La fréquence de battements  $F_B = F_1 - F_0$  différence entre la fréquence  $F_0$  entretenue et la fréquence très stable  $F_1$  délivrée par un synthétiseur est mesurée par le fréquencemètre : les variations de  $F_B$  sont identiques ( grandeurs ) à celle de  $F_0$  si  $F_1$  est constante. De cette manière les interactions dans la boucle de réaction sont négligeables.

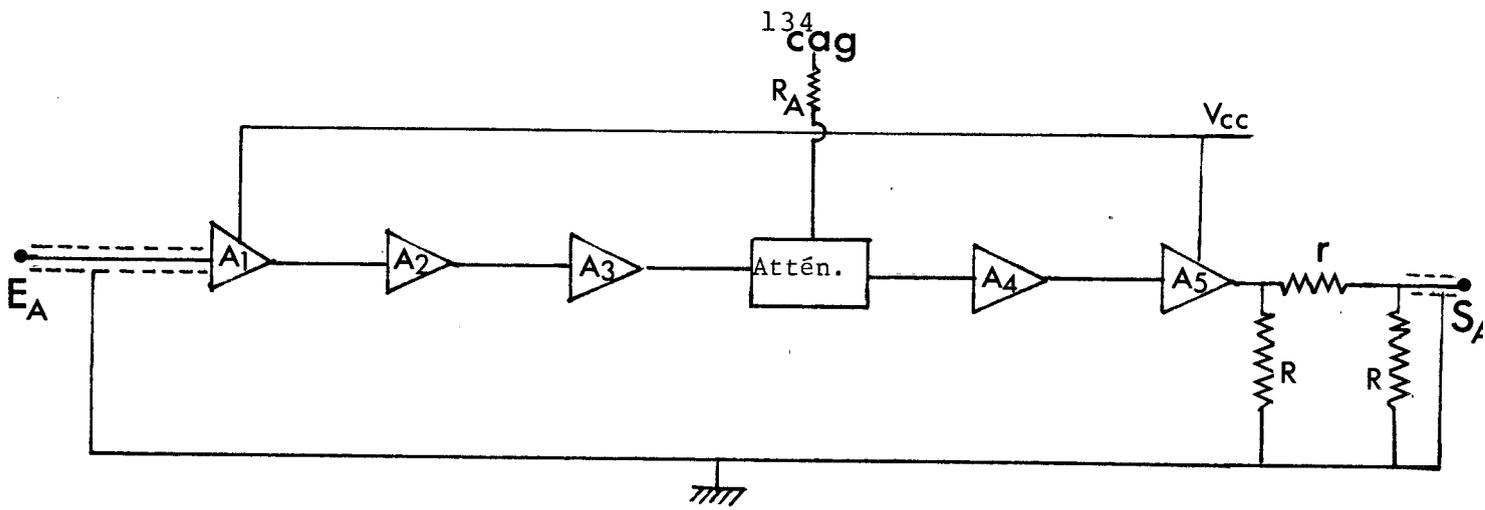
Cette tension de fréquence  $F_B$  proportionnelle à  $V_{\text{entretenue}}$  attaque le circuit  $A_2$  qui délivre un courant continu ( $i_{AS}$ ) pour commander l'atténuateur (At) (cf. fig.A1.4).

En fait  $A_2$  est un intégrateur constitué d'une capacité  $c = 1\mu\text{F}$  connectée entre l'entrée et la sortie d'un amplificateur opérationnel (741) et une résistance  $\rho = 1\text{M}\Omega$ . Le courant de commande  $i_{AS}$  dépend de  $V_S$  et de la résistance  $R_A$  insérée dans le circuit ( $v_S = V_{\text{red}} - v_{\text{ref}}$ ) figure A 11. La tension redressée  $v_{\text{red}}$  suit  $V_{\text{entretenue}}$ . La valeur de  $v_{\text{référence}}$  permet le choix du courant de

commande  $i_{AS}$ .

L'emploi d'un intégrateur permet de réagir lentement et d'éviter des accrochages T.B.F.

On travaillera à courant  $i_{AS}$  faible pour lequel la stabilité de fréquence est la meilleure.



$A_1, A_2, A_4$  : GPD 401

$R$  :  $120 \Omega$

$A_3, A_5$  : GPD 402

$r$  :  $50 \Omega$

Atténuateur VARI 2 101

Figure A1.1.

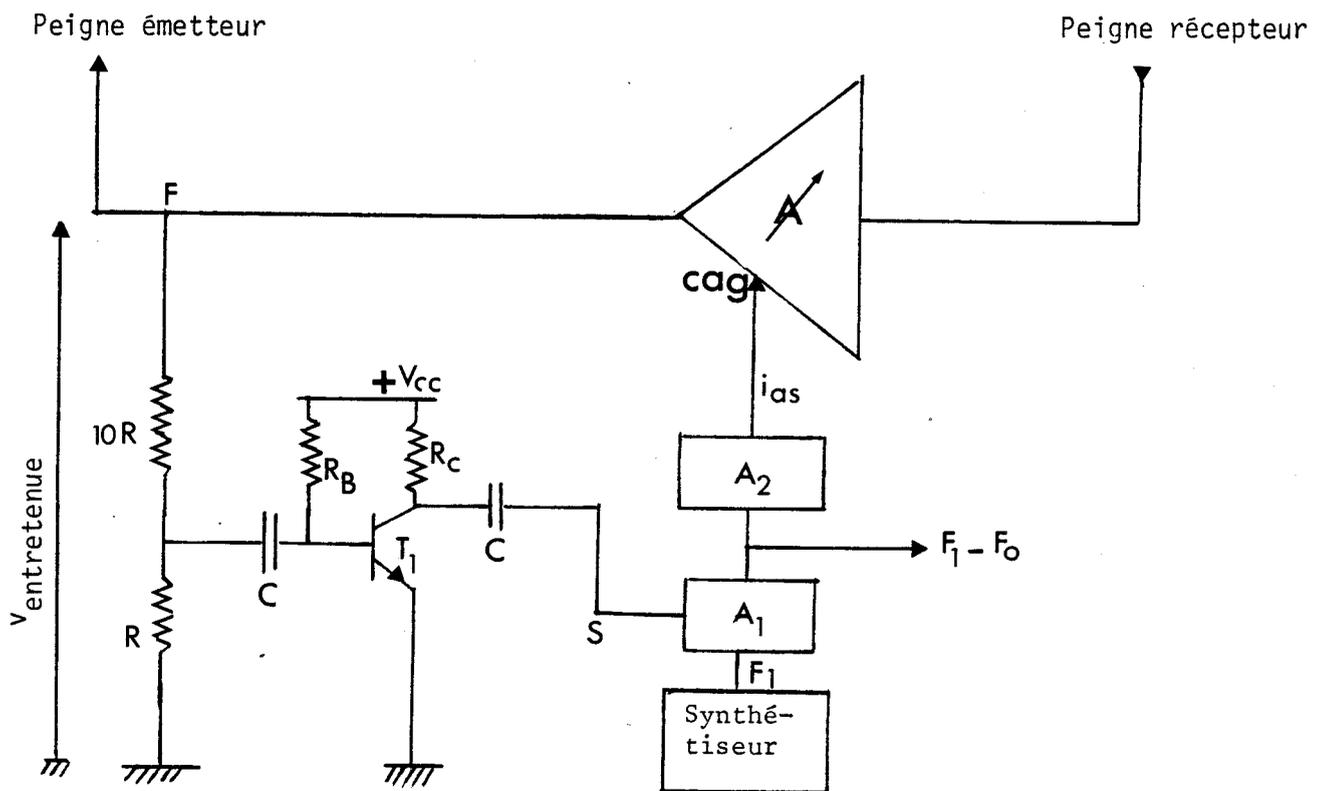


Figure A1.2.

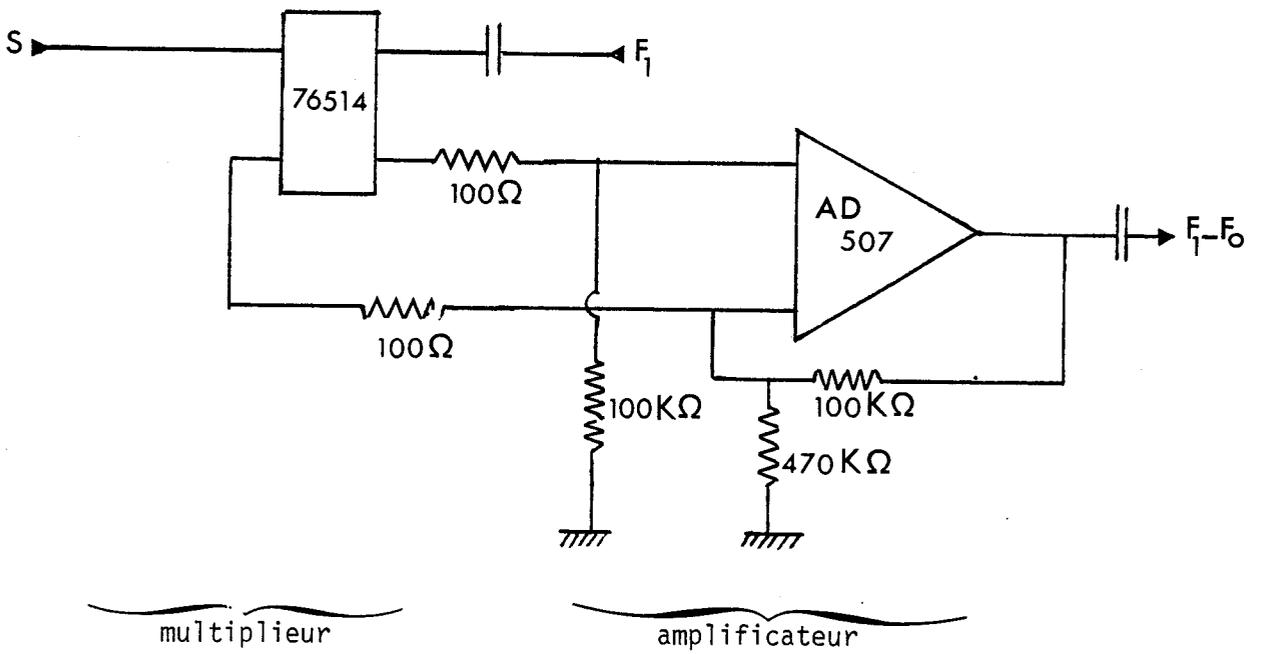


Figure A 1.3.

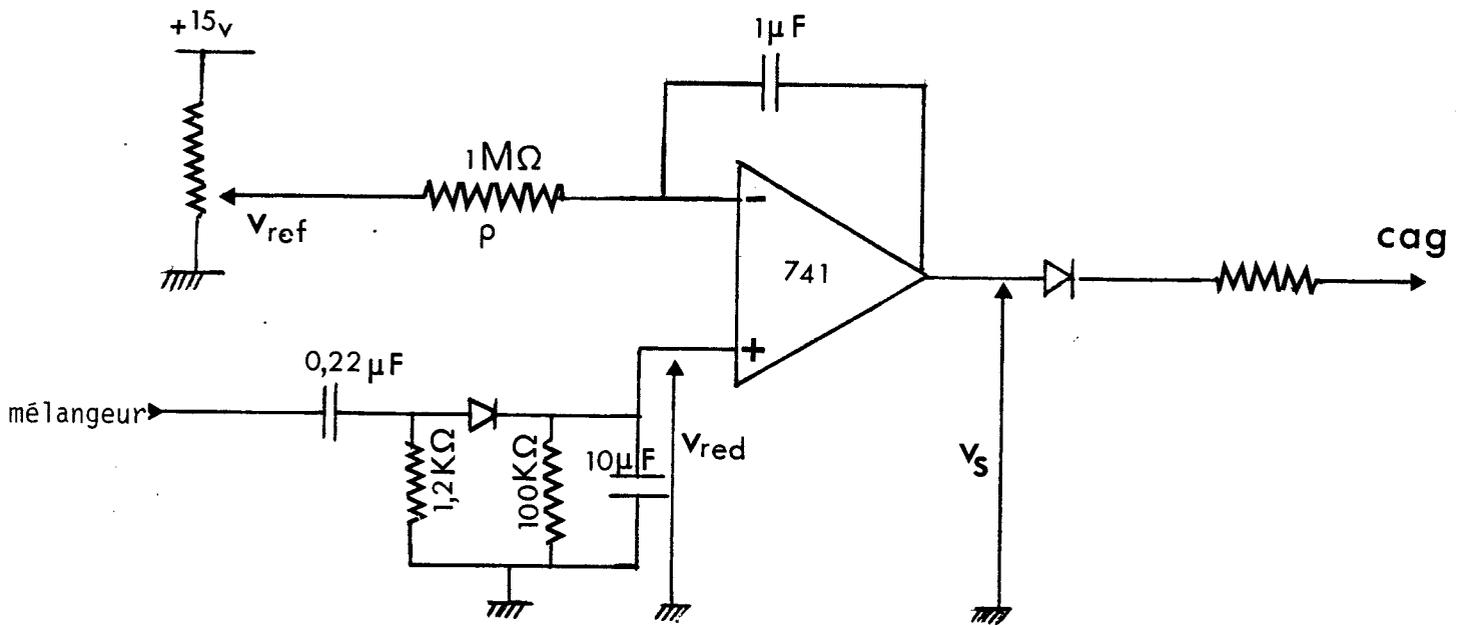


Figure A 1.4.

## ANNEXE 2

DETERMINATION DE LA LOI DE LA PRESSION DE VAPEUR SATURANTE  
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR L'ARGON ET LE KRYPTON

La chaleur latente de vaporisation d'un corps pur à la température  $T$  est, par définition, la variation d'enthalpie de l'unité de masse de ce corps passant de l'état liquide à l'état gazeux sous pression constante à la température  $T$ .

Cette chaleur, notée  $L_v$ , est donnée par la formule suivante :

$$L_v = T (u_g - u_l) \frac{dP_o}{dT}$$

$\Delta V = u_g - u_l$  représente la différence des volumes massiques des corps purs à la température  $T$  entre les phases gazeuse et liquide.

$P_o$  est la pression de vapeur saturante à la température  $T$

Cette formule de Clapeyron ne fait appel à aucune approximation.

Si l'on admet maintenant que la chaleur latente de vaporisation peut s'exprimer par la formule de Regnault :  $L = A - BT$ , (A et B constantes), qu'on puisse appliquer l'équation des gaz parfaits à la vapeur et qu'on puisse négliger le volume massique du liquide devant le volume massique du gaz, nous pouvons écrire :

$$\frac{dP_0}{dT} = \frac{L_v}{Tu_v}$$

or :  $u_v = \frac{RT}{MP_0}$  (M = masse molaire)

Il en résulte que  $\frac{dP_0}{P_0} = \frac{M}{R} \left( \frac{A}{T^2} - \frac{B}{T} \right) dT$

soit en intégrant  $\ln P_0 = - \frac{MA}{RT} - \frac{MB}{R} \ln T + K$  (K constante d'intégration)

que l'on peut encore écrire sous la forme

$$\ln P_0 = \alpha - \frac{\beta}{T} - \gamma \ln T \quad (\text{formule de Dupré})$$

en posant  $\alpha = K$  ;  $\beta = \frac{MA}{R}$  ;  $\gamma = \frac{MB}{R}$

Nous ajustons  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  sur quelques mesures expérimentales  
(Air Liquide) Nous obtenons alors les lois suivantes :

Pour l'Argon :

$$\ln P_0 = 70.87 - 1641/T - 9.072 \ln T$$

Pour le Krypton :

$$\ln P_0 = 66.66 - 2191/T - 7.711 \ln T$$

### BIBLIOGRAPHIE

- [1] Leonard L. LEVENSON, "Contribution à l'étude thermodynamique et cinétique de l'Argon, du Krypton et du Xénon aux très basses températures", Thèse, Orsay, 1968.
- [2] B. KASEMO and E. TÖRNQUIST, "Resonating quartz microbalance measurements of adsorption of O<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub> ou T<sub>i</sub>", Proc. 7th Vac. Congr. Vienne, 1977.
- [3] J. POULIQUEN and G. VAESKEN, "Effect of a metallic thin film on the propagation of Rayleigh waves", J. Appl. Phys., Vol. 44, n° 4, 1524-1526, (1973).
- [4] J. ROUSSEAU, J. POULIQUEN, A. DEFEBVRE, "Propagation velocity and energy location of S.A.W. in layered media", 10th Int. Conf. on Acoustics, Sydney Contributed Papers, vol. 3, G2, 2 (1980).
- [5] V. VELASCO, B. DJAFARI-ROUHANI, L. DOBRZYNSKI and F. GARCIA-MOLWNER, "Acoustic waves in a sandwich ABC", Int. Conf. on Surfaces, Cannes, Sept. 1980.
- [6] S. BRUNAUER, P.H. EMMET and E. TELLER, "Adsorption of Gases in Multimolecular layers", J. Am. Chem. Soc., Tome 60, p. 309-319, (1938).
- [7] G.W. FARNELL, Topics in Applied Physics Acoustic Surface Waves, Vol. 24, "Types and Properties of Surface Waves".
- [8] EMSCHWILLER, "Chimie Physique", Tome II, p. 795.
- [9] R.M. ARZT, Traité pratique de Technique du Vide.
- [10] C. KITTEL, "Introduction à la Physique de l'état solide", Dunod
- [11] A.N. CZANDERNA, R. VASOFSKY, Progress in Surface Science, Vol. 9, p. 45-82, (1979).

- [12] W.J. MOORE, Physical Chemistry (5ème édition) Langmuir Adsorption Isotherm.
- [13] E.C. MARKHARM and A.F. BENTON, J. Am. Chem. Soc., 53, 497 (1931).
- [14] Lord RAYLEIGH, Proc. London Math. Soc., 17, 4 (1887).
- [15] I.A. VIKTOROV, "Rayleigh and Lamb waves", Plenum Press, New-York (1967).
- [16] L.D. LANDAU, E.M. LIFSHITZ, Théorie de l'élasticité, Edition MIR, Moscou (1967).
- [17] E. DIEULESAINT, D. ROYER, "Ondes élastiques dans les solides", Ed. Masson.
- [18] T.C. LIM and G.W. FARNELL, "Character of pseudo surface waves on anisotropic crystals", J. Acoustic Soc. Am., 45, p. 845-851 (1969).
- [19] MINTON, "Inspection of Metals with ultrasonic surface waves, non destructive testing, 12, 4, 13 (1954).
- [20] FIRESTONE FREDERICK, J.A.S.A., 18, 1, 200 (1946).
- [21] I.A. VIKTOROV, Akust. Zh., 7, 3, 295 (1961).
- [22] A. DEFEBVRE, J. POULIQUEN, U.I. 75, Conf. Proceedings, 129 (1975).
- [23] J. POULIQUEN, A. DEFEBVRE, F. CAUDRON, C.R. Acad. Sc. Paris, t. 272, p. 1033-1036 (3 Mai 1971), Série B.
- [24] F. CAUDRON, Thèse de Docteur-Ingénieur "Mesure des variations de la vitesse et de l'atténuation d'une onde de surface par méthodes de bouclage", Décembre 1971.
- [25] P. WARREN, "Piezoelectric Crystals", Masson, Paris, p. 103.
- [26] A. THOMY, X. DUVAL, J. REGNIER, "Two dimensional phase transitions as displayed by adsorption isotherms on graphite and other lamellar solids", Surf. Science Reports, 1 (1981), 1-38.

- [27] G.L. POLLACK, Rev. Mod. Phys., 36, 748,(1964).
- [28] Techniques de l'ingénieur - Génie chimique J3210
- [29] Y. LARHER, J. Chem. Phys., 65, 1683, (1968).
- [30] AULD, "Acoustic field and waves in solid", Tome 2, p. 382.
- [31] E. DIEULESAINT et D. ROYER, "Acoustic Surface Waves", Handbook of Surface and Interface, Tome 2.
- [32] D. CASTIEL, L. DOBRZYNSKI, D.SPANJAARD,"Surface Phonons and Superstructures for adsorbate-substrate systems of rare gas solids", Surf. Science, 60, 269-285 (1976).



## RESUME

Nous exploitons ici une méthode acoustique d'étude de la physisorption de gaz rares : Argon et Krypton à basse température (40 - 75°K) sur quartz en mesurant par les variations de fréquence d'un oscillateur électromécanique à ondes de Rayleigh (de fréquence 20 MHz) les courbes de dispersion de vitesse provoquées par le dépôt des gaz rares sur le trajet de l'onde acoustique.

L'interprétation des isothermes expérimentaux est basée sur la théorie de Brunauer, Emmet et Teller adaptée à notre technique expérimentale.

On peut alors déterminer  $\Delta F_m$ , variation de fréquence correspondant à l'adsorption d'une monocouche, la différence  $E_1 - E_L$ , excès de chaleur d'adsorption de la première couche comparée à la chaleur d'adsorption des couches suivantes et le taux de recouvrement  $\theta$  pour les phases d'adsorption et de désorption.

Si les mesures peuvent être correctement interprétées dans le cas de l'Argon, nous obtenons dans le cas du Krypton des phénomènes beaucoup plus complexes dans la phase d'adsorption supposée, si bien que seule la phase de désorption nous permet de préciser les termes indiqués ci-dessus.

Quoiqu'il en soit, la sensibilité du dispositif reste élevée avec des valeurs de  $\Delta F_m$  de l'ordre de 100 à 300 Hz pour l'Argon et le Krypton, ce qui permet d'accéder au dépôt du centième de monocouche.

Nous discutons alors les résultats expérimentaux et proposons des modifications pour la suite des expériences.

Enfin, une approche acoustique utilisant la théorie de Farnell est proposée.

MOTS CLES : - PHYSISORPTION  
- GAZ RARE  
- ONDES DE RAYLEIGH  
- DISPERSION DES VITESSES  
- THEORIE B.E.T.  
- BASSE TEMPERATURE