

UNIVERSITE DE LILLE

Exclu du prêt.

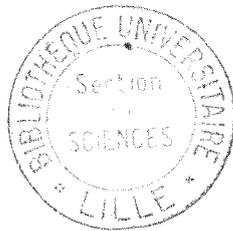
50.376
1963
21

50376
1963
21

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires : MM. H. LEFEBVRE, P. PRUVOST

Professeurs honoraires : MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU,
CHAPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS,
DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN,
KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG,
MM. MAZET, A. MICHEL, NORMANT, PARISELLE,
PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE,
WIEMANN, ZAMANSKY.



Doyen : M. PARREAU, Professeur de Mathématiques

Assesseur : M. DURCHON, Professeur de Zoologie

Professeurs : MM. BERKER, Mécanique des Fluides
BACCHUS, Astronomie
BONNEMAN-BEMIA, Chimie et Physico-chimie industrielles
BONTE, Géologie appliquée
BOUISSET, Physiologie animale
Mlle CHAMFY, Mathématiques
MM. CORSIN, Paléobotanique
DECUYPER, Mathématiques
DEFRETIN, Biologie maritime
N..... Analyse supérieure et calcul des probabilités
DEHORS, Physique industrielle
DELATTRE, Géologie
DELEAU, Géologie
DESCOMBES, Calcul différentiel et intégral
GABILLARD, Radioélectricité et électronique
GERMAIN, Chimie générale et chimie organique
GLACET, Chimie
GONTIER, Mécanique des Fluides
HEIM DE BALSAC, Zoologie
HEUBEL, Chimie minérale
HOCQUETTE, Botanique générale et appliquée
KAMPE DE FERIET, Mécanique des Fluides
LEBEGUE, Botanique
LEBRUN, Radioélectricité et électronique
LEFEBVRE, Chimie appliquée

.../...

Mlle LENOBLE, Physique
MM. LUCQUIN, Chimie minérale
LURCAT, Physique
MARION, Chimie
Mlle MARQUET, Mathématiques
MM. MARTINOT LAGARDE, Mécanique des Fluides
MAUREL, Chimie
MENESSION, Géologie
MONTREUIL, Chimie biologique
PEREZ, Physique
PHAM MAU QUAN, Mécanique rationnelle et expérimentale
POITOU, Algèbre supérieure
ROUELLE, Professeur de Physique et Electricité industrielle
SAVART, Chimie générale
SCHALLER, Zoologie
TILLIEU, Physique
TRIDOT, Chimie
VIVIER, Zoologie
WATERLOT, Géologie et Minéralogie
WERTHEIMER, Physique

Maitres de conférences :

MM. AVARGUES, détaché à l'énergie atomique
BECART, Physique
BOILLET, Physique
BOURIQUET, Botanique
CELET, Géologie
DELHAYE, Chimie
HENNEQUIN, Physique
HERZ, Mathématiques
HUARD DE LA MARRE, Calcul numérique
LACOMBE, Mathématiques
LINDER, Botanique
MONTARIOL, Chimie
Mlle NAZE, Mathématiques
MM. POLVECHE, Géologie
POUZET, Mathématiques
PROUVOST, Géologie
SCHILTZ, Physique

Chargés d'enseignement :

M. BLANCHART, Chimie appliquée et chimie de la houille
Mlle GOUSSELAND, Physique
M. LIEBART, Radioélectricité

Secrétaire :

Mme BOUCHEE.

A MES PARENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Radioélectricité et Electronique de la Faculté des Sciences de Lille.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur GABILLARD d'avoir bien voulu m'accueillir dans son Laboratoire.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur LEBRUN. Il m'a donné de précieux conseils et a suivi mon travail avec intérêt. Qu'il me permette de lui exprimer toute ma reconnaissance.

Monsieur le Professeur TILLIEU m'a fait l'honneur de faire partie de mon jury; je lui en suis vivement reconnaissant.

Je ne peux exprimer qu'imparfaitement tout ce que je dois à Monsieur CONSTANT. Il m'a initié à la Recherche; il n'a cessé depuis de guider cette étude en me conseillant avec beaucoup de bienveillance. Qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de mon amicale gratitude.

J'ai bénéficié de discussions fructueuses avec les membres de l'équipe de spectroscopie ultrahertzienne du Laboratoire, travaillant dans un climat de camaraderie, et de l'aide efficace du Personnel de l'Atelier de Mécanique; je les remercie.

Lille, le 30 Octobre 1963

INTRODUCTION	1
--------------	---

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I : PROPAGATION DES ONDES DANS UN MILIEU DIELECTRIQUE

GENERALITES

I-1 Notion de base sur la permittivité diélectrique	3
I-1-1 Permittivité diélectrique	3
I-1-2 Mesure de permittivité de diélectriques liquides	4
I-1-3 Permittivité complexe et constante de propagation	5
I-1-4 Relation entre Γ et n	8
I-2 Détermination expérimentale de n	
I-2-1 Méthode utilisée	9
I-3 Conclusion	

CHAPITRE II : METHODE DE MESURE DE ϵ^* EN PROPAGATION GUIDEE,

BANDE Q

II-1 Dispositif expérimental	11
II-1-1 Description du banc de mesure	11
II-2 Utilisation d'une ligne de mesure de T.O.S. associée à une cellule de "hauteur variable"	12
II-2-1 Réglage préliminaire de l'appareil	13
II-2-2 Mode opératoire, Détermination de n	13
II-2-2-1 Remarques	14
II-2-3 Principales causes d'erreur	16
II-2-3-1 Pertes dans les guides	17
II-2-3-2 Autres causes d'erreur possibles	18
II-2-4 Précision obtenue sur ϵ' et ϵ''	18
II-2-4-1 Remarques	19
II-3 Utilisation d'un pont comparateur d'impédance associé à une cellule de "hauteur variable"	19
II-3-1 Montage réalisé	19
II-3-2 Détermination de n et k	20
II-3-3 Détermination de Δn , variation de l'indice de réfraction complexe	21
II-3-4 Etude de quelques causes d'erreur. Précision obtenue sur ϵ^*	21

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE III : METHODE INTERFEROMETRIQUE POUR MESURER LA PERMITTIVITE COMPLEXE A 70GHz ET 140GHz

III-1 Mesure de la permittivité complexe aux ondes millimétriques	24
III-1-1 Problèmes particuliers rencontrés aux ondes millimétriques	24
III-1-2 Principaux montages utilisant la propagation libre	24
III-1-3 Mesure de la permittivité de diélectriques liquides aux ondes millimétriques	25
III-1-3-1 Interféromètre de Rampolla et Vaghan	25
III-2 Description de la méthode interférométrique proposée	26
III-2-1 Difficultés rencontrées dans les montages utilisant la propagation libre	29
III-2-2 Principe de la méthode proposée	30
III-2-3 Etudes des variations d'amplitude du signal détecté en fonction de h	32
III-2-3-1 Equations générales pour $k_1 = k_2$	32
III-3 Interprétation des informations obtenues	33
III-3-1 Hauteurs de cellules pour lesquelles S est minimum	33
III-3-2 Amplitude des extréma du signal	34
III-3-3 Méthodes de détermination de α'	35
III-3-3-1 Principe	35
III-3-3-2 Première méthode	36
III-3-3-3 Deuxième méthode	39
III-4 Etude de l'amplitude du signal détecté lorsque k_1 est différent de k_2	40
III-5 Remarques comparatives sur les méthodes de mesures propagation guidée - propagation libre	40

CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA METHODE INTERFEROMETRIQUE

PROPOSEE

IV-I Montage expérimental et cellule de mesure utilisée	41
IV-I-1 Dispositif expérimental	41
IV-I-I-1 Banc de mesure 4mm	42
IV-I-2 Recherche des meilleures conditions de fonctionnement du multiplicateur 4-2mm et du détecteur 2mm	43
IV-I-3 Ensemble de cellule de mesure - cornets	44
IV-I-3-1 Cellule de mesure	44
IV-I-3-2 Disposition des cornets par rapport à la cellule	45
IV-I-4 Fonctionnement type en 2mm	48
IV-2 Détermination pratique de l'indice de réfraction complexe d'un diélectrique.	48
IV-2-1 Mesure de l'indice n	48
IV-2-I-1 Sensibilité de la mesure	49
IV-2-2 Mesure du facteur d'extinction k	51
IV-2-2-1 Détermination expérimentale des pertes	51
IV-2-2-2 Sensibilité de la mesure	52
IV-3 Remarques concernant l'influence de la diffraction	54
IV-4 Précision obtenue sur ϵ' et ϵ''	56
IV-5 Conclusion	59
Appendice	61

TROISIEME PARTIE

CHAPITRE V : POLARISATION ET TEMPS DE RELAXATION DIELECTRIQUE

DU CHLOROBENZENE EN SOLUTION DANS DIFFERENTS SOLVANTS

V-I Rappel de quelques notions relatives à la polarisation et à la relaxation diélectrique	67
V-I-1 Polarisation diélectrique en champ constant	67
V-I-I-1 Polarisation molaire, champ local	68

V-I-2 Polarisation "dynamique", relaxation diélectrique	69
V-I-2-1 Polarisation molaire "dynamique"	69
V-I-2-2 Nature de la relaxation diélectrique	71
V-2 Résultats expérimentaux	71
V-2-1 Résultats obtenus pour la polarisation statique	72
V-2-2 Résultats obtenus pour la relaxation diélectrique	77
V-3 Solution chlorobenzène dans la paraffine	81
V-4 Conclusion	

ANNEXES

Annexe I	84
Annexe II	86
Annexe III	87

INTRODUCTION

- o -

Le domaine des ondes millimétriques, celui des longueurs d'onde inférieures au mm, est maintenant un champ d'action très fécond et séduisant pour l'étude des interactions moléculaires; l'analyse du spectre en fréquence des produits polaires présente, en même temps, un intérêt nouveau.

Les sources d'énergie stables et puissantes que l'on cherche actuellement à réaliser aux fréquences micro-ondes (fréquences voisines de 100 GHz), ouvrent des possibilités très intéressantes; elles doivent permettre de contrôler les données obtenues jusqu'à présent par extrapolation, la détermination de ϵ_{∞} , permittivité aux fréquences "infinies". Citons également, parmi les nouvelles possibilités, la mesure du temps de relaxation des molécules libres, l'étude des polarisations atomiques anormalement élevées, etc.....

Parallèlement, se pose le problème de la mise au point et de l'adaptation des techniques de mesure. Notre étude s'inscrit dans ce contexte. Les méthodes classiques par lesquelles on mesure la permittivité complexe des diélectriques, aux fréquences centimétriques, doivent être revues, car il s'introduit, aux fréquences plus élevées, des erreurs en général importantes. Le problème de réalisations technologiques est difficile à résoudre, et les techniques de mesures imaginées à partir des méthodes optiques permettent très souvent de s'affranchir de ces difficultés.

Ce travail est relatif :

- 1) à la mise au point d'un dispositif à ondes guidées dans la bande Q (8mm)
- 2) à la mise au point d'une méthode utilisant la propagation libre, et permettant de mesurer la permittivité complexe des diélectriques aux fréquences de 70 et 140 GHz.

Dans une première partie, nous décrivons l'utilisation d'un mesureur de T.O.S. et d'un comparateur d'admittance associés à une cellule court-circuitée et contenant une hauteur variable de liquide. Poley, Constant et de nombreux chercheurs de ce laboratoire, ont utilisé cette méthode et l'ont développée. Nous rappelons le principe de la méthode, nous indiquons la précision effectivement obtenue avec l'appareillage utilisé dans la bande Q et nous citons les principales causes d'erreurs (*)

Dans une seconde partie, nous donnons les éléments d'une méthode interférométrique utilisant la propagation libre aux fréquences de 70 et 140 GHz (longueurs d'onde 4,2 mm et 2,1 mm). L'étude expérimentale systématique de l'appareil est abordée d'un point de vue critique; on tente de faire une étude théorique approchée. L'appareil nécessite un étalonnage; quelques diélectriques (le monochlorobenzène en solution par exemple) peuvent être utilisés à cet effet.

Nous étudions dans une troisième partie, le temps de relaxation du monochlorobenzène en solution dans différents solvants. Nous cherchons les modifications de la polarisation et du temps de relaxation avec la nature du solvant, avec la dilution, avec la viscosité et la température. Cette étude nous permet de comparer les résultats obtenus avec les prévisions théoriques relatives à la polarisation, et de préciser notamment l'influence de la viscosité macroscopique sur les temps de relaxation pour un corps de structure simple.

(*) Cette première partie contient les éléments de notre Diplôme d'Etudes supérieures (47)

C H A P I T R E I

PROPAGATION DES ONDES DANS UN MILIEU DIELECTRIQUE. GENERALITES

I, I NOTIONS DE BASE SUR LA PERMITTIVITE DIELECTRIQUE

I, I, I Permittivité diélectrique

La permittivité est une grandeur attachée aux propriétés d'un matériau diélectrique ; nous l'introduisons en rappelant simplement les relations de dépendance existant respectivement entre \vec{E} et \vec{D} , \vec{B} et \vec{H} , et exprimant l'influence du milieu dans lequel se propage une onde électromagnétique. Les vecteurs champ électrique et induction magnétique \vec{E} et \vec{B} et les vecteurs induction électrique et champ magnétique \vec{D} et \vec{H} définissent la nature et les propriétés de l'onde et vérifient les équations des champs de Maxwell. Il faut considérer 2 cas :

1) Dans l'air libre. Ces relations font alors intervenir de simples coefficients de proportionnalité :

$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}$ $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ (les valeurs de ϵ_0 et μ_0 , 2 constantes, dépendent du système d'unité choisi).

2) Dans un milieu matériel autre que l'air. Les relations ci-dessus se conservent, en général (⊗) avec des paramètres caractéristiques ϵ et μ

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \qquad \vec{B} = \mu \vec{H}$$

ϵ définit la permittivité diélectrique du milieu ; μ , la perméabilité magnétique, est souvent très voisine de μ_0 pour un milieu diélectrique.

ϵ est complexe, de la forme :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_0 (\epsilon'_r - j\epsilon''_r) = \epsilon_0 \epsilon_r^* \qquad (I, I)$$

où ϵ_r^* , quantité sans dimension, caractérise également la substance.

(⊗) Nous considérons seulement les milieux isotropes et pour lesquels ϵ et μ ne dépendent pas des intensités des champs.

Nous appelons par la suite ϵ_r^* la permittivité complexe, et nous notons $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$; ϵ' est la constante diélectrique et ϵ'' le facteur de pertes.

Il est d'usage de traduire également la dépendance entre les vecteurs champ par des relations additives et d'introduire pour les grandeurs électriques (les seules auxquelles nous nous intéressons) un vecteur \vec{P} vecteur polarisation du milieu, défini par l'équation :

$$\vec{D} = \vec{E} + 4 \pi \vec{P} \quad \text{équivalente à} \quad \vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (*)$$

Nous utilisons ce vecteur dans le chapitre V.

I, I, 2 Mesure de permittivité de diélectriques liquides

Il est nécessaire, pour déterminer le comportement diélectrique du milieu de faire des mesures dans une large gamme de fréquence : la permittivité complexe peut varier considérablement avec la fréquence du champ électromagnétique. Les techniques de mesure sont très variées ; on peut cependant, à l'aide de quelques notions simples, établir une première classification.

Aux fréquences métriques, tout d'abord, on détermine en général par les mesures d'admittance d'un condensateur ou cellule initialement vide, puis remplie de diélectrique. La méthode reste la même aux fréquences centimétriques (de 200MHz à 35 000 MHz environ) ; la cellule est matérialisée par un tronçon de guide d'onde ; on mesure l'admittance Y ou le coefficient de réflexion r présente dans le plan d'entrée de la cellule, à vide et avec diélectrique. Aux fréquences plus élevées (70 à 140 GHz) lorsqu'on utilise des méthodes optiques où le faisceau d'ondes électromagnétiques se propage librement dans le diélectrique, on détermine en général γ' la constante de propagation dans le diélectrique et γ la constante de propagation dans l'air.

(*) Système GIORGI non rationalisé

γ , Γ , γ' sont reliés, en termes d'optique, à l'indice de réfraction et à l'indice d'extinction du milieu diélectrique ; ils dépendent de ϵ^* :

$$\Gamma = \frac{I' - Y}{I' + Y} = \mathfrak{E}(\gamma, \gamma') = \mathfrak{g}(\epsilon^*) \quad (I,2)$$

ces fonctions sont quelquefois simples, quelquefois compliquées, suivant la méthode utilisée pour la mesure.

Nous préciserons dans les chapitres III et IV la méthode de propagation à l'air libre utilisée à 70 et 140GHz. Ici les conditions expérimentales que nous avons choisies par les mesures en ondes guidées sont les suivantes : le diélectrique est introduit dans un guide terminé par un plan court-circuit dont la position est mobile dans le guide et nous mesurons le coefficient de réflexion présenté par cette ligne de transmission. Opérer en réflexion, avec une ligne court-circuitée de longueur variable, présente plusieurs avantages ; la mesure est sensible à de faibles valeurs de ϵ^* , l'appareillage nécessaire est moins important ; en opérant convenablement, les fonctions f et g restent surtout des expressions simples.

I,1,3 Permittivité complexe et constante de propagation

Les composantes harmoniques du champ électromagnétique, à l'intérieur du milieu diélectrique, (supposé de perméabilité μ_0), satisfont à l'équation d'onde

$$\Delta^2 \psi - \epsilon_0 \mu_0 \epsilon^* \frac{\delta^2 \psi}{\delta t^2} = 0 \quad (I,3)$$

dont la solution représente une onde T.E.M. plane, d'équation $\psi = \psi_0 e^{j\omega t} e^{-\gamma' x}$
on a :

$$\gamma' = j\beta \sqrt{\epsilon^*} = \alpha' + j\beta' \quad (1,4)$$

Cette relation explicite la constante de propagation de l'onde dans le diélectrique suivant une direction axiale x perpendiculaire aux plans d'ondes.

Les 2 quantités β et β' sont respectivement égales (au facteur 2π près) à l'inverse de la longueur d'onde dans l'air libre et dans le diélectrique :

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} \qquad \beta' = \frac{2\pi}{\lambda'} \qquad (I-5)$$

$e^{-\alpha'}$ représente l'atténuation de l'onde sur un parcours égal à l'unité de longueur ; l'atténuation totale produite est

$$e^{-\alpha'h} = e^{-u'} \qquad (I-6)$$

(h est le parcours total de l'onde à travers le diélectrique)

L'indice de réfraction complexe du milieu diélectrique peut-être défini par l'équation :

$$\gamma' = j\beta n^* \qquad (I-7)$$

n^* est de la forme $n^* = n - jk$, n l'indice de réfraction du milieu, au sens de l'optique, k l'indice d'extinction. On a :

$$n = \frac{\lambda}{\lambda'} \qquad k = \frac{\alpha' \lambda}{2\pi} \qquad (I-8)$$

Ces équations déterminent n^* ; et les égalités :

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \qquad \epsilon'' = 2nk \qquad (I-9)$$

permettent d'obtenir ensuite les composantes de ϵ^*

En propagation guidée, et en propagation libre sous incidence oblique, les nouvelles constantes de propagation dans l'équation d'onde sont γ'_g et γ'_θ :

$$\gamma'_g = \gamma' \frac{\lambda'}{\lambda'_g} ; \qquad \lambda'_g \text{ est la longueur d'onde mesurée dans le guide} \qquad (\text{Mode T.E})$$

$$\gamma'_\theta = \gamma' \frac{\lambda'}{\lambda'_\theta} ; \qquad \lambda'_\theta \text{ longueur d'onde mesurée suivant l'incidence } \theta$$

Il est commode de considérer que l'équation (I,4) définit maintenant une permittivité fictive ϵ_g^* (ou un indice fictif n_g^*). Les équations (I,5) à (I,7) restent valables entre les grandeurs affectées d'un indice et on est amené à utiliser un paramètre d pour chaque mode de propagation qui permette de passer de ϵ_g^* à ϵ^* . Le tableau (I,I) mesure et complète ces considérations.

Tableau I,I

Correspondance entre propagation libre et propagation guidée

$$\text{formule générale } \gamma_g' = j\beta_g \sqrt{\epsilon_g^*} = j\beta_g n_g^*$$

Propagation libre **sans** incidence

normale $\epsilon^* = \epsilon_g^*$

Propagation guidée, ondes T.E

-paramètre : $d = (\lambda/\lambda_c)^2 / \lambda_c$ longueur d'onde de coupure du mode considéré
 $-\epsilon^* = \epsilon_g^* (I-d) + d$

Propagation **sous** incidence oblique

- paramètre : $d = \sin^2 \theta$
 $-\epsilon^* = \epsilon_g^* (I-d) + d$

l'indice (') se rapporte à des quantités définies dans le diélectrique.

Les relations qui figurent dans ce tableau permettent de calculer ϵ^* à partir de la permittivité ϵ_g^* mesurée expérimentalement. Sauf indication contraire, nous utiliserons, maintenant, les grandeurs γ' et n^* affectées de l'indice g, mais nous omettrons de mentionner l'indice, pour simplifier l'écriture.

(I,1,4) Relation entre Γ et n^*

La figure I schématise la cellule utilisée

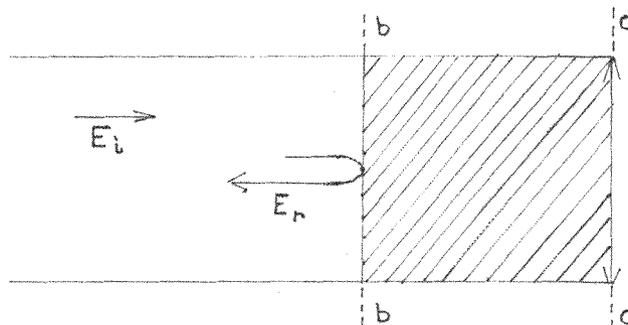


Fig. 1

Le coefficient de réflexion Γ est défini, dans le plan d'entrée bb, par le rapport de l'énergie réfléchiée par la cellule de hauteur h remplie de diélectrique à l'énergie incidente fournie par le générateur : $\Gamma = \frac{E_r}{E_i}$ (avec les notations de la figure).

Γ résulte de la somme de 2 effets, une fraction $r''E_i$ de l'énergie incidente est réfléchiée sur la surface de séparation air-diélectrique ; l'onde réfléchiée totale à l'entrée de la cellule est la composition de r'' et d'une onde qui se propage dans le diélectrique et subit de multiples réflexions entre le plan de séparation air-diélectrique et le plan de court-circuit c-c. On montre - [(40) pages 496 et 512] - que Γ a la forme suivante :

$$\Gamma = \rho e^{j\phi} = \frac{r'' - e^{-2\gamma n^* h}}{1 - r'' e^{-2\gamma n^* h}} = \frac{1 - n^* - (1+n^*) e^{-2\gamma n^* h}}{1 + n^* - (1-n^*) e^{-2\gamma n^* h}} \quad (I,10)$$

La constante de propagation à l'air libre γ , est une grandeur connue ; pour déterminer n^* , il faut mesurer ϕ mesure de phase, et mesurer ρ mesure d'amplitude ; on remarquera que l'expression (I,10) renferme des fonctions transcendentes, et que le calcul de n et k à partir des mesures effectuées nécessite en général l'utilisation d'abaques.

1,2 DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DE n^*

Nous utilisons une méthode qui présente l'avantage de conduire à des calculs plus simples. Il est intéressant de l'examiner sous un double aspect, suivant que l'on étudie un diélectrique absorbant ou un diélectrique à faibles pertes ; il est possible en effet, pour les diélectriques à faibles pertes de négliger les termes en $\text{tg}^2 \delta$ devant 1 et de simplifier l'équation (I,10)

1,2,1 Méthode utilisée

I) La détermination de n^* est plus précise lorsque le rapport $\delta\Gamma / \delta n^*$ est maximum. Il faut pour cela choisir une hauteur de cellule pour laquelle l'équation

$$\delta^2\Gamma / \delta n^{*2} \delta h = 0 \quad (\text{I,II})$$

est vérifiée.

Si les pertes du diélectrique sont faibles, on peut montrer, par une étude de cette équation que les hauteurs de cellules indiquées sont voisines de $h_m = m \lambda' / 4$ (où m est un nombre entier impair) (47). Dans ces conditions la phase de Γ est sensiblement nulle : pour mesurer la longueur d'onde dans le diélectrique, il suffit, par conséquent de relever, en faisant varier la position du plan court-circuit les différentes hauteurs pour lesquelles ϕ est sensiblement nulle (ϕ phase de Γ dans le plan bb).

on a :

$$h_m = m \lambda' / 4 \quad (\text{I,I2})$$

on a également

$$n = \frac{\lambda}{\lambda'} = m \lambda / 4 h_m \quad (\text{I,I3})$$

on obtient de cette façon une mesure rapide de l'indice n du milieu diélectrique (c'est la grandeur n_g rappelons le).

Avec un corps absorbant, les hauteurs de cellule les plus indiquées demeurent voisines de (I,I2) (26) ; on déterminera par la suite un facteur correctif qui tienne compte des pertes .

2) Dans le cas où ϕ est sensiblement nulle, l'expression du coefficient de réflexion Γ (eq. I,10) est simple; on a en première approximation :

$$\Gamma = \rho = \frac{I - n \operatorname{th} m \frac{\pi}{2} \frac{k}{n}}{I + n \operatorname{th} m \frac{\pi}{2} \frac{k}{n}} \quad (I,14)$$

ρ est égal à $\frac{S_m+I}{S_m-I}$, où S_m est le TOS présenté par la cellule de hauteur h_m . L'équation (I,14) conduit à l'égalité :

$$I/S_m = n \operatorname{th} m \frac{\pi}{2} \frac{k}{n} \quad (I,15)$$

n est déterminé au préalable (eq. I,13); il suffit de mesurer S_m pour déterminer k (si le diélectrique a des pertes importantes, on introduira également un facteur correctif dans l'équation (I,15))

On peut calculer ϵ_g^* à partir des équations (I,9) et déterminer ensuite ϵ^* à l'aide des formules du tableau (I,1)

I,3 CONCLUSION

Apparemment la détermination de ϵ^* est difficile parce que les quantités ϵ' et ϵ'' apparaissent liées, dans toutes les informations que l'on peut obtenir (les équations exactes sont inextricables). En utilisant une cellule de hauteur variable, cependant, on peut mesurer ϵ_g^* dans de bonnes conditions de précision, et calculer ϵ' et ϵ'' assez facilement et sans abaque.

Nous allons montrer dans le chapitre suivant les détails pratiques de la mesure, avec un appareillage fonctionnant à la fréquence de 35GHz (bande Q)

C H A P I T R E I I

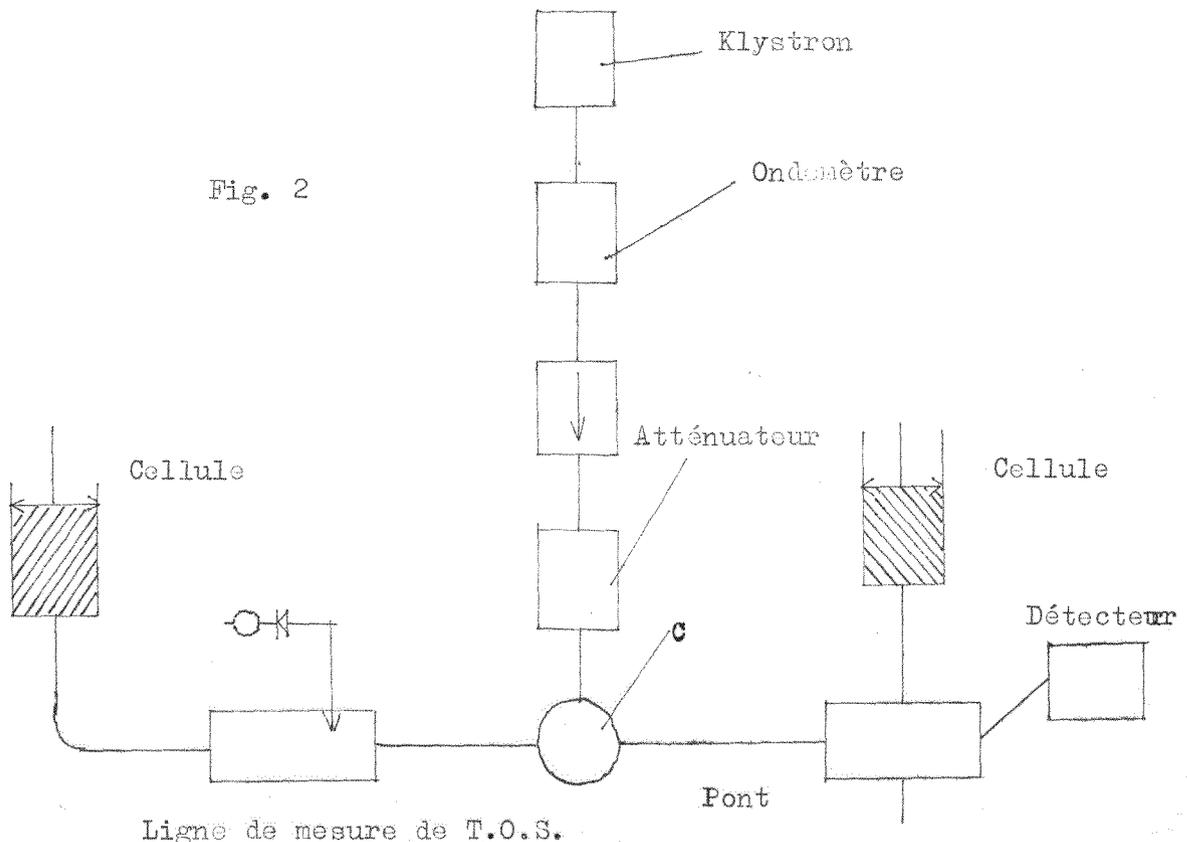
METHODE DE MESURE DE ϵ^* EN PROPAGATION GUIDEE, BANDE Q

II, I DISPOSITIF EXPERIMENTAL

On utilise un pont comparateur d'impédance, T hybride symétrique pour les corps à faibles pertes, et une ligne de mesure de T.O.S. pour les diélectriques dont les pertes sont importantes.

II, I, I Description du banc de mesure

La description du banc de mesure est donnée figure 2 :



Il comprend :

- La source -klystron Philips 55 33 ; dans les conditions d'utilisation la puissance disponible est de 100 mw environ .

- Un ondemètre L.T.T. monté sur un guide placé en parallèle sur la ligne de transmission.

- Une ligne ~~indirectionnelle~~ bidirectionnelle et un atténuateur
- Un commutateur C permet de mettre en service l'appareil de mesure choisi.

La cellule de mesure, schématisée figure I₁ page 23, est décrite d'une manière détaillée dans les références (6) et (7). L'étanchéité est assurée par un mica d'épaisseur 20 à 40 μ placé à l'entrée de la cellule. (Elle est placée dans une position verticale par l'intermédiaire d'un coude plan E - voir fig. 2 - ou d'une torsade). Il faut une cellule de dimensions importantes pour les diélectriques à faibles pertes; nous avons, pour cela utilisé deux cellules dont les hauteurs maxima sont différentes ;

$$h_c = 85 \text{ mm (mesureur)} \quad h_o = 220 \text{ mm (pont)}$$

Les figures I₂ et I₃ page 23 illustrent l'appareillage utilisé.

Le principe du mesureur de T.O.S. et du pont comparateur est bien connu; nous rappellerons simplement l'origine des informations obtenues;

- Au mesureur, ce sont les 2 informations suivantes :

- . Amplitude des extrema du signal H.F. C'est une mesure de T.O.S. : on a en fonction des tensions V détectées, $S = \sqrt{\frac{V_{\text{max}}}{V_{\text{min}}}}$ (loi de détection quadratique du cristal).

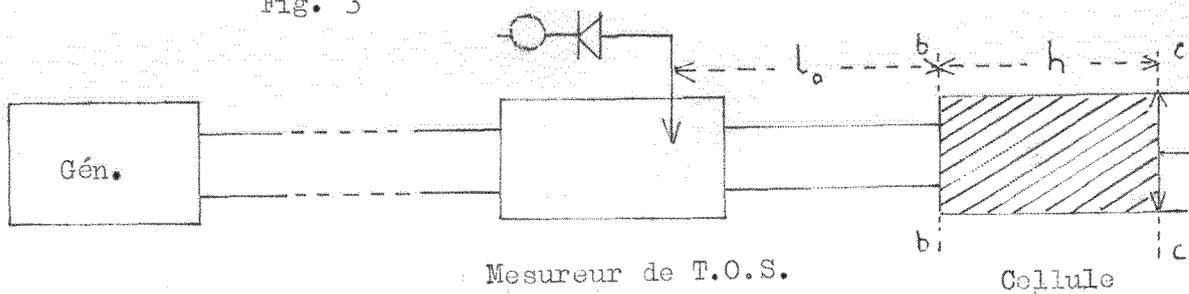
- . Position de sonde pour laquelle le signal détecté est minimum.

- Au pont, les ondes propagées dans les deux bras de comparaison sont de phase égale et opposée dans la branche de détection : le signal, détecté, est nul à l'équilibre. L'impédance étalon, (schématiquement constituée d'un atténuateur suivi d'un piston court-circuit) donne les informations : valeur de l'atténuation (équivalente à une mesure de T.O.S.), et position du piston CC à l'équilibre.

II,2 UTILISATION D'UNE LIGNE DE MESURE DE T.O.S. ASSOCIEE A UNE CELLULE DE "HAUTEUR VARIABLE"

La figure 3 représente le schéma du dispositif:

Fig. 3



II,2,1 Réglage préliminaire de l'appareil

La phase du coefficient de réflexion Γ présenté par la cellule dans le plan bb , doit être déterminée de façon très précise (Elle doit être nulle : $\phi = 0$ - page 9)

Il est utile pour cela de faire des réglages préliminaires : la longueur d'onde dans l'air λ , déterminée, on donne à la cellule, vide, une hauteur multiple de $\lambda / 4$. L'amplitude du signal HF recueilli est alors, minimum pour une position de sonde notée l_0 . On fixe la sonde dans cette position.

Pour comprendre les raisons de ce réglage, il suffit de remarquer qu'au cours de la mesure, la phase de Γ est nulle dans le plan bb ; ainsi, la condition $\phi = 0$ est associée à l'existence d'un minimum situé en l_0 .

II,2,2 Mode opératoire - Détermination de m^*

Supposons que le diélectrique introduit dans la cellule soit à faibles pertes. On détermine les hauteurs de cellule h_1, h_2, \dots, h_m pour lesquelles le signal induit à la sonde, puis détecté, est minimum. Par cette mesure, on obtient l'indice n du diélectrique (eq I,13) en relevant également les T.O.S. correspondants S_1, S_2, \dots, S_m , pour chaque hauteur de cellule on détermine k (eq I,15)

La détermination de n et k est moins immédiate lorsque le diélectrique est très absorbant. Nous avons précisé que les équations (I,13 et I,15) se généralisent; c'est une question traitée dans les références (7) et (47), et nous étudierons quelques aspects complémentaires dans le chapitre III et dans l'annexe I et III. Les conclusions sont les suivantes:

Le signal détecté est minimum pour les hauteurs de cellule données par l'égalité

$$h_m = m \lambda / 4 (1 + \eta_m) \quad (2,1)$$

et, pour les T.O.S. correspondants, mesurés

$$1/S_m (1 + \zeta_m) \neq n \operatorname{th} m \frac{\pi}{2} \frac{k}{m} \quad (2,2)$$

L'approximation réalisée est généralement inférieure à 1%
 (Voir annexe I). η_m et ζ_m ont les valeurs suivantes :

$$\eta_m = - \frac{I}{m \pi} \frac{\Delta}{\coth m \pi \Delta + m (I + \Delta^2)} \quad \text{et} \quad \zeta_m \approx \frac{\Delta^2}{I + S_m^2} \quad (2,3)$$

à condition de poser $\Delta = \frac{h}{m}$

Il est possible, de déterminer n et k, à l'aide de ces relations

Les facteurs de correction η_m et ζ_m restent en général très faibles. Ils se calculent par approximation successives ; en particulier, l'erreur relative maxima introduite, si on les néglige (47), est telle que :

$$\frac{\Delta n}{n} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta k}{k} < \text{tg}^2 \delta / 4 \quad (2,4)$$

(on remarquera que la valeur de n alors obtenue est toujours en excès).
 Nous représentons, sur le tableau (II,I) les facteurs η_m et ζ_m en fonction de m pour un corps absorbant - le chlorobenzène - : η_m est pratiquement négligeable dès que m est supérieur à 3. La courbe (II,I) représente les variations de η_m en fonction de $\text{tg} \delta$ (n = 1,6)

Lorsque les corrections sont négligeables, c'est à dire pour les corps à faibles pertes, on peut à tout moment contrôler la précision de la mesure (et déceler les erreurs expérimentales) en comparant les déterminations de n et k données simultanément par les mesures de h_3 et S_3 , de h_5 et S_5

II,2,2,I) Remarques

Il est intéressant de considérer comment varie l'admittance d'entrée y (plan bb) en fonction d'une hauteur quelconque de cellule, l'expression de l'admittance est (eq I,2 et I,10) :

$$y = g - jb = \frac{n \text{ sh } 2 \beta kh - k \sin 2 \beta nh}{\text{ch } 2 \beta kh - \cos 2 \beta nh} - j \frac{k \text{ sh } 2 \beta kh + n \sin 2 \beta nh}{\text{ch } 2 \beta kh - \cos 2 \beta nh}$$

(2,5)

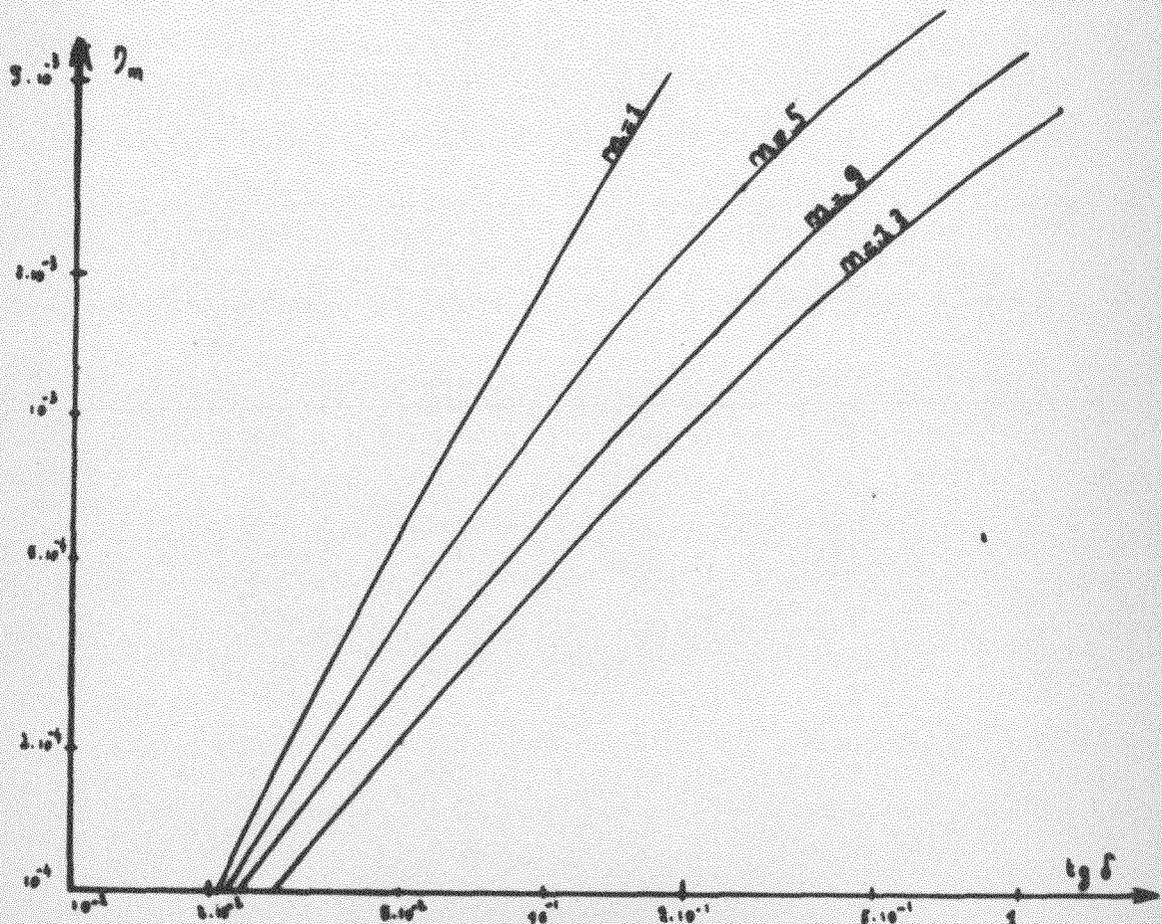
TABLEAU II, 1

Importance des facteurs de correction η_m et ξ_m pour le chlorobenzène en 8mm

Chlorobenzène		$\xi'' = 0,93$		$\xi' = 2,99$		$\text{tg } \delta = 0,31$		$\Delta = 0,0155$	
	$m = 1$	$m = 3$	$m = 5$	$m = 7$	$m = 9$	$m = 11$			
$\eta_m 10^2$	1,3	0,59	0,36	0,26	0,20	0,17			
ξ_m	2,37	1,10	1,47	1,63	1,69	1,72			
$\xi_m 10^2$	0,38	1,27	1,19	1,14	1,12	1,119			

On remarquera que ξ_m est négligeable pour $g < 1$ (ici pour $m = 1$) (cf Annexe II)

COURBE II, 1



Variation de η_m en fonction de $\text{tg } \delta$ ($n = 1,6$)



La courbe $y = f(h)$ portée sur un abaque de Smith, à l'allure d'une spirale dont la convergence se fait au point asymptote.

On obtient le type de diagramme représenté figures 4 et 5 (fig. 4 le corps est peu absorbant, fig. 5 corps absorbant).

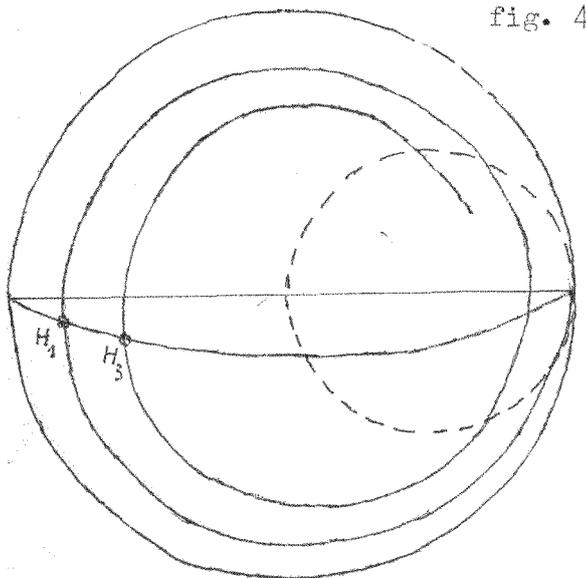


fig. 4

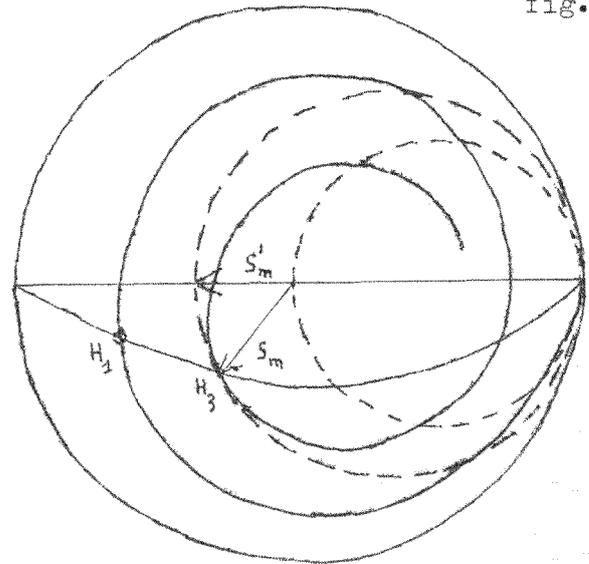


fig. 5

Les points H_I et H_3 représentent, ici, les admittances d'entrée de la cellule pour lesquelles les hauteurs de cellules sont h_I et h_3 . La spirale s'enroule d'autant plus rapidement que les pertes du diélectrique sont plus importantes, et la courbe lieu des points représentatifs H_I, H_3 s'écarte de l'axe réel $b = 0$ (26)

Le terme correctif en ζ_m est approximativement égal à $\frac{S_m}{S'_m} - 1$

(S'_m est le T.O.S. correspondant à la valeur g_m de H_m , pour $b = 0$), en sorte qu'on peut déterminer graphiquement l'importance de la correction, d'une manière rapide, lorsque les mesures faites, $H_I (h_I, S_I)$, auront été portées sur l'abaque.

(II,2,3) Principales causes d'erreur

La référence (47) donne des évaluations quantitatives et quelques précisions complémentaires pour cette étude.

II,2,3,I Pertes dans les guides

Il est assez difficile de préciser la nature exacte de ces pertes et d'en tenir compte d'une manière rigoureuse. Leur origine est diverse. La paroi du guide, bien qu'elle soit argentée, a une conductivité finie et la densité de courant sur la surface de conducteur n'est pas nulle; (une partie de l'énergie électromagnétique est donc perdue dans les parois sous forme de chaleur et l'atténuation de l'onde augmente avec la distance axiale l de la source) Il faut donc inclure un facteur "de pertes" :

$$e^{-\alpha_V(l_0 + h)}$$

dans les mesures d'amplitude relevées avec la sonde du mesureur.

Posons : $u_V = \alpha_V(l_0 + h)$ en appelant l_0 la longueur de guide comprise entre la sonde et le plan d'entrée de la cellule.

L'introduction d'un diélectrique modifie la valeur de la densité de courant sur les parois de la cellule. Il faut considérer un nouveau facteur de pertes : $e^{-\alpha'_V h}$. Mais en pratique, si l'on peut supposer α'_V et α_V voisins, les T.O.S. que l'on mesure sont donnés par l'équation :

$$I/S_m = \text{th}(u' + u_V) \quad (2,6) ,$$

u' étant les pertes du diélectrique (eq 1,6 et eq. 1,10) (x)

En outre, il existe aussi des pertes localisées; le mica, la sonde, le coude, les jonctions entre guides, se comportent comme autant d'obstacles pour le système d'ondes stationnaires; ils causent des atténuations supplémentaires et introduisent une modification de la phase du système; un mica de 40 μ par exemple, placé à l'entrée de la cellule, (donc dans un max. de champ électrique), peut faire varier la phase de 2% .

(x) La mesure de u_V n'est jamais très précise (car u_V est faible). On l'effectue en général, en comparant les mesures des divers T.O.S. pour les différentes hauteurs de cellule h_1, h_3, \dots . On peut quelquefois négliger u_V devant u .

On travaille cependant à phase sensiblement constante, et les réflexions parasites interviennent toujours de la même façon. C'est un grand avantage. En pratique les erreurs s'éliminent par différence lorsqu'on compare les mesures faites avec une cellule vide et remplie de diélectrique. L'erreur sur la phase reste faible si on prend soin de faire le réglage initial de la sonde dans les conditions réelles de la mesure (avec le mica, notamment).

II, 2, 3, 1 Autres causes d'erreur possibles

Lorsque la distance électrique l_0 entre la sonde et le plan d'entrée de la cellule, n'est pas exactement multiple de $(2k + 1) \lambda/4$ (mais égale à $l_0 \pm \delta l$), le minimum du signal H.F est donné pour une hauteur de $h_m \pm \delta h$. On montre que (47) :

$$\delta h = \delta l / n^2 \quad (2,7) \quad *$$

et que l'erreur relative alors commise sur la détermination de n est :

$$\frac{\Delta n}{n} \neq \frac{\delta h}{h} \quad (2,8)$$

- Il faut réduire la plus possible la longueur géométrique séparant la sonde de la cellule, car une variation de fréquence de la source modifie rapidement le réglage de la sonde.

II, 2, 4 Précision obtenue sur ϵ' et ϵ''

La précision obtenue est différente suivant la nature du diélectrique étudié, diélectrique absorbant ou peu absorbant.

Sur ϵ' on peut obtenir une précision de l'ordre de 0,2 % si $\text{tg } \delta$ est inférieur à 0,08. La précision est surtout limitée par celle des pointés des hauteurs de cellule. (cf. eq. 2,8). Ces pointés se font, au mieux à $5 \cdot 10^{-3}$ mm.

Pour $0,08 \text{ tg } \delta < 0,12$; la précision est encore bonne, quoique plus faible (1% environ).

(*) A cause de la réflexion air diélectrique, n intervient ici au carré

On détermine ϵ'' à 2 ou 3 % pour les diélectriques dont l'angle de pertes est compris entre 0,08 et $5 \cdot 10^{-3}$. Pour les corps à très faibles pertes, et pour les corps absorbants, la précision est beaucoup plus faible.

II, 2, 4, I Remarques .

Les diélectriques à très faibles pertes sont difficiles à étudier avec la ligne de mesure de T.O.S. La sensibilité de l'appareil n'est plus suffisante pour qu'il soit possible de mesurer, d'une manière précise, de faibles atténuations; il faut également mieux connaître les pertes à vide, u_v (de l'ensemble ligne de transmission - cellule) dont la détermination est en général approximative. On peut penser améliorer la précision en utilisant une cellule de hauteur plus importante (eq 2,8) ; cependant u_v augmente ; il faut aussi utiliser une source très stable en fréquence.

Pour les diélectriques à très faibles pertes, il semble donc plus indiqué d'utiliser soit un comparateur d'impédance, soit surtout, une méthode de résonance.

II , 3 UTILISATION D'UN PONT COMPAREUR D'IMPEDANCE ASSOCIE A UNE CELLULE "DE HAUTEUR VARIABLE"

II, 3, I Montage réalisé

Les caractéristiques principales de ce montage sont décrites en (6) ; nous les rappelons rapidement.

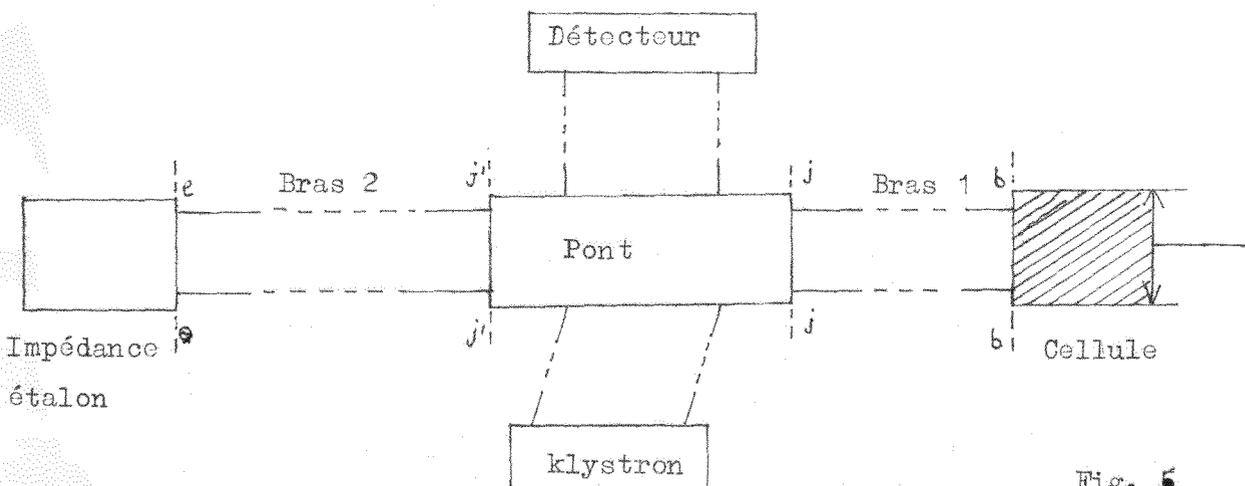


Fig. 5

Le diagramme schématique est celui de la figure 6 . La cellule de mesure a une hauteur totale $h_0 = 220$ mm . L'impédance étalon est une impédance étalon type No Ronde ; on vérifie son étalonnage, au préalable et avec grand soin, avec la ligne de mesure de T.O.S. . Impédance étalon (Y_e) et cellule sont placées dans les bras latéraux I et 2 du té. A l'équilibre (signal détecté nul), les coefficients de réflexion présentés dans les plans de jonctions $j'j'$ et j des deux bras sont égaux, si le té est parfaitement symétrique.

II,3,2 Détermination de n et k

La façon de procéder est proche de celle indiquée dans le paragraphe (II,2,2) : il faut rechercher les hauteurs de cellules pour lesquelles le coefficient de réflexion Γ , plan bb, à une phase constamment nulle, et mesurer le module correspondant de Γ .

Le réglage initial de Γ peut être réalisé de la façon suivante : En arrière du plan bb, on place un tronçon de guide court-circuité, (la cellule elle-même, par exemple), de longueur $\lambda/4$. Il faut noter la valeur de la phase ϕ_{eo} (du coefficient de réflexion de l'impédance étalon, $\Gamma_e = \rho_e e^{j\phi_e}$) pour laquelle l'équilibre est réalisé dans ces conditions; on laisse la phase de Y_e à cette valeur par la suite.

Les deux informations obtenues, h_m et ρ_m , (ρ_{em} , plus exactement), donnent la détermination de n et k. On a également en effet :

$$h_m = m \lambda'/4 \quad (2,9)$$

$$\text{et } I/S_m = \frac{I + \rho_m}{I - \rho_m} = n \operatorname{th} m \frac{\pi}{2} k/n \quad (2,10) \quad (\text{II})$$

(II) Ces équations, en toute rigueur, s'écrivent :

$$h_m = m \lambda'/4 (I + \eta) \text{ avec } \eta_m \neq \frac{\Delta^2}{I - \Delta^2} \quad (2,11)$$

$$n \operatorname{th} 2 \beta h_m = I/S_m (I + \frac{\Delta^2}{I + \Delta^2}) \quad (2,12)$$

mais les termes de correction ne jouent plus aucun rôle pour les diélectriques auxquels nous nous intéressons ici. ($\Delta^2 \ll I$)

II,3,3 Détermination de Δn , variation de l'indice de réfraction complexe

Les diélectriques liquides à très faibles pertes sont en général des solutions très diluées de corps polaire dans un solvant non polaire, et Δn est souvent l'information intéressante; elle donne la différence entre l'indice de réfraction de la solution et celui du solvant. Il s'agit de deux grandeurs très voisines; il est donc préférable de faire la mesure directe de

$\Delta h = h_{ms} - h_n$ (différence entre les positions du piston cc de la cellule à l'équilibre, pour une mesure avec le solvant (h_{ms}) et avec la solution (h_n)). Pour $tg \delta < 5 \cdot 10^{-3}$, on a :

$$\Delta n = n - n_s = n_s \frac{\Delta h}{h_{ms}} \quad (2,13) \quad (a)$$

n_s est généralement connu; on obtient ainsi Δn (on a une grande sensibilité car la hauteur h_{ms} est importante).

Il n'est pas possible en pratique d'obtenir directement Δk ; il faut calculer séparément k et k_s (à partir des mesures de S_n et S_{ms}), puis faire la différence.

Les quantités $\Delta \epsilon'$ et $\Delta \epsilon''$ sont données par les expressions :

$$\Delta \epsilon' = 2 \left(\epsilon' \frac{n}{n_s} - \epsilon'_s \right) \quad (2,14)$$

$$\text{et } \Delta \epsilon'' = \epsilon'' \frac{n_s}{n} + \epsilon'' \frac{n}{n_s} - 2 \epsilon''_s \quad (2,15)$$

II,3,4 Etude de quelques causes d'erreur. Précision obtenue sur ϵ^*

Plusieurs causes d'erreur sont en partie éliminées. Un glissement de fréquence de la source, éventuellement, modifie le système d'ondes stationnaires dans les bras 1 et 2 de la même manière, et n'influence donc pratiquement pas la détermination de l'équilibre. (x)

(x) Δn et Δk correspondent directement à la différence entre deux constantes de propagation,

$$\gamma' = j \beta (n - jk) \text{ et } \gamma'_s = j \beta (n_s - jk_s)$$

(x) La longueur du bras 2 est réglée pour avoir sensiblement $l_2 \approx n h_0, h_0$ hauteur totale de la cellule. On prend $n = 1,6$ pour l'indice moyen.

De même les pertes à vide de la cellule sont en partie compensées, car les longueurs géométriques des deux bras latéraux restent voisines. La différence $u' - u_v$ est élevée (le volume de diélectrique est important), et une erreur sur u_v a moins d'importance.

D'autre part il est possible de mesurer les faibles atténuations avec une précision plus grande, l'équilibre étant obtenu pour un signal nul (Méthode de zéro)

Les principales sources d'erreur proviennent de l'étalonnage de l'impédance étalon et de la dissymétrie du té (Exigence d'un couplage entre la branche excitation et la branche détection du pont) (6) .

L'erreur sur ϵ' est de l'ordre de 10^{-4} , en valeur relative si l'angle de pertes du diélectrique est inférieur à $5 \cdot 10^{-3}$.

Sur la figure I₃, on peut voir le montage placé dans une enceinte ; il est nécessaire en effet, pour obtenir effectivement une précision de 10^{-4} que la stabilité de la température du diélectrique en cours de mesure soit assurée à $0,1^\circ \text{C}$. L'enceinte est régulée, par thermostat, et la cellule est également entourée d'une circulation avec réfrigérant à température convenable.

Le montage a une très grande sensibilité et permet d'obtenir une précision intéressante sur ϵ' ; on peut également mesurer des facteurs ϵ'' très faibles $-(0,01)-$ avec une précision de l'ordre de 2%.

CHAPITRE III

METHODE INTERFEROMETRIQUE POUR MESURER LA PERMITTIVITE COMPLEXE A 70 GHz et 140 GHz .

III, I MESURE DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE AUX ONDES MILLIMETRIQUES

III, I, I Problèmes particuliers rencontrés aux ondes millimétriques

Il est clair que les techniques de mesure employées par exemple en 8 mm (35 GHz) peuvent difficilement être utilisées avec le même succès aux fréquences supérieures à 100 GHz. Le niveau du signal reste faible, en particulier, lorsqu'on travaille avec un harmonique du fondamental. (Les pertes de conversion des cristaux multiplicateurs sont élevées).

D'autre part, les systèmes de transmissions avec lesquels on réalise une propagation dans le mode dominant, (les guides d'onde par exemple) ont des dimensions inférieures à la longueur d'onde du signal; leur réalisation mécanique est difficile, et les appareils de mesure que l'on commercialise maintenant dans ces gammes de fréquence : 70 et 140 GHz, ont en général des performances faibles.

III, I, 2 Principaux montages utilisant la propagation libre

Les montages qui utilisent la propagation libre, fonctionnent très souvent suivant les principes de base de l'optique, que l'on transpose avec un succès plus ou moins grand dans le domaine des ondes millimétriques. Les références (4) et (19) établissent une liste intéressante des principales réalisations existantes, à notre connaissance.

Trois types principaux d'appareillages sont actuellement réalisés : spectromètres, interféromètres, et, dans le dernier ordre de classification, quelques montages très divers. Les spectromètres nécessitent des mesures d'angle ; les interféromètres nécessitent en général la mesure de longueurs, instruments du type Echelon de Michelson, ou Perot Fabry; La troisième classe de montages fait appel à des techniques de propagation guidée où l'interaction entre l'onde électromagnétique et le milieu diélectrique se fait encore à l'air libre.

Nous indiquons dans le tableau (III,I), page 27, quelques réalisations décrites dans la littérature; il en existe de très nombreuses variantes.

III,I,3 Mesure de la permittivité de diélectriques liquides aux ondes millimétriques .

Des montages sont quelquefois réalisés pour mesurer la permittivité de diélectriques solides et sont en général adaptés pour mesurer seulement ϵ' . Mais dans le domaine des diélectriques liquides, les réalisations ne sont pas nombreuses.

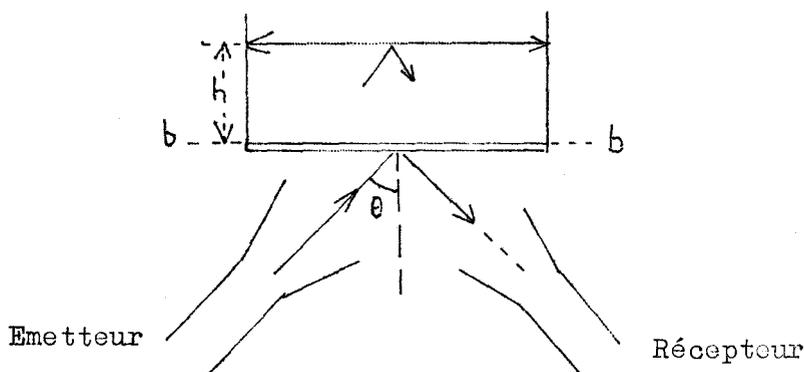
A notre connaissance, les premiers à mesurer la permittivité de ces diélectriques sont Haeneken et Bruin, en 3 mm, à l'aide d'un montage guide d'onde (20). Rampolla essentiellement, (36) puis Vaughan (45), ont fait par la suite des mesures dans la même gamme de fréquence, suivant une technique interférométrique en propagation libre (x); nous rappelons quelques aspects de leurs travaux.

III,I,3,I Interferomètre de Rampolla et Vaughan

L'appareil a été développé initialement en 4 mm, il a récemment été développé en 2 mm (46)

Le schéma de principe est donné sur la figure 7 : une onde plane tombe sous l'incidence oblique θ , sur une couche de diélectrique dont l'épaisseur h est variable.

Fig. 7



(x) Nous voulons simplement dire que l'interaction entre l'onde et le milieu diélectrique se fait à l'air libre.

Placé dans le plan d'incidence, sous le même angle θ , le détecteur recueille une onde d'amplitude ψ , somme algébrique de 2 ondes ψ_1 et ψ_2 .

ψ_1 résulte de la réflexion à la surface du diélectrique (réflexion air-diélectrique dans le plan bb); la cellule contenant le diélectrique est terminée par un plan métallique court-circuit; ψ_2 est l'onde qui revient également au détecteur après traversée du diélectrique, ayant subi de multiples réflexions entre le plan bb et le fond de la cellule.

Les ^{deux} informations, α' , constante d'atténuation, et λ' , longueur d'onde dans le diélectrique, s'obtiennent à partir de l'étude des variations $S = f(h)$. Le signal détecté, S présente une série de maxima et de minima, fonction de h; ce sont des franges d'interférences. La mesure des pertes est donnée par les variations d'amplitude des franges (lorsque h augmente); la distance séparant chaque frange constitue la 2ème information.

Le montage de l'interferomètre décrit par Rampolla est montré sur le schéma I, page 28 (x)

Les schémas II et III présentent une version plus élaborée de cet interferomètre, développée par Vaughan. Le diélectrique est directement en contact avec l'air libre, tandis que la paroi réfléchissante (matérialisée par le fond de la cellule) reste fixe (xx). La température du liquide peut être maintenue constante dans la gamme 20°, 80° C par une circulation d'eau (entrée et sortie a et b).

III,2 DESCRIPTION DE LA METHODE INTERFEROMETRIQUE PROPOSEE

Nous avons développé une méthode interferométrique pour mesurer la permittivité complexe de diélectriques liquides aux longueurs d'onde 4 et 2mm. La production et la détection de puissance micro-ondes se font en technique guide d'onde, l'interaction entre l'onde électromagnétique et le milieu diélectrique se produit dans l'espace libre.

(x) La cellule (cylindrique) a, plan bb, une fenêtre en quartz d'épaisseur bien définie (multiple de $\lambda/2$); et pour un angle d'incidence particulier (angle de Brewster du quartz) elle ne perturbe donc pas l'interaction entre l'onde incidente et le milieu diélectrique.

(xx) On fait varier la hauteur de liquide dans la cellule, avec un système de plongeur qui pénètre plus ou moins dans le réservoir en communication avec la cellule.

TABEAU (III,1)

Quelques montages réalisés en propagation à l'air libre et utilisés pour mesurer la permittivité complexe d'un diélectrique.

	<p>[41] 8 mm [31] 5 et 10 mm</p>	<p>e: échantillon placé sur support mobile - Récepteur mobile Information: angle de Brewster; atténuation mesurée sous l'incidence de Brewster</p>
	<p>[9] 125 cm</p>	<p>M miroir mobile; M' miroir fixe; L lames semi réfléchissantes jouant le rôle de séparatrices; e échantillon. Information: position de M donnant un minimum sans et avec échantillon; amplitude des extrema du signal.</p>
	<p>[10] 8,3 mm et 62 mm</p>	<p>L, L' lames réfléchissantes (L' lame mobile) - e échantillon Information; position de L' pour la résonance sans et avec échantillon; valeur du coefficient de surtension Q cavité</p>
	<p>[1] 5 mm à 4 cm</p>	<p>e: échantillon; M miroir mobile Information: franges obtenues par déplacement du miroir.</p>
	<p>[31] 3 cm</p>	<p>A déphaseur étalon; b mixer; c oscillateur local; e plan métallique supportant l'échantillon Information; déphasage introduit par l'épaisseur e de l'échantillon</p>
	<p>[9] 125 cm [8] 8 mm</p>	<p>246 MHz modulé B.F. - O ondemètre; A atténuateur; B ampli B Information; Q cavité fonction de la longueur l de la tige [5]</p>

Remarque

Les annotations portées dans la colonne centrale renvoient à la Bibliographie; nous indiquons d'autre part la longueur d'onde pour laquelle les montages ont été réalisés.

III,2,I Difficultés rencontrées dans les montages utilisant la propagation libre .

A ces fréquences, il ne semble pas possible de réaliser un interféromètre exactement semblable aux montages utilisés dans le domaine optique; le faisceau d'ondes électromagnétiques peut difficilement être localisé, comme un faisceau lumineux. Des réflexions parasites perturbent la propagation des ondes. Les phénomènes de diffraction, sont pratiquement inévitables; la forme des surfaces d'ondes, pour les ondes incidentes ou les ondes réfléchies, se modifie avec la distance à la source. En micro-ondes, les distances entre éléments restent souvent, en effet, de l'ordre de quelques 10 longueurs d'onde; les dimensions des éléments restent aussi de cet ordre de grandeur. En optique ces mêmes dimensions sont rarement inférieures à quelques 10 λ . Une méthode de mesure, en propagation libre, présente un avantage si la longueur d'onde est faible. Nous obtenons notamment de meilleurs résultats en 2mm

Il faut aussi considérer d'autres facteurs: en particulier, il peut exister un couplage direct cornet émetteur - cornet récepteur.

Nous recherchons dans la méthode mise au point au laboratoire à réaliser du point de vue expérimental, un montage simple (sans utilisation de lentilles électromagnétiques notamment). Il faudrait en faire une analyse théorique rigoureuse, mais les conditions expérimentales ne sont pas toutes suffisamment définies. Les difficultés que nous venons de souligner sont fondamentales et il n'est pas possible d'introduire tous les facteurs dans les mises en équations.

Aussi étudions nous dans ce chapitre un schéma simplifié du montage pour indiquer le principe de la méthode utilisée et les conditions de fonctionnement . Nous précisons ensuite dans le chapitre IV, à partir d'une étude expérimentale détaillée, les caractéristiques exactes du fonctionnement de l'appareil, nous comparons les résultats obtenus à ceux prévus. Nous montrons qu'il est très souvent possible de tenir compte des perturbations entre ondes électromagnétiques et milieu en introduisant des constantes expérimentales déterminées par des mesures de permittivité de corps connus (utilisés comme étalons secondaires).

III,2,2 Principe de la méthode proposée

Un système d'ondes planes, (E), tombe sous l'incidence normale sur une couche diélectrique (épaisseur h) et sur un plan métallique voisin P qui forme en même temps l'assise de la cellule (fig. 8)

- La polarisation du vecteur champ électrique est parallèle au plan d'incidence
- Le diélectrique a une hauteur h variable que l'on règle à volonté en déplaçant convenablement un plan métallique P' .

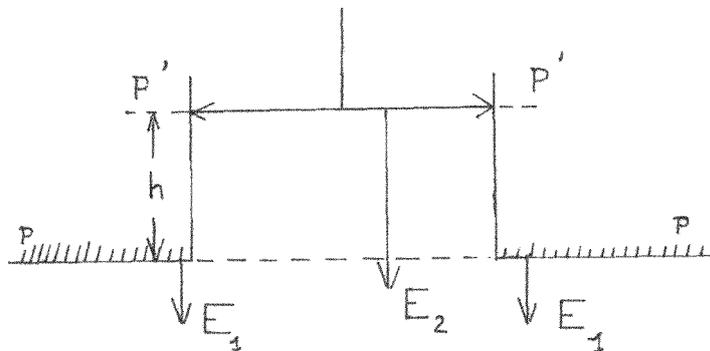
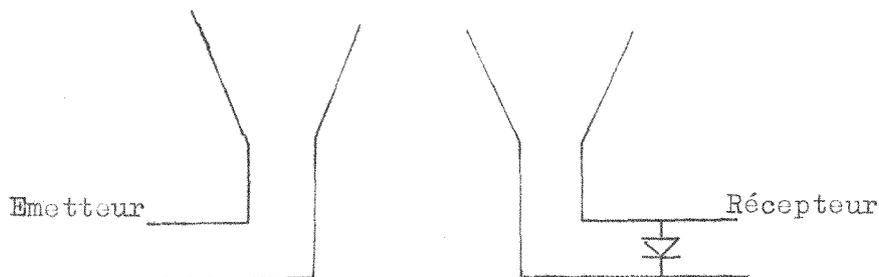


Fig. 8



Le train d'onde réfléchi est la superposition de 2 faisceaux d'onde E_1 et E_2 dont les trajets sont différents:

- Les ondes réfléchies directement par le plan PP (E_1)
- Les ondes réfléchies à la surface du milieu diélectrique, et celles réfléchies par $P'P'$ et qui ont parcouru de nombreuses fois le trajet h (E_2) (réflexions successives vues au Ier Chapitre).

Désignons par E' le signal induit au cornet récepteur.

On a : $E' = [-k_1 E + k_2 \Gamma(h) E]$ (3,1) avec $\Gamma(h) = \rho e^{j\phi}$.

E_1 est de la forme $E_1 = k_1 E$; k_1 fraction du train d'onde venant frapper le plan métallique PP. (*) De même, $E_2 = k_2 \Gamma(h) E$; k_2 représente la fraction venant frapper l'ouverture de la cellule. $\Gamma(h)$ est le coefficient de réflexion total (plan PP) pour une hauteur h de cellule. k_1 et k_2 sont 2 constantes expérimentales, sur lesquelles on peut agir :

- a) en modifiant l'ouverture de la cellule, avec un diaphragme métallique de diamètre convenable.
- b) en modifiant la position des cornets

La détermination de n^* peut s'obtenir en étudiant les variations du signal détecté en fonction de la hauteur de cellule. (en détection quadratique, on recueille le signal $S = |E'|^2$). S oscille entre des minima (E_1 et E_2 en opposition de phase) et des maxima successifs. E_1 est fixe, E_2 dépend des pertes du milieu diélectrique (par l'intermédiaire de ρ et ϕ) et diminue (en module) lorsque h augmente : les maxima sont plus faibles, les minima ont une amplitude plus grande (eq 3,1). A partir de la variation des amplitudes extrêmes du signal avec h (enveloppe des extrema) on obtiendra une information sur l'atténuation α' dans le milieu ; la distance entre les minima donne une information liée à λ' .

On a en première approximation :

$$n = \frac{\lambda}{\lambda'} \quad k = \frac{\alpha' \lambda}{2\pi} \quad (3,2)$$

Cette méthode donne une grande précision dans la détermination des minima. En opérant convenablement les minima du signal sont sensiblement nuls pour un corps à faibles pertes ($\rho \ll 1$ dans l'équation (3,1))

C'est une méthode de dosage très sensible pour l'étude des pertes et des variations Δn de toute une gamme de diélectriques. Imaginons par ex. de choisir la hauteur de cellule donnant toujours le $n^{\text{ième}}$ minimum. Cette hauteur h donne directement une détermination approximative de n par comparaison avec la permittivité de l'un d'entre eux et une détermination approchée de k en comparant l'amplitude des franges.

(*) Plus exactement k_1 comme k_2 sont définis au niveau du plan de l'ouverture du cornet récepteur : k_1 représente la fraction du train d'onde réfléchi par le plan métallique, que recueille le cornet.

III,2,3 Etude des variations d'amplitude du signal détecté en fonction de h

Nous étudions l'expression de l'amplitude du signal dans le cas où k_I est égal à k_2 . On peut poser :

$$k_I = k_2 = \sqrt{K} \quad (3,3)$$

III,2,3,I Equations générales pour $k_I = k_2$

L'amplitude du signal réfléchi, (eq 3,I) a pour valeur :

$$E' = \sqrt{K} [-I + r(h)] \quad (3,4)$$

et s'écrit (eq I,I0) :

$$(3,5) \quad E' = \sqrt{K} \left[-I + \frac{I - n^* - (I + n^*) e^{-2j\beta n^* h}}{I + n^* - (I - n^*) e^{-2j\beta n^* h}} \right] = \sqrt{K} \frac{2 n^*}{n^* + j \tan \beta n^* h}$$

Le signal détecté est $S = |E'|^2$ (détection quadratique)

$$(3,6) \quad S = \frac{4 K (n^2 + k^2) \left[I + e^{-4\alpha' h} + 2 e^{-2\alpha' h} \cos 2\beta n h \right]}{k^2 + (I + n)^2 + e^{-4\alpha' h} \left[k^2 + (I - n)^2 \right] - 2 e^{-2\alpha' h} \left[2k \sin 2\beta n h - \left[k^2 - (I - n^2) \right] \cos 2\beta n h \right]}$$

Cette équation peut s'écrire également sous la forme suivante :

$$S = \frac{A}{I + \frac{I}{n^2 + k^2} \frac{\text{ch} 2\alpha' h - \cos 2\beta' h + 2(n \text{sh} 2\alpha' h - k \sin 2\beta' h)}{\text{ch} 2\alpha' h + \cos 2\beta' h}} \quad (3,7)$$

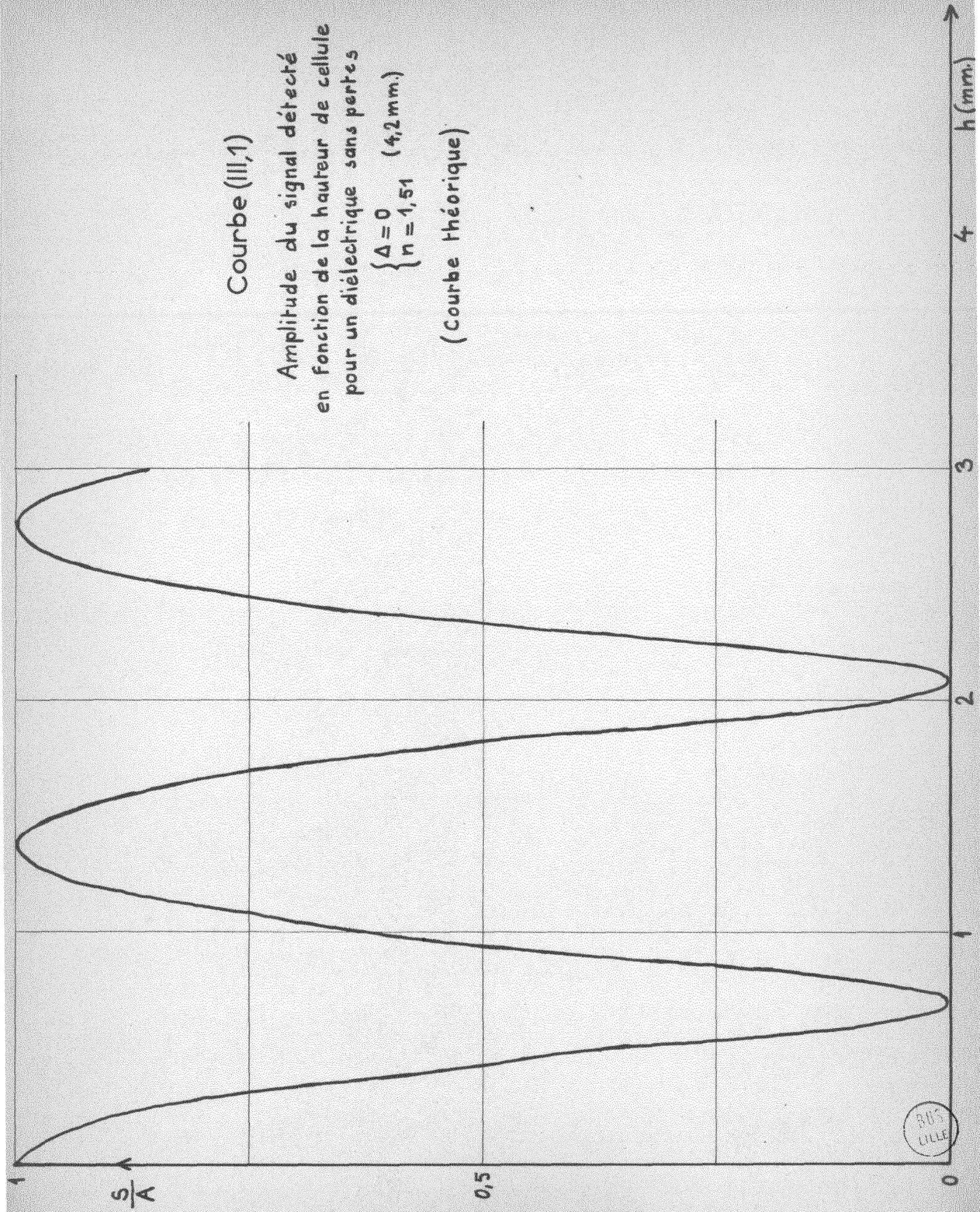
où l'on pose $A = 4K$ (3,8). A est l'amplitude du signal pour $h = 0$. A représente l'expression générale de l'amplitude du signal détecté au cornet récepteur en fonction de la hauteur h de diélectrique.

Courbe (III,1)

Amplitude du signal détecté
en fonction de la hauteur de cellule
pour un diélectrique sans pertes

$$\begin{cases} \Delta = 0 \\ n = 1,51 \end{cases} \quad (4,2 \text{ mm.})$$

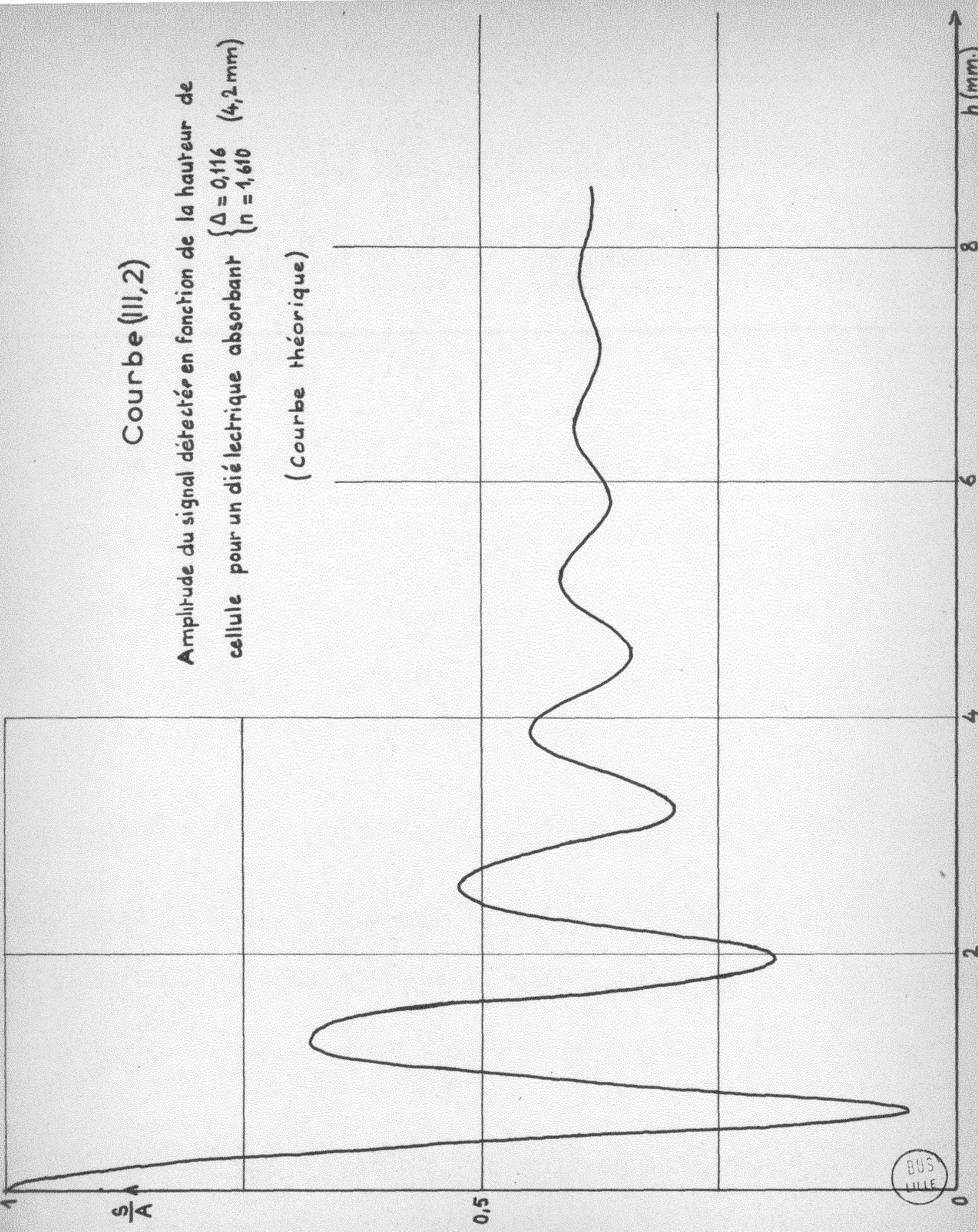
(Courbe théorique)



Courbe (II, 2)

Amplitude du signal détectée en fonction de la hauteur de cellule pour un diélectrique absorbant $\begin{cases} \Delta = 0,116 \\ n = 1,610 \end{cases}$ (4,2 mm)

(Courbe théorique)



Les courbes (III,1) et (III,2) représentent les variations $S = f(h)$ (eq. 3,7) et sont normalisées en amplitude :

- Courbe (III,1) : elle est tracée pour un corps sans pertes $k = 0$ et $m = 1,51$ (Benzène) . L'équation (3,6) prend la forme simplifiée :

$$S = A \frac{n^2 \cos^2 \beta' h}{\sin^2 \beta' h + n^2 \cos^2 \beta' h} \quad (3,9)$$

On remarquera que la courbe est dissymétrique, elle est plus large au voisinage des maxima .

- Courbe (III,2) : elle est tracée pour un corps fortement absorbant :

$k = 0,186$, $n = 1,610$ ($\Delta = 0,116$) . Les valeurs numériques sont obtenues par calculatrice S.F.T.I. Pb 250 (⊗)

III,3 INTERPRETATION DES INFORMATIONS OBTENUES

III,3,1 Hauteurs de cellule pour lesquelles S est minimum.

Elles vérifient l'équation $\delta S / \delta h = 0$ et la condition supplémentaire que S soit maximum pour $h = 0$. Il s'agit d'une équation transcendante ; le calcul s'effectue à partir de (3,7) . On obtient :

$$\operatorname{tg} 2 \beta' h_p = - \frac{\Delta}{\operatorname{coth} 2 \alpha' h_p + n + k\Delta} \quad (3,10) \quad h_p \text{ est la hauteur de}$$

cellule recherchée.

Le terme de droite est sensiblement nul, pour α' faible, et la solution peut s'écrire :

$$h_p = h_m = m \frac{\lambda'}{4} (1 + \eta_m) \quad (3,11)$$

(⊗) Le Centre de Calcul de Lille a bien voulu se charger de cette tâche; nous tenons particulièrement à remercier Monsieur Descarpentries.

m est toujours un nombre entier impair. On peut obtenir la quantité η_m , une quantité très petite, sous une forme simple :

$$\eta_m = - \frac{\Delta}{m\pi} \left[\frac{I}{\coth m\pi\Delta + n + k\Delta} \right] \quad (3,12)$$

(en négligeant les termes en Δ^3 devant I)

Les équations (3,11) et (3,12) sont des équations déjà rencontrées dans la méthode de mesure de la première partie.

η_m est souvent inférieure à 1‰ et négligeable en général. de sorte que minima et maxima sont en pratique distants de $\lambda'/4$; on peut ainsi mesurer la longueur d'onde λ' (détermination de n)

Remarque : Pour le corps très absorbant considéré sur la courbe (III,2) ($\Delta \neq 0,12$) nous connaissons, par calcul machine, les hauteurs h_p pour lesquelles le signal était minimum (eq. 3,7) ainsi que η_m (eq. 3,11). La courbe (III,3) représente les variations obtenues, $\eta_m = f(m)$. η_m reste inférieur à 10^{-3} dès que m est supérieur à 15.

Nous avons également porté sur le même graphique les variations de η_m déterminées par l'équation (3,12). On remarque notamment que cette équation est définie avec une très bonne approximation.

III,3,2 Amplitude des extrema du signal

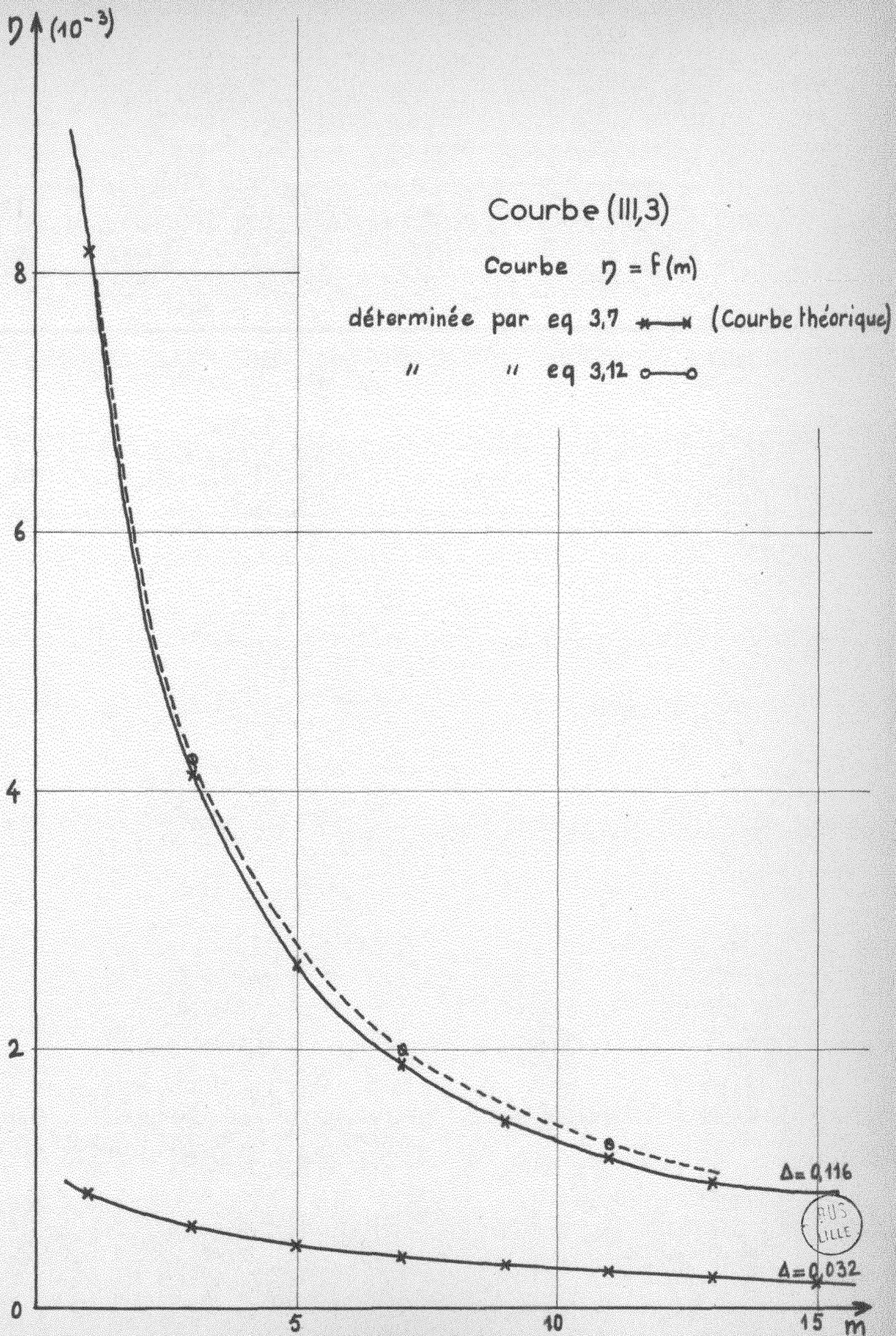
Dans la mesure où η_m est très faible devant I, les amplitudes du signal (eq. 3,6) sont :

- en un maximum (h_M)

$$S_M = A \frac{n^2 + k^2}{(n + \operatorname{th} \alpha' h_M)^2 + k^2} \quad (3,13)$$

- en un minimum (h_m)

$$S_m = A \frac{(n^2 + k^2)}{(n + \operatorname{coth} \alpha' h_m)^2 + k^2} \quad (3,13)$$



Par souci de simplification, nous désignerons par la suite le maximum d'ordre n' par $S_{M'}$. Les expressions de $S_{M'}$ et de $S_{m'}$, d'une manière plus heureuse, peuvent être écrites en première approximation sous la forme suivante (avec $\Delta^2 \ll 1$) :

$$S_{M'} = A \frac{n^2}{(n + \tanh \alpha' h_M)^2} \quad \text{et} \quad S_{m'} = A \frac{n^2}{(n + \coth \alpha' h_m)^2} \quad (3,14)$$

On a dans les mêmes conditions :

$$\alpha' h = p \frac{\pi}{2} \Delta \quad (3,15)$$

p indique l'ordre des extrema, un nombre entier pair ($p = m'$) ou impair ($p = n$).

Nous avons tracé quelques courbes en fonction de p et pour différentes valeurs de Δ pour traduire l'erreur que l'on commet sur les quantités $S_{M'}$ et $S_{m'}$ en utilisant (3,14) au lieu de (3,13). En prenant $n = 15$ l'erreur sur $S_{M'}$ reste très inférieure au % pour $\Delta = 5 \cdot 10^{-2}$ (courbe III,4). Elle est plus importante sur $S_{m'}$ mais elle reste tout de même faible dès que p augmente.

III,3,3 Méthodes de détermination de α'

III,3,3,I Principe

L'enveloppe des extrema du signal, représentée par (3,14) a l'allure schématique de la fig. 9 (cf. également courbe III,2). C'est à partir d'une courbe de ce type relevé expérimentalement, que l'on peut déduire le paramètre α' (ou, c'est équivalent, le paramètre Δ).

* p permet de normaliser les hauteurs de cellule par rapport à la longueur d'onde λ' ; $\alpha'h$ au contraire dépend de λ' .

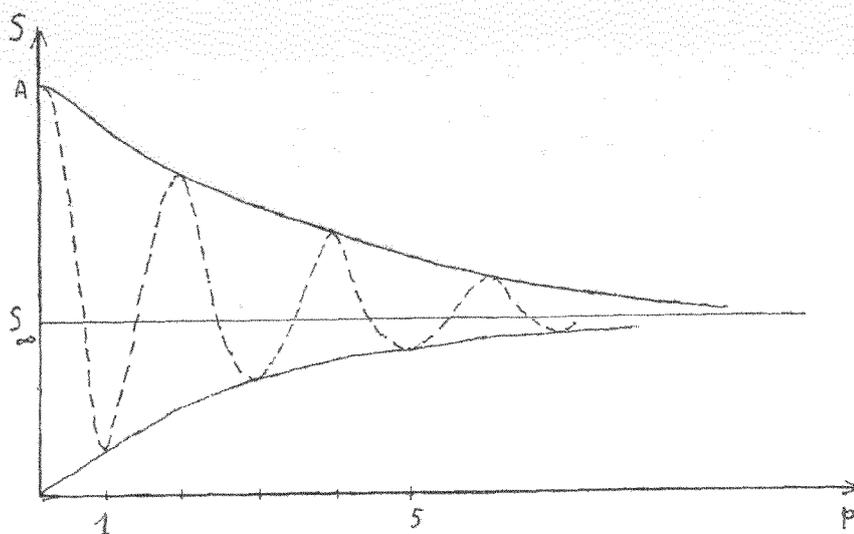


Fig. 9

On remarque que l'amplitude du signal s'amortit progressivement lorsque h augmente. Elle tend vers la valeur asymptotique S_{∞} pour laquelle l'onde électromagnétique qui pénètre dans le milieu diélectrique (n^*) est complètement absorbée. La réflexion à l'entrée de la cellule résulte alors uniquement d'une réflexion air diélectrique. On a :

$$S_{\infty} = \frac{n^2}{(1+n)^2} A \quad (3,16)$$

Les variations obtenues en fonction de n sont représentées sur la courbe (III,5). S_{∞} peut servir à évaluer les pertes. Deux méthodes de mesure, principalement, sont intéressantes suivant l'importance des pertes du diélectrique .

- 1°) Le diélectrique est suffisamment absorbant ; on obtient S_{∞} pour des hauteurs de cellule raisonnables .
- 2°) On ne peut obtenir S_{∞} .

III,3,3,2 Première méthode

On peut former les rapports S_M/S_{∞} et S_H/S_{∞} . On a :

$$\frac{S_M}{S_{\infty}} = (1+n)^2 \frac{\coth^2 n' \pi / 2 \Delta}{(1+n \coth n' \pi / 2 \Delta)^2} \quad (3,17)$$

$$\text{et } S_H / S_\infty = (1 + n)^2 \frac{\text{th}^2 n \pi / 2 \Delta}{(1 + n \text{th } n \pi / 2 \Delta)^2} \quad (3,18)$$

Il faut relever S_∞ et S_M (l'amplitude du signal pour la maximum n') et on obtient, avec l'équation (3,17) une mesure de Δ . On fait une détermination identique pour plusieurs maxima $S_{M,1}, S_{M,2}, \dots$, et on détermine une valeur moyenne pondérée. Les amplitudes de S_∞ et de S_M sont toujours assez importantes pour que les mesures soient précises.

L'information, à partir de S_M (eq 3,18), est la même. Cependant le relevé des minima de faible amplitude est délicat (bruit de fond du cristal et de l'amplificateur), et les mesures correspondantes sont peu précises.

Cas où la courbe $S = f(h)$ est relevée d'une manière automatique

Le montage utilisé permet de tracer directement la courbe $S = f(h)$ sur un enregistreur XY de façon à obtenir immédiatement l'enveloppe des extrema (page 33). Pour une valeur de n , nous avons tracé un réseau de courbes $S_M / S_\infty = f(n')$ avec Δ comme paramètre, à partir de l'équation 3,17. On obtient facilement les pertes d'un diélectrique: on trace la courbe normalisée S_M / S_∞ (avec l'ordre du maxima, n' , en abscisse) obtenue à partir du relevé expérimental de l'enveloppe des maxima; il suffit ensuite de comparer avec les courbes portées sur l'abaque, et lire le paramètre Δ caractérisant la courbe du réseau avec laquelle elle se superpose directement. (Eventuellement on fera une interpolation à partir des 2 courbes du réseau qui l'encadrent.)

Il faut remarquer que l'indice de réfraction n intervient: Le rapport S_M / S_∞ est choisi précisément parce qu'il dépend peu de n lorsque n' est suffisamment grand. Nous avons tracé pour avoir plus de précision, deux réseaux de courbes, correspondants à $n = 1,5$ et $n = 1,6$ (courbe III,6 page 33). On obtiendra la valeur finale de Δ par interpolation, s'il y a lieu.

Remarque: On peut utiliser directement S_M au lieu du rapport S_M / S_∞ . Les courbes de l'abaque qu'il faut construire, cependant, dépendent de n d'une manière plus directe. Il faut également normaliser les courbes par rapport à Δ de sorte que le calcul des informations n'est pas plus rapide.

III,3,3,3 Deuxième méthode

Lorsque les pertes du diélectrique sont faibles, (il est difficile d'obtenir expérimentalement S_0) on peut exploiter la courbe $S = f(p)$ dont l'allure est indiquée ci-dessous fig. 10.

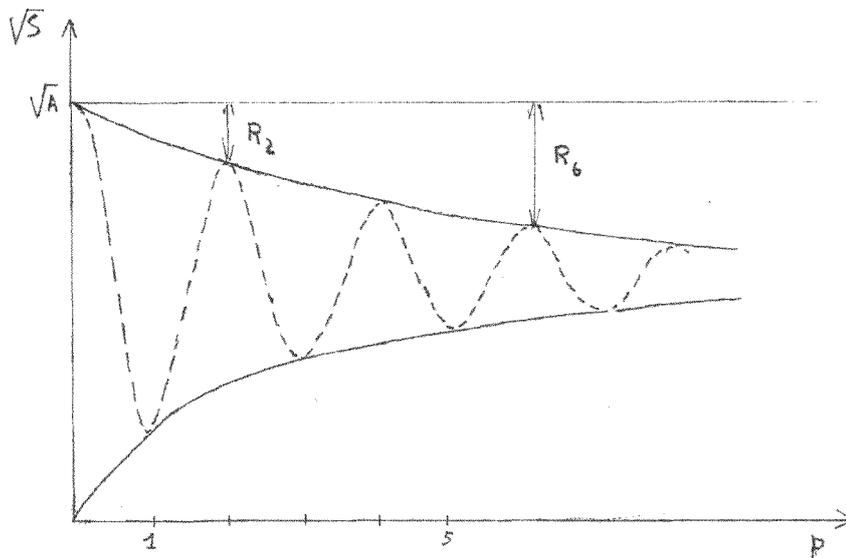


Fig. 10

Pour les maxima d'ordre m' , posons :

$$R_{m'} = \sqrt{A} - \sqrt{S_{M'}}, \quad (3,19)$$

c'est à dire (eq. 3,14) :

$$R_{m'} = \frac{\sqrt{A}}{1 + m' \coth m' \pi / 2 \Delta} \quad (3,20)$$

on obtient ainsi :

$$\coth m' \frac{\pi}{2} \Delta = \frac{\sqrt{S_{M'}}}{n R_{m'}} \quad (3,21)$$

On peut donc mesurer les pertes du diélectrique en relevant les deux informations

- A, d'une part, est la valeur de $S_{M'}$ pour $h = 0$
- $S_{M'}$, d'autre part, est l'amplitude du maximum d'ordre m' . C'est une détermination que l'on contrôle en faisant plusieurs mesures de $R_{m'}$ pour différentes valeurs de m' .

III, 4 ETUDE DE L'AMPLITUDE DU SIGNAL DETECTE LORSQUE k_1 EST DIFFERENT DE k_2

Avec k_1 égal à k_2 , les minima doivent être nuls lorsque la cellule est vide. Lorsque k_1 est différent de k_2 le problème est complexe: l'amplitude du signal réfléchi est maintenant exprimé par une quantité du type $(-1 + \frac{k_2}{k_1} \Gamma(h))$. Nous précisons quelques aspects de cette question dans l'annexe II page 86.

III, 5 REMARQUES COMPARATIVES SUR LES METHODES DE MESURE PROPAGATION GUIDEE PROPAGATION LIBRE

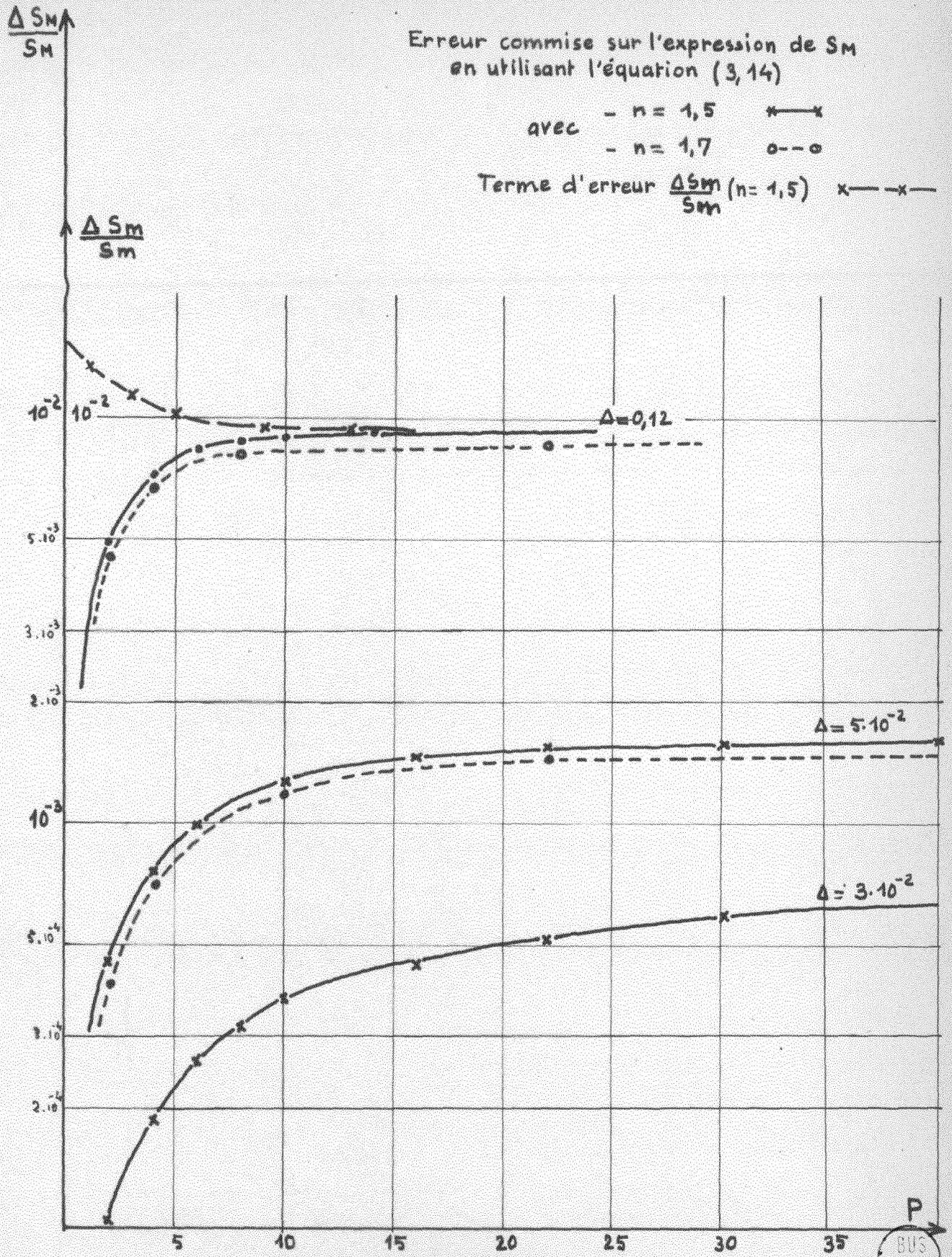
On peut comparer les informations obtenues à l'interféromètre avec les informations obtenues en guide d'onde (méthode indiquée au chapitre I et II) et notamment relier les courbes $S = f(h)$ aux courbes $y = f(h)$ dont la forme est une spirale sur l'abaque de Smith. (Y admittance d'entrée réduite de la cellule guide d'onde). Nous donnons dans l'annexe III page 87, les remarques nécessaires sur cette question.

Courbe (III,4)

Erreur commise sur l'expression de S_M
en utilisant l'équation (3,14)

avec - $n = 1,5$ $x-x$
- $n = 1,7$ $o-o$

Terme d'erreur $\frac{\Delta S_M}{S_M} (n=1,5)$ $x-x-x$



$\frac{S_{100}}{A}$

0,100

Courbe (III.5)

Variation de S_{100} avec n

BUS
LILLE

0,38

0,36

0,34

0,32

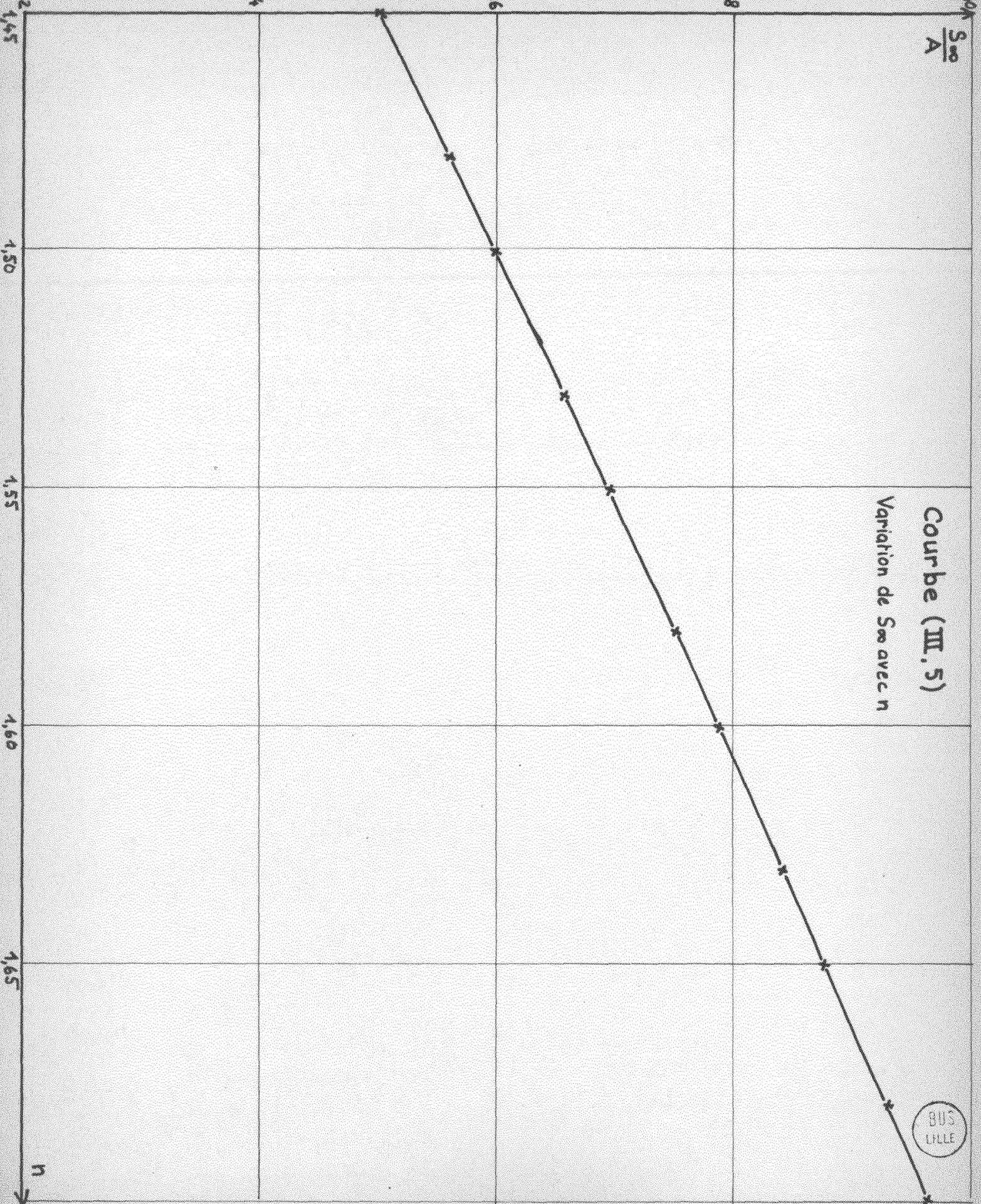
1,50

1,55

1,60

1,65

n



C H A P I T R E I V

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA METHODE INTERFEROMETRIQUE PROPOSEE

Nous précisons ici la mise au point expérimentale de la méthode étudiée dans le chapitre III. Nous examinons en particulier :

- 1) le montage expérimental et la cellule de mesure utilisée
- 2) Le mode opératoire pour déterminer en pratique la permittivité complexe d'un diélectrique liquide.
- 3) L'influence des principaux paramètres de réglage (en appendice)

IV, I MONTAGE EXPERIMENTAL ET CELLULE DE MESURE UTILISEE

Un klystron Philips YK IOIO donne directement le signal à la fréquence 70 GHz et fournit, par multiplication, un signal à 140 GHz. On module en amplitude le signal à 140 GHz.

IV, I, I Dispositif expérimental

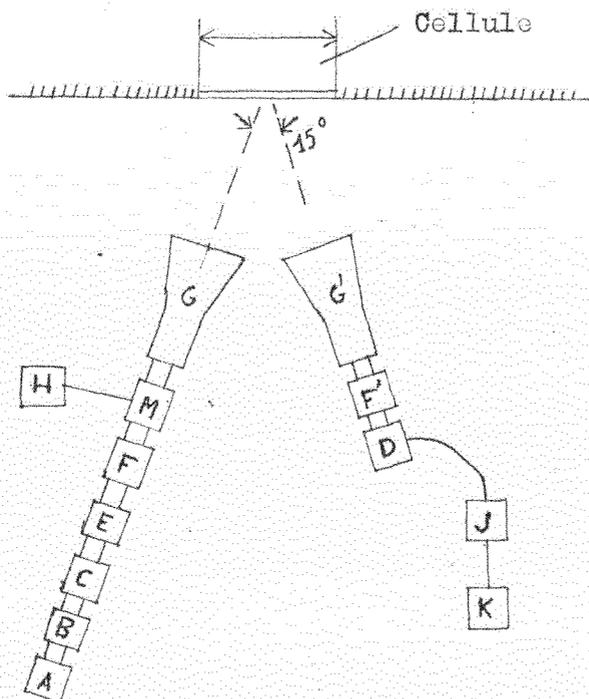


Fig. 14

L'appareillage utilisé en 2 mm, schématisé sur la fig. I4

comprend :

- klystron 4 mm (A)
- Ligne unidirectionnelle, ondemètre, atténuateur (B C et E)

La ligne unidirectionnelle assure le découplage source-charge

- Adaptateurs (F et F') assurent l'adaptation de la ligne de transmission à la source (multiplicateur et détecteur)
- Multiplicateur 4 mm et 2 mm Philips PP 4230 B (M) Une diode à pointe (contact tungstène-silicium) génère, à partir du 4 mm, les harmoniques d'ordre supérieur. L'harmonique 2 se propage dans un guide de dimensions convenables (x)

- Détecteur 2mm (D) Il est équipé d'une diode à pointe de même type.

- Cornets émetteur et récepteur (G et G'). Leur gain est d'environ 20dB

- Générateur (H). Ce générateur donne un signal de modulation en créneaux à 4 kHz

- Amplificateur (J) G.R. type I232 A . Il est accordé sur la B.F. gain maximum 120 dB / La réponse S (sortie) fonction de V_E (entrée) est linéaire, sauf pour $V_E < 1 \mu V$ (tension U.H.F. détectée); il faut calibrer l'appareil, pour ces tensions.

- L'appareil à lecture directe (K) est un millivoltmètre Philips 6012 ou (suivant le cas) un enregistreur graphique . On peut en effet, tracer directement la courbe $S = f(h)$ du signal recueilli en fonction de la hauteur de cellule sur un enregistreur XY (Variplotter E.A.I., modèle 1100 E, sensibilité maximum 0,1 volt par inch) Pour cela on applique en Y le signal S (signal modulé B.F. mais redressé) en X une tension continue dont l'amplitude est proportionnelle à la hauteur h de la cellule.

IV, I, I, I Banc de mesure 4 mm

En 4 mm, on place directement le cornet émetteur, type De Mornay Bonardi, à la suite de l'adaptateur F. La source a une puissance suffisante, et il n'est pas nécessaire d'utiliser une modulation auxiliaire.

(x) on peut estimer que l'harmonique 3 environ 30 db plus faible que l'harmonique 2, peut être négligé dans la détection (46)

Le détecteur 4 mm est équipé d'un cristal I N 53 ; remarquons que les performances varient beaucoup avec les différents cristaux (une différence de 15 dB est possible). Il est indiqué de sélectionner le cristal pour obtenir une bonne sensibilité.

IV, I, 2 Recherche des meilleures conditions de fonctionnement du multiplicateur 4 - 2 mm et du détecteur 2 mm .

On obtient un niveau 2 mm maximum, à condition d'opérer avec soin. Il faut : 1°) régler convenablement les pistons d'accord court-circuit placés derrière les cristaux; on doit accorder le multiplicateur en 4 mm et en 2 mm.

2°) Chercher un point de contact moustache-cristal favorable pour un bon fonctionnement en générateur d'harmonique (multiplicateur) et en redresseur (détecteur). Il s'agit là d'un réglage délicat, surtout pour le détecteur. L'expérience montre que les performances du détecteur se modifient après un jour ou deux de fonctionnement; peut-être doit-on incriminer un changement de la température ambiante (une modification du degré hygrométrique) ou un léger déplacement du point de contact (24). On est amené, éventuellement à changer l'orientation de la moustache dans le guide (en opérant au microscope); et il est bon, pendant ces rajustements, de ne pas modifier les autres réglages, de façon à retrouver rapidement le signal 2mm.

L'accès à la moustache est aisé. Pour contrôler le réglage de la moustache, on peut vérifier le fonctionnement en continu : en incorporant par exemple le détecteur dans un circuit auxiliaire où on lui applique une tension continue de quelques mV (x) . On compare alors le courant débité par le cristal lorsqu'il est polarisé dans le sens direct et inverse. Quelquefois , cependant, le cristal peut avoir une caractéristique normale en continu, mais ne plus détecter le signal 2 mm.

(x) On peut également visualiser directement sur oscillographe la caractéristique du détecteur en utilisant un signal BF de quelques mV.

La perte de conversion 4-2 mm est de 19 dB environ dans les meilleures conditions. Il se produit une perte d'énergie supplémentaire dû au mode de transmission par cornets, de sorte qu'on doit moduler la source du 2 mm pour améliorer la sensibilité. Cette modulation est faite au niveau du cristal multiplicateur par un signal B.F. réglé en amplitude de façon à obtenir la meilleure performance (1 à 3 V, crête à crête, suivant le fonctionnement du cristal multiplicateur). Le choix de la fréquence n'est pas critique : vers 4 kHz, il semble que le rapport signal bruit (de l'ensemble, cristaux et amplificateur) soit favorable.

L'expérience montre que le niveau 2 mm n'est pas nécessairement plus important lorsque la tension détectée au multiplicateur 4 mm est maximum. En général, il est indiqué de régler le multiplicateur en contrôlant toujours le niveau 2 mm et en présence de la modulation BF.

IV, I, 3 Ensemble cellule de mesure-cornets

IV, I, 3, I Cellule de mesure

La même cellule est utilisée en 4 mm et en 2 mm. On donne la description technique sur la fig. IV, I page 46.

On peut remarquer :

1°) L'ouverture, ($\varnothing = 31$ mm) est importante, de façon à éviter la formation du mode guidé. De façon, également à minimiser la réflexion sur les parois métalliques, la paroi interne est revêtue d'une feuille de téflon entourée, comme le montre la figure, d'une matière absorbante (Fibre rouge). Le téflon a plusieurs avantages, il a une constante diélectrique convenable (33) (¶) et des pertes sensiblement nulles; il est en outre un matériau assez facile à travailler, difficilement attaqué par les produits chimiques.

2°) La fenêtre de la cellule, faite également en téflon a 4 mm d'épaisseur. Il est difficile d'avoir une épaisseur très faible et en même temps très rigide, lors de l'usinage.

(¶) Pour le téflon utilisé, la constante diélectrique est $\epsilon' = 2,10$. C'est une valeur favorable pour minimiser la réflexion paroi-diélectrique. On mesure en effet le plus souvent, des permittivités diélectriques de matériaux dont les valeurs sont voisines de 2,10.

On peut également utiliser comme fenêtre une lame de mica; mais le pouvoir réflecteur du mica est élevé; d'autre part les essais avec une lame de mica n'ont pas permis d'obtenir une bonne étanchéité. La fenêtre, ici, est directement taillée dans un cylindre en téflon pour assurer une étanchéité parfaite.

3°) La cellule a une hauteur importante (hauteur maxima 45 mm étude de matériaux très peu absorbants). Il est nécessaire que le déplacement du piston court-circuit commandé par une tête micrométrique au 1/100 ème de mm soit rigoureusement parallèle au plan d'entrée de la cellule; pour cela on guide le mouvement par une pièce de centrage.

On donne une représentation graphique de la cellule, fig. III,3 page 60 (Nous reproduisons également à fin de comparaison une cellule cc de "hauteur variable" utilisée en guide d'onde 4 mm).

Il faut également faire les remarques suivantes :

- La faible surface de contact entre la cellule et les parties métalliques du montage (fig. I5) permet d'obtenir un bon isolement thermique, et le diélectrique contenu dans la cellule peut être maintenu à température constante ($10^{\circ} - 50^{\circ} C$) par circulation autour de la cellule, d'un liquide à température contrôlée.

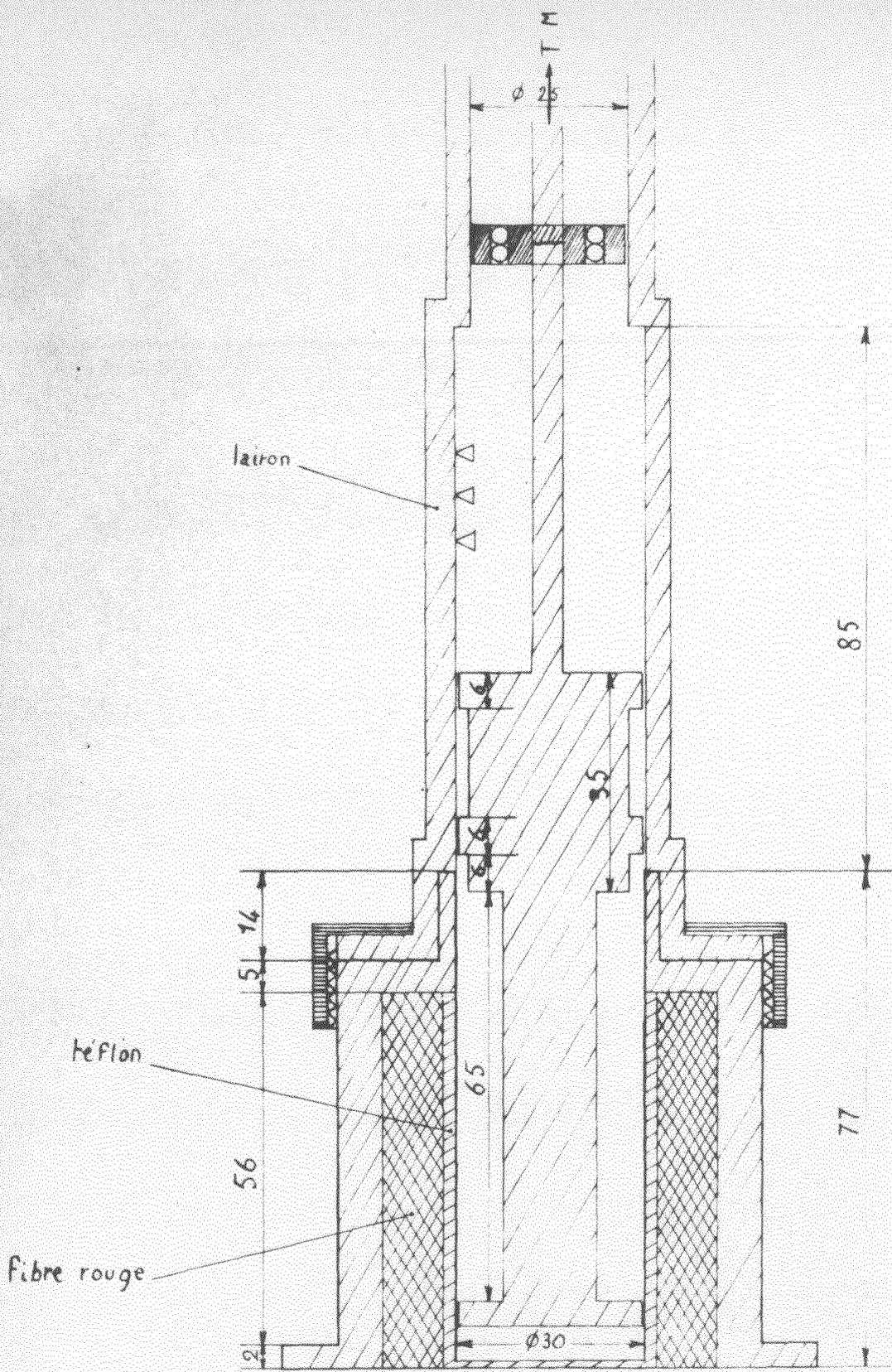
Pour obtenir un tracé rapide de la courbe S fonction de h, on utilise un potentiomètre linéaire de précision (commandé par un ergot solidaire de la pièce de centrage) qui donne une tension continue proportionnelle à la hauteur h de la cellule; en même temps, 2 moteurs (munis d'une poulie de dimension convenable) entraînent la tête micrométrique et donnent le déplacement du piston court-circuit dans le sens voulu.

IV, I, 3, 2 Disposition des cornets par rapport à la cellule

L'onde électromagnétique émise par un premier cornet est réfléchiée en partie :

- 1°) par la cellule contenant le diélectrique étudié
- 2°) par un plan métallique de position fixe. Le signal recueilli dans le second cornet, puis détecté, est la composition algébrique des 2 réflexions.

A la suite de l'étude faite dans le chapitre III et à la suite de nombreux essais, cf. appendice, nous avons choisi la disposition suivante.



CELLULE INTERFEROMETRIQUE Fig. (143)

Les cornets forment entre eux un angle faible d'environ 15° . Le support de cellule repose, d'autre part, sur un échafaudage mobile comme le montrent les représentations photographiques des fig. III 2 et III 4 page 60 . Il faut déplacer cet ensemble de façon à disposer exactement la cellule au dessus des cornets, c'est à dire obtenir une amplitude maxima maximorum du signal S_M détecté. On termine ce réglage en ajustant les positions de 3 vis micrométriques fixées au support de cellule; elles agissent finement sur la distance cellule cornets et sur l'orientation de la fenetre par rapport aux cornets.

Toutes ces opérations ne présentent pas de difficultés. Il faut toutefois vérifier que les premiers minima de la courbe $s = f(h)$ sont nuls lorsque la cellule est vide (\otimes) et terminer ce réglage en position des cornets pour l'obtenir. Il faut ensuite soigneusement fixer tous les éléments pour que le réglage ne soit plus modifié.

Nous précisons que la réflexion sur plan métallique fixe se fait sur un diagramme interchangeable de façon à pouvoir modifier l'ouverture. La disposition par rapport à la cellule est donnée figure 15 .

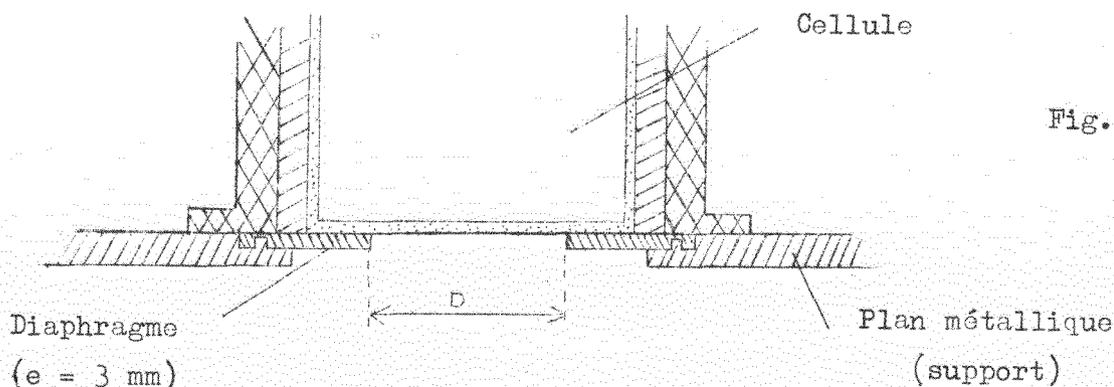


Fig. 15

(\otimes) On peut également remplir la cellule d'un diélectrique non absorbant. Pour des hauteurs importantes, les minima ne sont plus nuls, en général il y a des pertes apparentes. cf. Page 62

IV,I,4 Fonctionnement type en 2 mm

Voici un fonctionnement type de montage réalisé en 2 mm.

En continu :

- Détection 4 mm au niveau du multiplicateur M 3V
- Détection 2 mm à la sortie de M 20 V
- Montage en interféromètre, cellule vide $S_M = 2$ mV

Valeurs
approximatives

En modulation :

- Signal détecté et amplifié, rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}} S_M = 34$ dB

- . Ouverture du diagramme $D = 18$ mm
- . Distance approximative cellule cornets 70 mm

Remarque

La première réalisation d'un interféromètre de ce type a été tentée en 8 mm et n'a pas été poursuivie; les phénomènes de diffraction dont nous parlons dans la section IV,3 page 54 deviennent en effet très importantes (grande ouverture de cellule et grande distance cellule cornets notamment). Les appareils de mesure dont on dispose à cette fréquence nous donnent, par ailleurs satisfaction.

IV,2 DETERMINATION PRATIQUE DE L'INDICE DE REFRACTION COMPLEXE D'UN DIELECTRIQUE.

Nous opérons par l'étalonnage pour tenir compte des perturbations dues à la feuille de téflon (fenêtre de la cellule) et des phénomènes de diffraction. Ces effets se traduisent :

- a) par une longueur d'onde dans la cellule différente de la longueur d'onde en propagation libre.
- b) par une légère modification de la longueur d'onde en fonction de la hauteur de cellule.
- c) par une variation de phase correspondante (que nous appellerons variation de phase accidentelle).....

Ce sont des perturbations faibles, nous les étudions d'une manière plus précise dans la section (A,2,) page 62 ; nous indiquons ici le mode opératoire pratique qui permet d'obtenir n et k (ou α'), les deux composantes de l'indice de réfraction complexe du milieu.

IV,2,I Mesure de l'indice n

En première approximation n est donné par l'équation (3,2)

$$n = \lambda / \lambda'$$

Il faut mesurer λ' ; le tableau (IV,1) donne les résultats de quelques mesures faites sur des diélectriques dont l'indice est connu. On peut remarquer que la longueur d'onde mesurée dans le liquide varie très peu avec la hauteur de cellule (lorsque le réglage convenable du montage est réalisé). Les courbes (IV,2) et (IV,3) indiquent les écarts entre la longueur d'onde théorique et la longueur d'onde que l'on mesure effectivement; elles permettent de calculer une valeur exacte de n.

La courbe (IV,1) donne la puissance recueillie au cornet récepteur pour différentes ouvertures du diaphragme, en absence de cellule (en référence unité le signal reçu pour D = 0). Pour D = 16 mm le faisceau incident est bien partagé d'une manière sensiblement égale entre la plan métallique et la cellule.

IV,2,1,1 Sensibilité de la mesure

La mesure de l'indice, pour des solutions très diluées, est faite par rapport au solvant, indice de la solution et indice du solvant étant en général très voisins (à 140 GHz)

Il faut repérer les minima d'ordre très élevés (vers les grandes hauteurs de cellule) pour obtenir une sensibilité suffisante.

Par exemple :

Nous avons trouvé les indices de réfraction de solutions de chlorobenzène dans le benzène aux dilutions 1,5 %, 2,5 %, 5% (concentrations molaires). Le minimum d'ordre n = 107 avait, pour ces différentes solutions les positions suivantes en 2 mm:

Corps	Benzène	1,5 %	2,5 %	5 %
n_m	38,810	38,760	38,703	38,630

Les variations d'indice, par rapport au benzène, sont obtenues (pertes faibles) par l'égalité :

$$\Delta n = 2n_B \frac{\Delta h}{h_B} = \frac{2n_B}{n} \frac{\Delta h}{\lambda_B}$$

On obtient de cette façon (avec correction courbe IV,3)

1,5 %	$\Delta n = 0,0015$
2,5 %	$= 0,0025$
5 %	$= 0,0058$

Nous vérifions que la variation de phase "accidentelle" en fonction de n est suffisamment faible dans les conditions données et n'introduit pas d'erreur dans la mesure de Δn .

TABLEAU IV, I

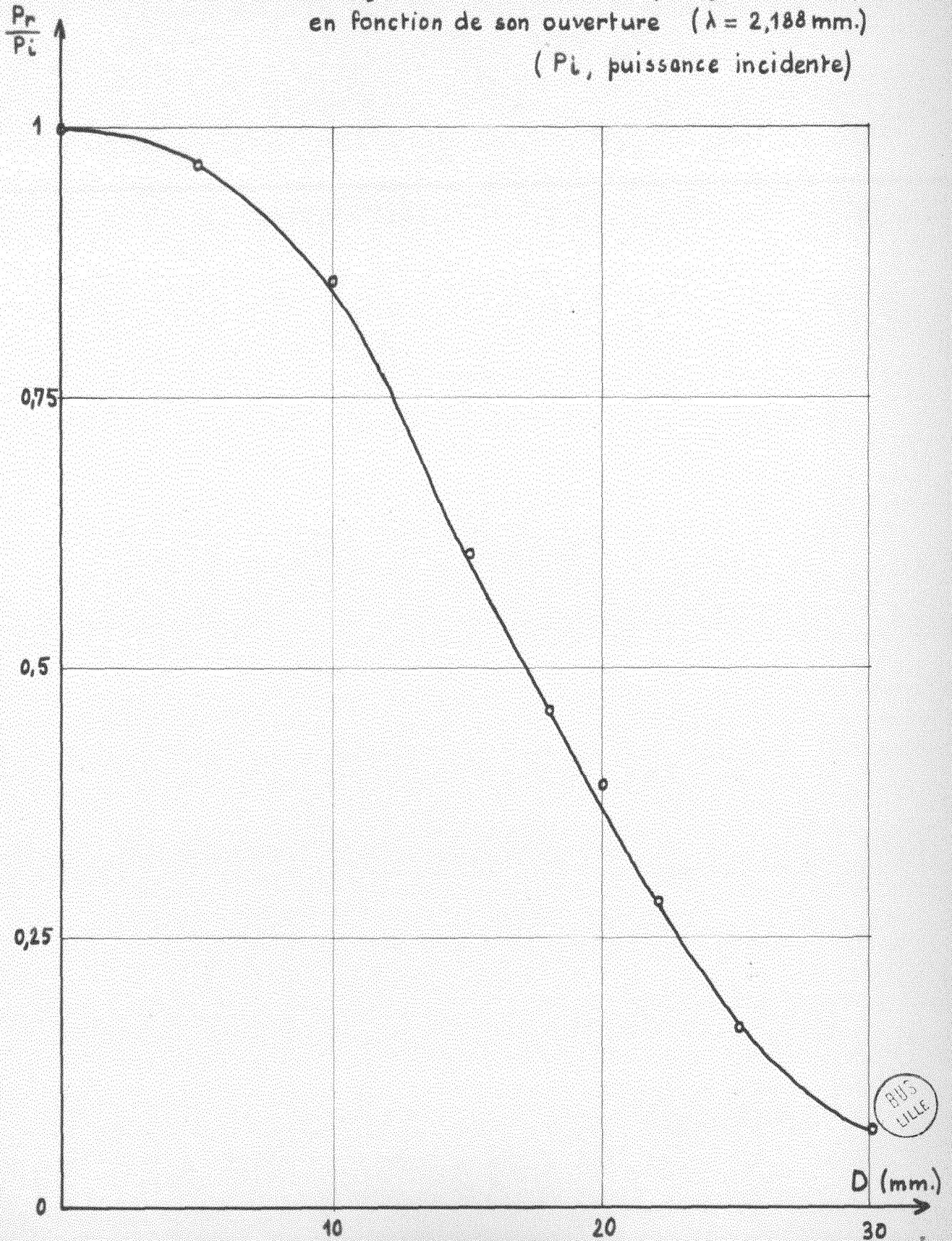
Correspondance entre longueur d'onde mesurée (λ'_{mes}) et longueur d'onde calculée (λ'_{th}), en 4mm et 2mm.

	4mm		2mm			
	λ'_{mes}		λ'_{th}	λ'_{mes}		λ'_{th}
Hexane	3,160	3,127	3,108	1,567	1,569	1,548
	3,127			1,569		
Cyclohexane	3,049	3,025	3,003	1,513	1,514	1,496
	3,025			1,514		
CCl ⁴	2,903	2,903	2,854	1,439	1,439	1,421
	2,897			1,439		
Paraffine	2,949	2,946	2,915			
	2,946					
Benzène	2,870	2,869	2,824	1,422	1,424	1,407
	2,869			1,424		
CS ²	2,664	2,671	2,628	1,321	1,323	1,309
	2,671			1,323		
Air		4,362	4,271	2,159	2,156	2,127
				2,156		

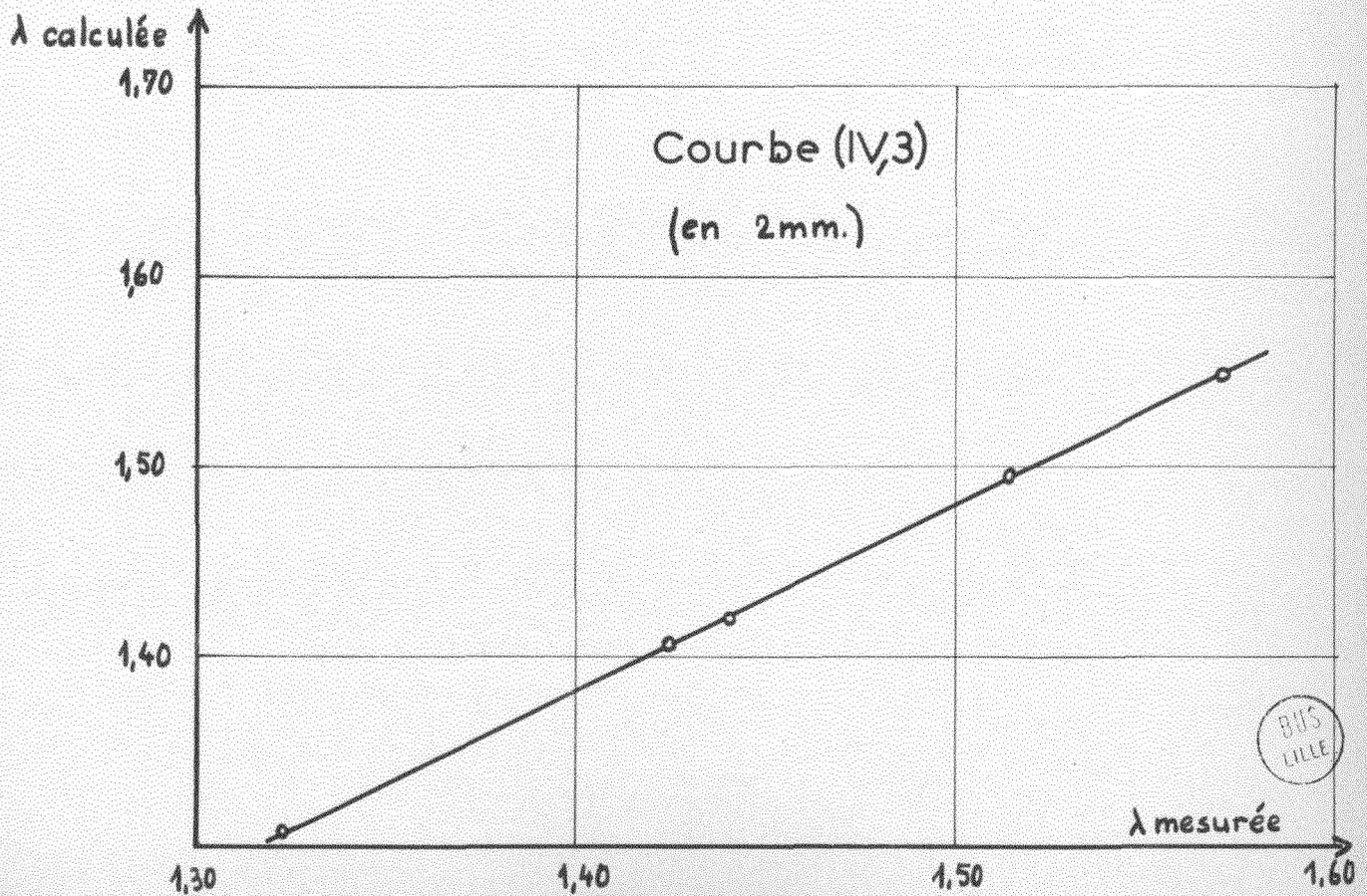
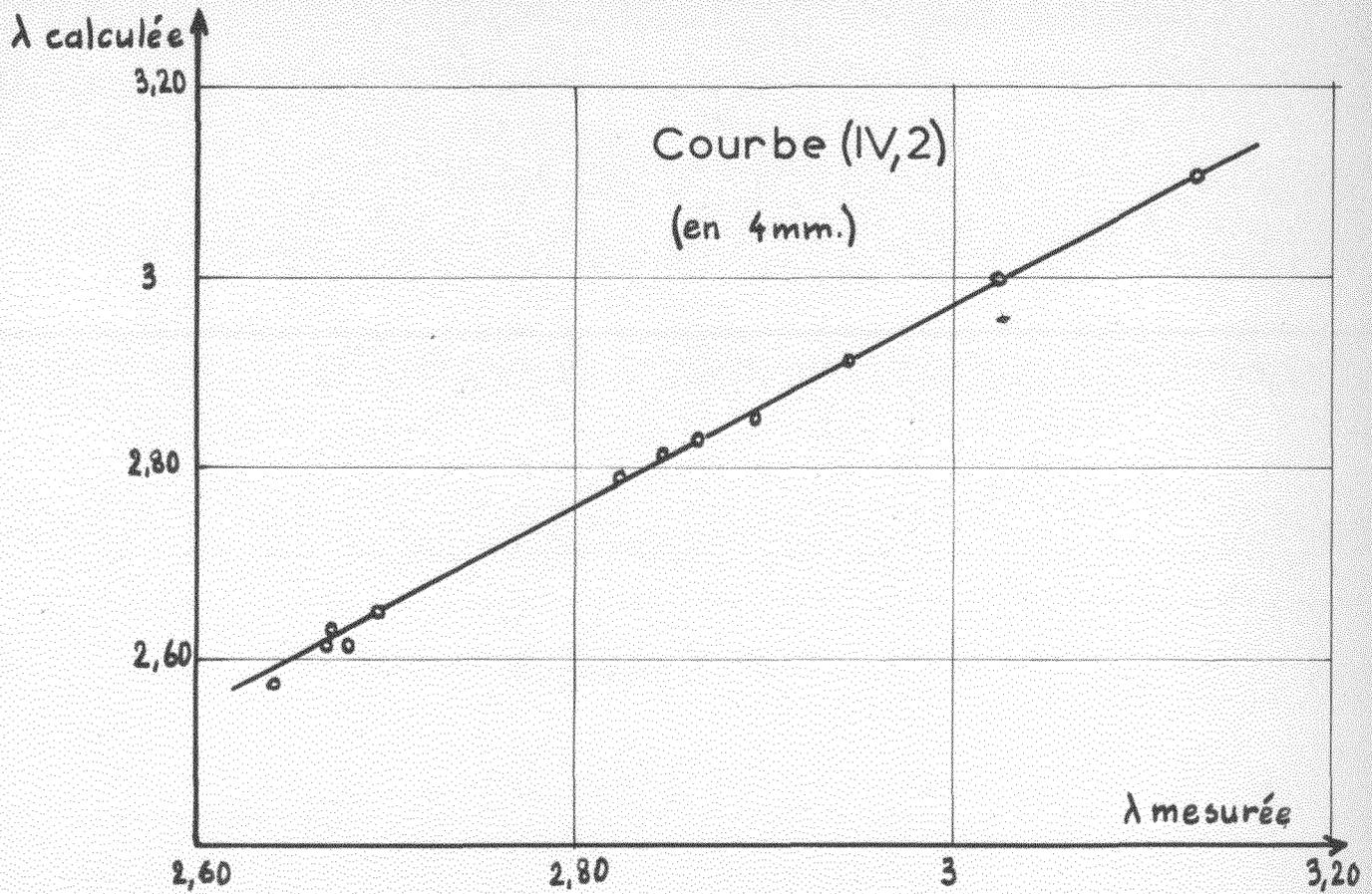
Nous indiquons la mesure de longueur d'onde pour des hauteurs de cellules voisines de $h = 0$, et pour de grandes hauteurs de cellule. Cette seconde mesure est seule retenue
Température 25°C.

Courbe (IV,1)

Energie réfléchiée par le diaphragme métallique,
en fonction de son ouverture ($\lambda = 2,188 \text{ mm.}$)
(P_i , puissance incidente)

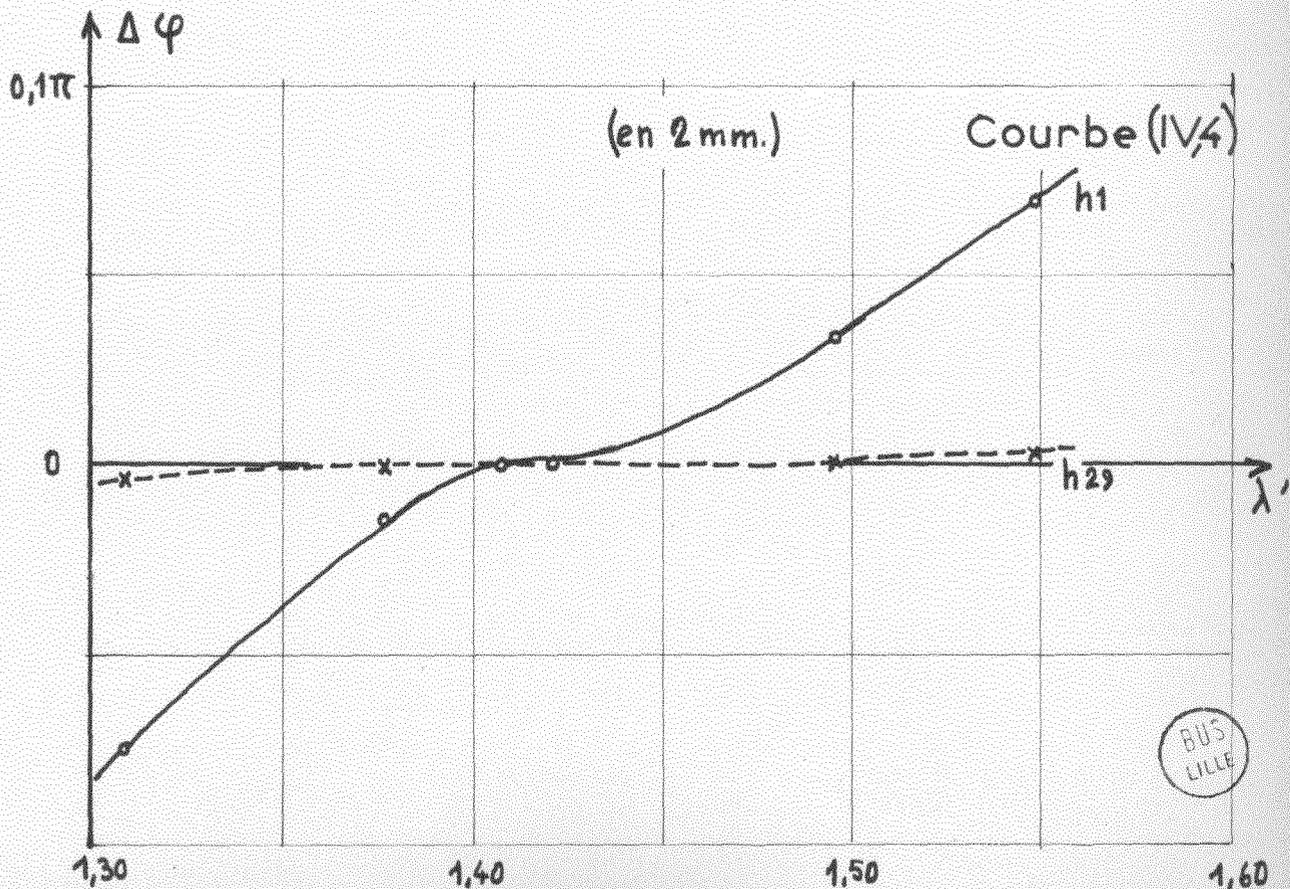
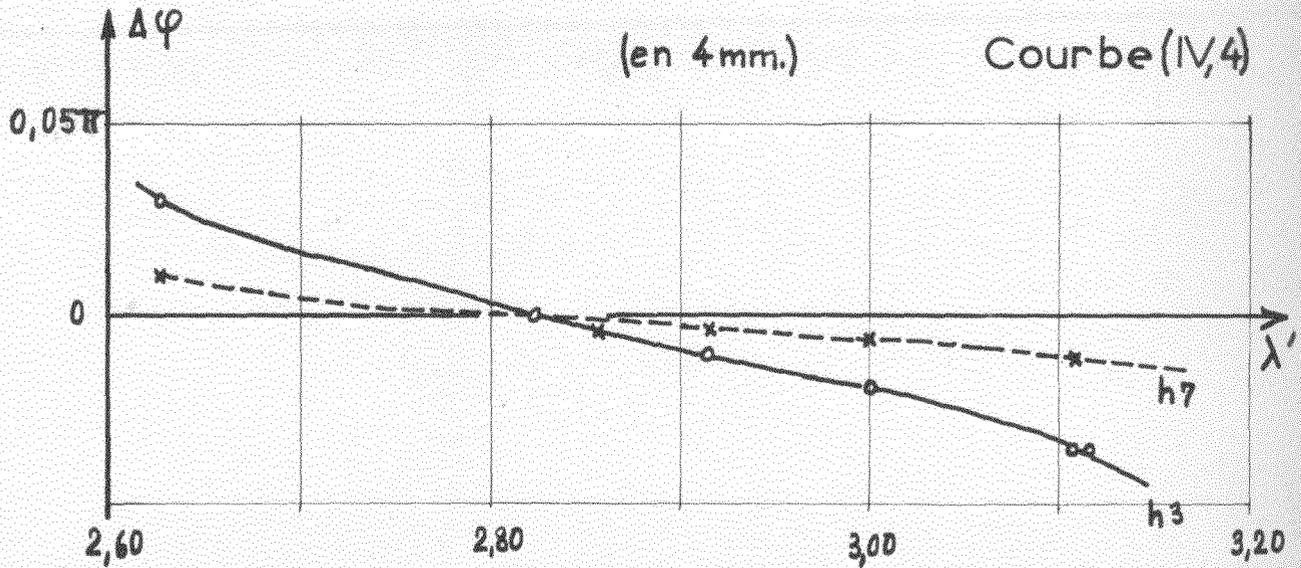


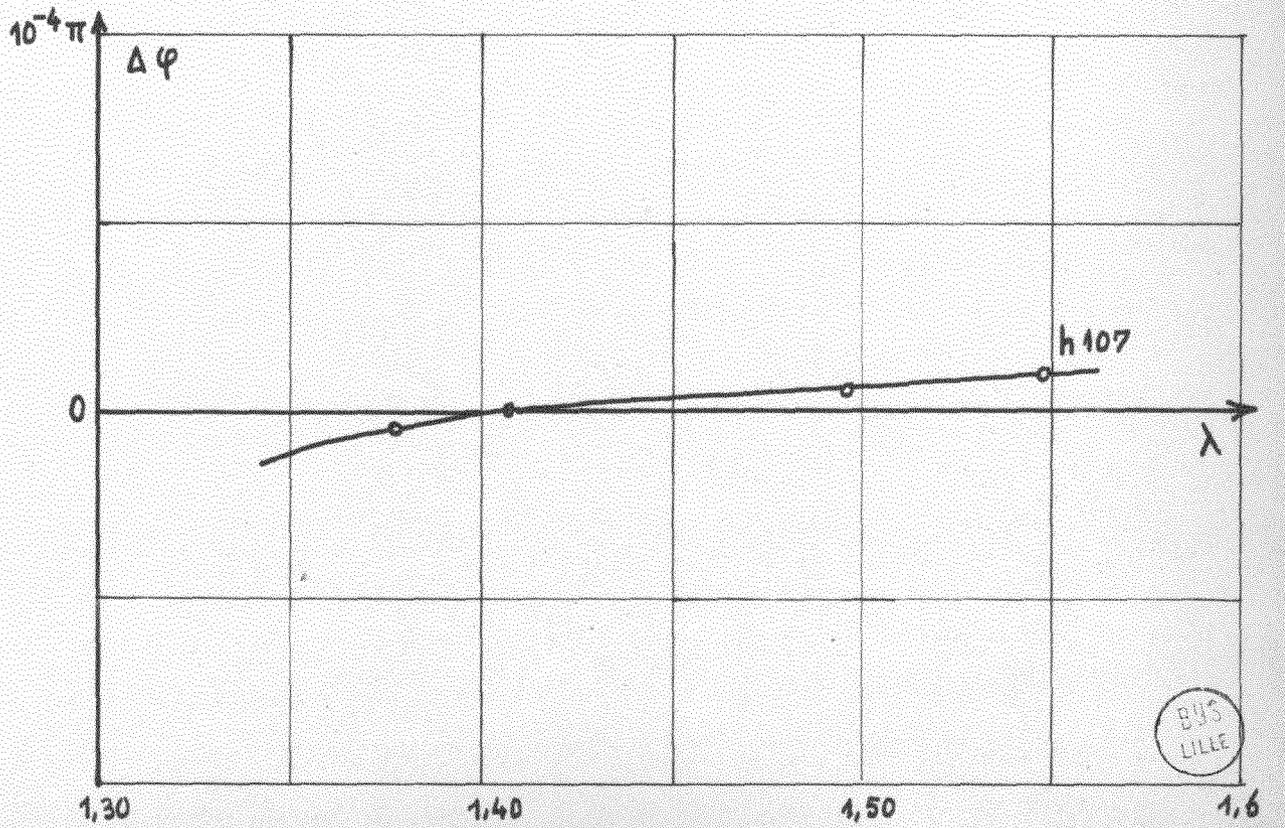
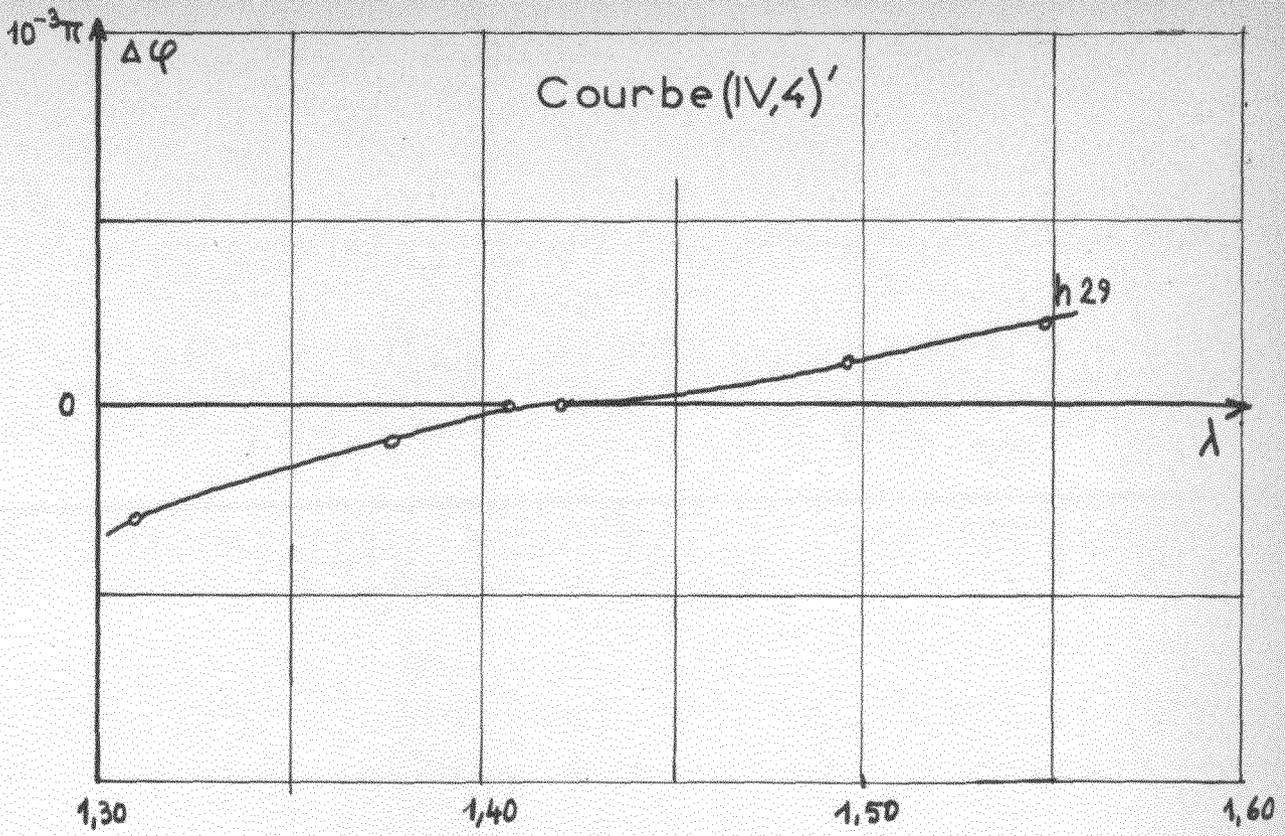
Longueur d'onde mesurée en fonction
de la longueur d'onde calculée



BUS
LILLE

Variation de la phase en fonction de la longueur d'onde du diélectrique, pour différentes hauteurs de cellule





La courbe (IV,4) tracée ici, en fonction de λ' indique qu'une variation de phase est importante (\approx) en 4 mm, pour des hauteurs voisines de zéro, (on prend en référence la position des minima obtenus avec le benzène); Les termes d'erreur relevés pour $n = 29$ et $\gamma = 107$ sont tracés, courbe (IV,4) avec une échelle dilatée afin de montrer que l'erreur de phase est faible dès que la cellule est grande. L'erreur correspondante commise sur Δh (écart entre la position du minimum d'ordre m ($m = 107$) avec le benzène et la solution) est:

$$\delta h = \frac{107}{16 \pi} \lambda \Delta \phi$$

Elle est de l'ordre de 0,002 mm; elle est inférieure à l'erreur de lecture sur h que l'on peut raisonnablement admettre.

IV,2,2 Mesure du facteur d'extinction k

Nous donnons en exemple page 53, 2 courbes expérimentales $S = f(h)$ relevées par enregistrement graphique en 4 mm. Ces courbes ont l'allure des courbes théoriques tracées dans le chapitre III (courbe III,2) mais elles ne se superposent pas d'une manière satisfaisante avec les courbes du réseau tracées sur l'abaque (voir chapitre III). Les valeurs du rapport S_M' / S_∞ (rapport de l'amplitude du maximum à l'amplitude du point asymptote) en fonction de h doivent en principe vérifier l'équation (3,7) :

$$\sqrt{\frac{S_M'}{S_\infty}} = (1 + n) \frac{\coth n' \frac{\pi}{2} \Delta}{n + \coth n' \frac{\pi}{2} \Delta}$$

Nous avons tracé la courbe théorique correspondante (courbe IV,5) pour une solution de 12 % chlorobenzène-benzène (solution d'étalonnage dont les paramètres en 2 mm sont connus). La courbe expérimentale (5a) n'a pas la même amplitude; en reprenant même un niveau égal pour $h = 0$, (courbe 5b) les courbes théoriques et expérimentales ne se superposent pas.

IV,2,2,1 Détermination expérimentale des pertes

On peut procéder de la façon suivante :

I) Relever l'amplitude du rapport $S' = \sqrt{\frac{S_M}{S_n}}$ (détection quadratique), en fonction de la hauteur h de cellule.

S' est le rapport d'amplitude d'un maxima au minima consécutif

$h = \frac{1}{2} (h_{Max} + h_{min})$ Nous avons fait ces mesures pour des solutions d'étalonnage dont les pertes sont croissantes (courbe IV,6)

(*) Les variations obtenues pour $n = 1$ en 4 mm n'ont pas été tracées sur la courbe.

2) L'équation des courbes obtenues est : $S' = C' (n) \coth \alpha'_a h$

Sur le diagramme (IV,7) nous avons placé la hauteur h de cellule en abscisse $\arg \coth S'$ en ordonnées (sur la courbe IV,8 également); nous admettons en première approximation que $C' (n)$ en fonction de l'indice n est voisin de 1 et que α'_a une constante d'atténuation apparente est donnée par la pente des droites obtenues sur la courbe (IV,7)

3) La différence $\alpha'_a - \alpha'_{as}$ entre les pentes de ces droites tracées pour les solutions et pour le solvant (α'_{as}) détermine k , l'indice d'extinction du milieu :

$$k = C' (\alpha'_a - \alpha'_{as})$$

La courbe (IV,9) est la courbe d'étalonnage utilisée en 2 mm pour déterminer le facteur expérimental C .

IV,2,2,2 Sensibilité de la mesure

L'écart entre les pertes des solutions étalon (2,5 % et 1,5 % chlorobenzène dans le benzène) se chiffre à $\Delta \epsilon'' = 0,0045$. On peut déceler en théorie du moins, des variations $\Delta \alpha'$ 4 fois plus faibles que celles relevées ici, c'est à dire, des différences $\Delta \epsilon''$ voisines de 10^{-3} en valeur absolue.

Les mesures faites avec le benzène et le Sulfure de carbone pour tester la sensibilité de l'appareil en 2 mm sont concluantes (courbe IV,10) Les 2 solvants non polaires ont des pertes diélectriques très faibles; nous observons la résultante d'un double effet : les pertes dues vraisemblablement à des traces d'eau et les pertes que l'on peut assimiler globalement aux "pertes à vide" de la cellule (cf page 62) (x)

Remarques : La relation $S' = C' (n) \coth \alpha'_a h$ est expérimentale; elle est vérifiée dans les conditions expérimentales réalisées ici, pour les corps de $\text{tg } \delta < 8 \cdot 10^{-2}$.

(x) Le Toluène dans cette expérience est un corps de nature polaire; on relève : $\epsilon' = 2,272$ et $\epsilon'' = 0,0172$ (fréquence 141 GHz, $t = 25^\circ \text{C}$)

Il est possible de construire une courbe d'étalonnage qui représenterait directement ϵ'' en fonction du facteur S' , le T.O.S. s'étant mesuré autour du minimum d'ordre m . Cette méthode, bien qu'elle soit rapide donne cependant une précision moins intéressante. (La méthode de la pente tient compte d'une détermination moyenne).

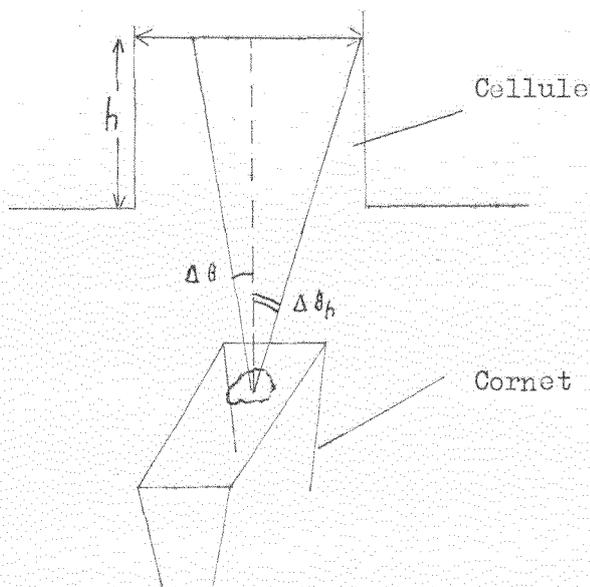
IV,3 REMARQUES CONCERNANT L'INFLUENCE DE LA DIFFRACTION

Le faisceau incident des ondes électromagnétiques n'est pas parallèle. L'étude faite au chapitre III inclut l'hypothèse que le faisceau incident peut être assimilé à une onde plane, sommation d'ondes planes, dont l'incidence est normale au plan d'entrée de la cellule. En réalité le cornet irradie un spectre angulaire et la forme des surfaces d'onde change avec la distance par rapport aux cornets (comme la distance est grande on peut assimiler ces ondes à des ondes planes, à l'entrée de la cellule)

Considérons une onde du faisceau dont l'incidence est normale en première approximation ($\theta = 0$) ; la longueur électrique du chemin suivi entre le cornet et le plan réflecteur de la cellule est modifiée d'une quantité

$\Delta L = L (1 - \cos \Delta \theta)$ lorsque l'onde se propage suivant un angle $\Delta \theta$ par rapport à l'axe principal, axe du cornet, (fig. 16).

Fig. 16



On peut regarder ceci comme un changement de longueur d'onde effective. La nouvelle longueur d'onde étant égale à $\lambda / \cos (\Delta \theta)$. Comme approximation, considérons ensuite les ondes qui se propagent dans la région de l'espace seulement délimitée par le cône dont la section représentée sur la fig. I6 est définie à partir de la valeur $\Delta \theta_h$ de l'angle correspondant à la position h du réflecteur. Il est intéressant, tenant compte de la variation $\Delta \lambda$, de définir un coefficient Q_λ , pour cette position; par la quantité

$$Q_\lambda = \frac{\lambda}{\Delta \lambda}$$

et d'écrire en fonction de $\Delta \theta_h$:

$$\cos \Delta \theta_h = \frac{I}{I - I/Q_\lambda} \quad \text{soit } Q_\lambda = \frac{\cos (\Delta \theta_h)}{I - \cos (\Delta \theta_h)}$$

Nous sommes amenés à introduire ce terme pour pouvoir expliquer qualitativement l'origine des variations de λ avec la longueur de cellule et voir l'importance des phénomènes de diffraction (x)

La correction de diffraction dont il faut tenir compte est la différence entre les erreurs dues aux 2 sommations d'ondes planes obtenues par exemple pour 2 positions du réflecteur donnant des minima (xx)

(xx) Q_λ caractérise l'ouverture angulaire du spectre d'ondes planes qui frappent le réflecteur. Cette ouverture, c'est à dire la figure de diffraction, dépend du diagramme de rayonnement des cornets, de la position des cornets par rapport à la cellule, de l'ouverture du diaphragme utilisé, de la hauteur de cellule que l'on considère (angle solide variable)

(xx) Il faudrait calculer l'énergie réfléchie vers le récepteur par le réflecteur mobile inséré dans la cellule, pour faire une analyse rigoureuse de la diffraction. C'est une étude difficile avec le montage réalisé ici. Schelkunoff (37) a exposé une méthode de traitement rigoureuse du champ rayonné par un cornet sur un miroir plan en fonction de la distance cornets-miroir et de leurs dimensions. Le problème spécifique des termes de correction qu'il est nécessaire d'introduire pour mesurer λ par déplacement du miroir a été discuté par Froome, par exemple (I6). On se reportera à ces travaux pour une étude plus approfondie.

Les maxima et les minima sont placés en des positions légèrement différentes de celles indiquées dans le chapitre III pour lesquelles nous supposons un faisceau rigoureusement parallèle. Il faut tenir compte également des phénomènes de diffraction dus au diaphragme que l'on utilise (diamètre $D = 18 \text{ mm}$). (On peut estimer en pratique que cette influence modifie peu la position des franges lorsque la hauteur de cellule devient très grande devant le rapport λ / D^2). On opère pour cela par étalonnage.

IV,4 PRÉCISION OBTENUE SUR ϵ' et ϵ''

La précision obtenue sur la mesure de permittivité doit tenir compte de la **précision** avec laquelle sont définies les données utilisées pour l'étalonnage et de la **précision** propre due au dispositif expérimental. Examinons d'abord ce dernier point.

A) Précision sur ϵ' . Les mesures de λ' reportées dans le tableau (IV,1) donnent une indication sur la **précision** obtenue. Il faut faire la mesure sur plusieurs longueurs d'onde et opérer vers les memes hauteurs de cellule pour minimiser au mieux l'effet des corrections de diffraction. En 2 mm, la précision sur ϵ' est voisine de 0,2 à 0,1 % et limitée surtout par la précision de lecture sur la tete micrométrique de la cellule (0,002 mm au mieux comme le montrent différents essais de reproductibilité). En 4 mm, on obtient une précision de 0,3 % environ . La différence de permittivité ϵ' entre une solution diluée et le solvant est déterminée avec une précision voisine de 5% (en valeur absolue).

Lorsque l'angle de pertes est supérieur à $5 \cdot 10^{-2}$, l'erreur sur ϵ' augmente (les franges ont des minima moins aigus)

B) Précision sur ϵ'' . On mesure à 2 ou 3 % près les pertes apparentes du solvant et on mesure avec une **précision** du meme ordre les pertes de diélectriques très peu absorbants. ($\text{tg } \delta < 10^{-2}$) . On réalise donc sur la mesure de pertes très faibles une **erreur** de 4 à 5 % (l'erreur est plus faible lorsque $\text{tg } \delta$ est compris entre 10^{-2} et $5 \cdot 10^{-2}$)

TABLEAU VI, II

Permittivité des solutions chlorobenzène - benzène, en 4mm et 2mm (concentration molaire), $t = 25^{\circ}\text{C}$

	$f = 70,24\text{GHz}(\lambda = 4,27\text{mm})$		$f = 141,04\text{GHz}(\lambda = 2,13\text{mm})$	
	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''
Benzène	2,2784		2,2784	
1,5%	2,2855	0,0143	2,2827	0,0075
2,5%	2,2902	0,0229	2,2857	0,0120
5%	2,305	0,0448	2,296	0,023
12%	2,342	0,101	2,323	0,053
20%	2,379	0,160	2,3504	0,083
35%	2,451	0,256	2,408	0,132
50%	2,519	0,334	2,466	0,172
65%	2,583	0,398	2,524	0,206
80%	2,645	0,455	2,580	0,233
100%	2,732	0,52	2,662	0,265



C) Précision de l'étalonnage réalisé. Les valeurs de permittivité ϵ' et ϵ'' prises comme étalonnage, permittivités de solution de chlorobenzène dans le benzène, sont déterminées par extrapolation sur les demi-cercles de Cole et Cole $\epsilon'' = f(\epsilon')$ tracés à partir des mesures faites à 3 fréquences 1 MHz, 9500 MHz et 35 000 MHz : ces diagrammes donnent pour chaque solution les 3 informations nécessaires pour calculer les permittivités aux fréquences 70,2 et 141 GHz (Il s'agit des valeurs ϵ_0 et ϵ_∞ intersections avec l'axe ϵ' , et f_c fréquence correspondant à une absorption diélectrique maximum) cf. eq 5,7 . Les valeurs que l'on obtient pour les concentrations utilisées figurent au tableau (IV,2) page 57 .

La mesure de ϵ_0 (1 MHz) est faite à 10^{-3} près, en valeur relative (cf chapitre V) . L'erreur est surtout comise dans l'évaluation de ϵ_∞ (obtenue par extrapolation) et dans la détermination de la fréquence critique f_c . En admettant les marges d'erreur convenables sur ces 2 paramètres nous obtenons par exemple une erreur sur la permittivité d'une solution 35% Chlorobenzène-benzène, comprise entre 0,5 et 1 % pour ϵ' (1% en 2 mm) et environ 4 % pour ϵ'' ; nous obtenons pour la solution la plus diluée, 1,5%, une erreur négligeable sur ϵ' et 1% environ sur ϵ'' .

Dans une mesure de permittivité à l'interferomètre, nous pensons commettre, en fonction de ces considérations, une erreur globale dont la limite supérieure est de 0,6 à 0,7 % sur ϵ' et 4 à 7 % sur ϵ'' lorsque $\text{tg } \delta$ reste inférieur à $8 \cdot 10^{-2}$ (les mesures en 4 mm restent les plus imprécises).

Remarques concernant les solutions étalons

La fréquence critique du domaine d'absorption, domaine d'absorption type Debye, varie suivant la concentration des solutions entre 20 GHz et 12 GHz environ; elle est bien encadrée par les mesures faites à 9,5 GHz et 35 GHz.

- Les pertes de la solution 80 % Chlorobenzène-benzène et du chlorobenzène pur, sont très importantes : en ϵ' comme ϵ'' les mesures à 9,5 GHz et 35 GHz sont affectées d'une marge d'erreur importante . Ces points expérimentaux (que nous avons controlé plusieurs fois) conduisent pour le chlorobenzène pur, à une fréquence critique de 12,9 GHz et c'est à partir de cette donnée que nous avons calculé les valeurs indiquées dans le tableau (IV,2) pour le chlorobenzène.

Nous donnons cette valeur avec réserve : la fréquence critique obtenue est loin d'être en accord avec les résultats trouvés par d'autres auteurs (35) (38)

- D'autres corps, l'aniline, la diphenylamine (38) le tribonofluoromethane (45) donnés dans la littérature pour avoir un domaine d'absorption type Debye dont l'amplitude est convenable, présenteraient peut être un avantage à être utilisés en solutions d'étalonnage (leurs fréquences critiques voisines de 30 GHz, seraient mieux adaptées).

IV, 5 CONCLUSION

Nous cherchions à réaliser aux fréquences élevées un montage qui puisse satisfaire à des exigences de simplicité et qui soit également très sensible. C'est dans cet esprit que l'interferomètre étudié a été mis au point. Il est de construction mécanique simple. D'autre part, l'amplitude des minima des franges d'interférence reste toujours faible ; ceci permet d'obtenir une grande sensibilité et de faire les pointés de position des franges d'une manière précise. La sensibilité obtenue pour les corps à très faibles pertes est intéressante.

Nous sommes obligés de faire un étalonnage, pour tenir compte des effets secondaires, effets de diffraction notamment; mais en prenant certaines précautions, les perturbations restent faibles, et il est possible de déterminer avec une précision acceptable la permittivité complexe d'un diélectrique liquide inconnu.

La méthode que nous proposons a également des inconvénients. Elle présente précisément l'inconvénient de nécessiter un réglage initial et un étalonnage soigné. Il faudrait reprendre les principaux montages fonctionnant actuellement en ondes millimétriques, les adapter pour étudier la permittivité des diélectriques liquides et comparer ensuite les résultats auxquels conduisent les différentes méthodes. L'emploi du guide surdimensionné notamment paraît particulièrement intéressant; le diélectrique est placé dans une cellule guide d'onde bande K, par exemple, où la propagation du 2 mm n'est pas guidée (38) Différents chercheurs travaillent sur ces questions, essentiellement pour l'étude du plasma, mais il doit également être possible d'obtenir ici des méthodes de mesure intéressantes de ϵ^*

A P P E N D I C E

ETUDE EXPERIMENTALE SYSTEMATIQUE DE QUELQUES PARAMETRES DE REGLAGE DE L'INTERFEROMETRE .

Nous étudions ici, d'une manière semi-quantitative, l'influence des 2 paramètres principaux (*) :

- 1) La position des cornets
- 2) l'ouverture du diaphragme

A, I Nature du réglage réalisé

- l'incidence est oblique et faible, par nécessité : le détecteur placé sous incidence normale, recevrait seulement une très faible partie du signal réfléchi par le plan métallique.

- Lorsque la cellule est vide, (ou contient un diélectrique sans pertes), l'amplitude du signal est nulle pour les minima correspondants aux hauteurs de cellule faibles et l'amplitude est maxima maximorum pour une position distante de $\lambda/4$.

La condition amplitude nulle est obtenue en procédant par essais successifs et nombreux; mais les cornets et la distance cellule-cornets utilisés ainsi que le diaphragme d'ouverture $D = 18 \text{ mm}$, ne peuvent plus être dissociés, lorsque ce réglage est obtenu. Le zéro correspond à un partage égal de l'énergie, la courbe (IV, I) le montre ($k_1 \neq k_2$). D'autre part, le couplage cornet-cornet est faible; dans le cas contraire, les minima pourraient être nuls, mais la condition " k_1 égal à k_2 " ne serait pas en même temps réalisée. (faux zéro)

- Le réglage est donc un compromis. On choisit le diaphragme assez grand pour que l'onde ne soit pas guidée à l'entrée de la cellule, et pour que l'onde traverse un échantillon important de diélectrique.

(*) On peut également envisager, pour le montage, d'autres dispositions que celle utilisée. On peut penser, par exemple, obtenir des performances voisines, en augmentant la distance cellule - cornets et en choisissant un diaphragme plus petit. Toutefois les paramètres disponibles sont tous dépendants; il est difficile de préciser l'influence de chacun d'entre eux.

Il faut également éviter de transformer la cellule de mesure en un système de cavité couplée par un iris à une ligne de mesure.

L'angle solide du faisceau incident sur la cellule doit être supérieur à l'aire d'ouverture du diaphragme. Il faut ainsi une distance cellule cornets convenable. Le gain des cornets doit être choisi en conséquence: il doit être faible; pourtant il faut placer la cellule suffisamment loin des cornets pour que l'onde incidente soit plane. (Pour $\lambda = 2$ mm cette distance est voisine de 70 mm)

A,2 Nature des perturbations produites

Il apparait :

- Une longueur d'onde mesurée dans la cellule supérieure à la longueur d'onde en propagation libre.
- Une variation de la longueur d'onde en fonction de la hauteur de cellule, importante pour h voisin de zéro, faible pour de grandes valeurs de h .
- Une variation de phase correspondante.
- Des "pertes à vide". Pour les hauteurs de cellule suffisamment grandes, cellule vide, l'amplitude des minima croit et l'amplitude des maxima décroît, lorsque h augmente. L'affaiblissement est moins prononcé lorsque la cellule contient un diélectrique sans pertes.

Ces effets peuvent en partie être tous expliqués par les phénomènes de diffraction.

1°) Les ondes n'ont pas une incidence normale

2°) Le facteur Q_λ varie avec h (\approx) d'où une variation de λ ; on conçoit également que la variation soit plus faible pour les grandes hauteurs de cellule (Q_λ devient pratiquement nul);

3°) On note la variation de phase correspondante, variation de phase accidentelle, en comparant la longueur d'onde mesurée, avec la position h de la cellule pour laquelle on relève le minimum d'ordre n ;

4°) Q_λ est également fonction de l'indice n : le diélectrique a pour effet de limiter l'ouverture angulaire du faisceau qui se propage dans la cellule. (Le faisceau tend à être parallèle et suivre une incidence normale).

(\approx) La variation de Q_λ donne l'importance des erreurs introduites par la diffraction.

L'atténuation due aux parois est moins importante. Nous considérons les pertes mesurées avec le solvant comme les pertes à vide de la cellule (Chapitre II).

A,3 Influence de l'ouverture du diaphragme (✱)

Les modifications que l'on peut observer, par rapport à une ouverture $D = 16$ mm, sont essentiellement une modification de l'allure de la courbe $S = f(h)$ et un changement dans l'amplitude de S_{∞}

Les courbes de la figure (IV,2) montrent ces deux aspects, en abscisse est portée la hauteur de cellule, en ordonnée le signal reçu; le diélectrique est une solution 35% Chlorobenzène - benzène ($f = 70,2$ GHz)

- L'amplitude de S_{∞} dépend directement de l'amplitude des ondes réfléchies par le diaphragme métallique, et diminue si D augmente, elle est très faible pour $D = 30$ mm (on le constate sur la figure IV,2) et le minimum est obtenu pour une hauteur de cellule plus importante.

- Pour $D = 25$ mm et surtout pour $D = 30$ mm, (le signal de référence, réfléchi par le diaphragme est très faible) le récepteur est seulement sensible au signal $\Gamma(h) E_2$, en première approximation. On peut ainsi rapprocher les courbes obtenues pour $D = 25$ mm et $D = 30$ mm du tracé de la figure I3 Annexe III. En réalité, le problème est plus complexe car il faut composer algébriquement les ondes réfléchies par les 2 faces de la feuille de téflon (fenêtre)

A,3,I Influence de la valeur de D sur les mesures de longueurs d'onde et de phase

On constate sur les courbes jointes (fig. IV,2)

- Une modification de la phase à l'entrée de la cellule lorsque D varie (la position des franges est différente).

- Une faible variation de la longueur d'onde, pour chaque diaphragme.

(✱) Naturellement la nature du réglage n'a pas été modifiée par ailleurs.

Nous avons mesuré les longueurs d'onde dans la cellule pour l'air l'hexane et le sulfure de carbone, choisis pour leurs indices différents. Les tableaux (IV,3,1) et (IV,3,2) rassemblent les résultats obtenus en 4 et 2 mm pour différentes ouvertures de diaphragme et pour des hauteurs de cellules différentes. Il est intéressant de faire les remarques suivantes :

- En 4 mm, la longueur d'onde dans la cellule est modifiée; mais il est difficile de trouver un sens de variation effectif de λ avec D et d'interpréter ce que l'on observe.

- En 2 mm. Ce phénomène est beaucoup moins marqué. Nous représentons, courbe (IV,II) l'écart de phase à l'entrée de la cellule vide. "variation de phase accidentelle" en référence aux mesures obtenues avec D = 18 mm (on relève plus précisément le déplacement du minimum d'ordre I, h_I .) Les mesures faites dans cette région sont mauvaises, comme on peut le remarquer : sur une distance de 3 - 4 mm environ, pour les premiers minima, la longueur d'onde ne reste pas constante, les variations de longueur d'onde restent par contre très faibles pour de grandes hauteurs de cellule. ($\Delta \phi \neq 0$) (⊛)

Remarques :

Il est vraisemblable que les perturbations observées à l'entrée de la cellule sont dues à la diffraction des ondes par les bords du diaphragme (2). Ceux-ci se comporteraient comme des sources rayonnantes ; la phase à l'entrée de la cellule changerait avec D du fait de la répartition modifiée du spectre des ondes diffractées.

Nous signalons que les cornets réfléchissent une fraction de l'énergie distribuée par l'interferomètre. Cet effet de réflexions multiples (cornets cellule) dépend de la hauteur de cellule et introduit une diffraction supplémentaire. Il faudrait ajouter à la correction de diffraction propre à l'interférence principale, un terme de correction supplémentaire tenant compte de cette perturbation.

- o o o -

(⊛) On a ramené tous les écarts de phase à une variation sur un quart de longueur d'onde (Un minimum est remplacé par un maximum pour $\Delta \phi = \pi$)

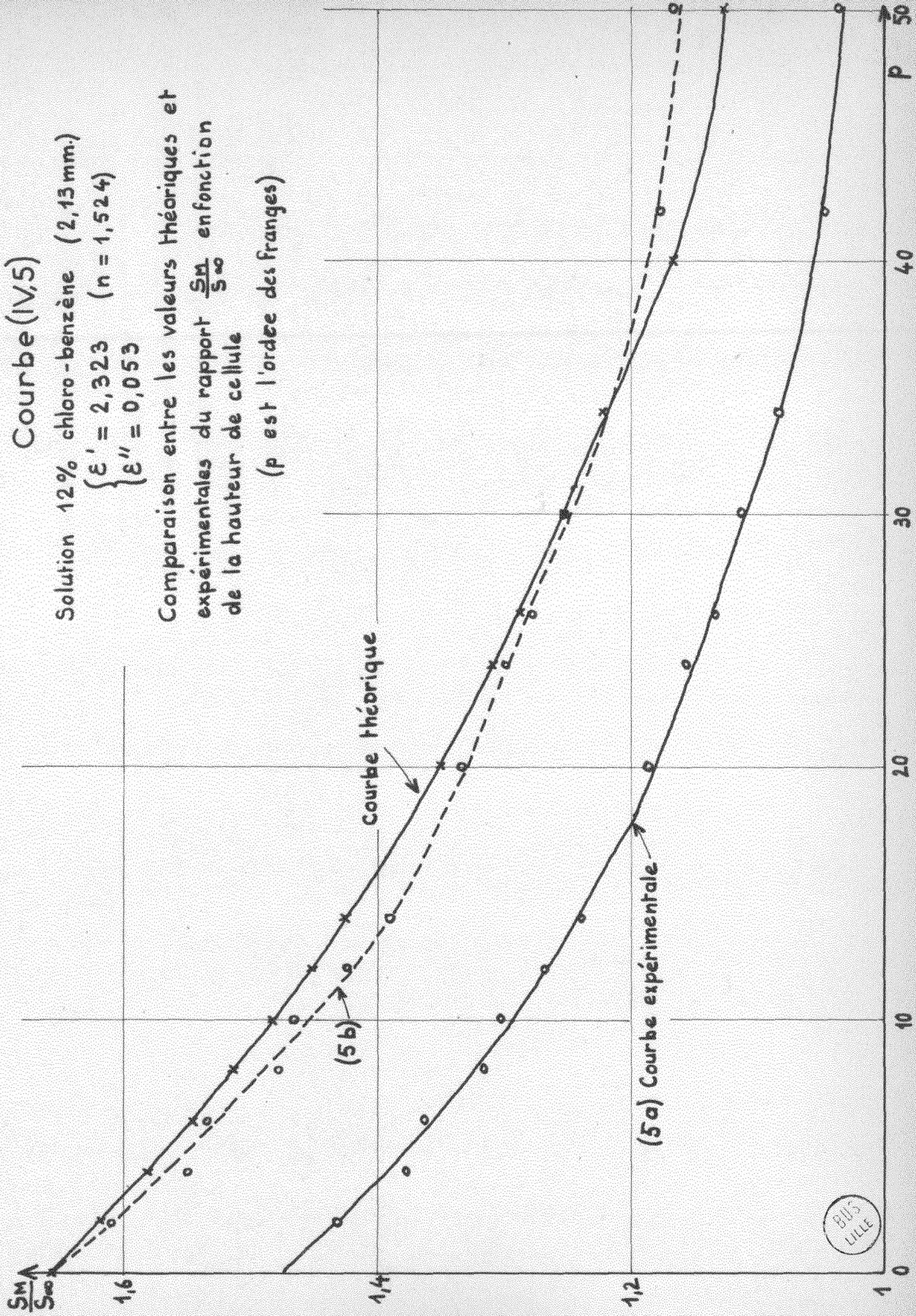
Courbe (IV,5)

Solution 12% chloro-benzène (2,13 mm.)

$$\begin{cases} \epsilon' = 2,323 \\ \epsilon'' = 0,053 \end{cases} \quad (n = 1,524)$$

Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales du rapport $\frac{S_M}{S_0}$ en fonction de la hauteur de cellule

(p est l'ordre des franges)

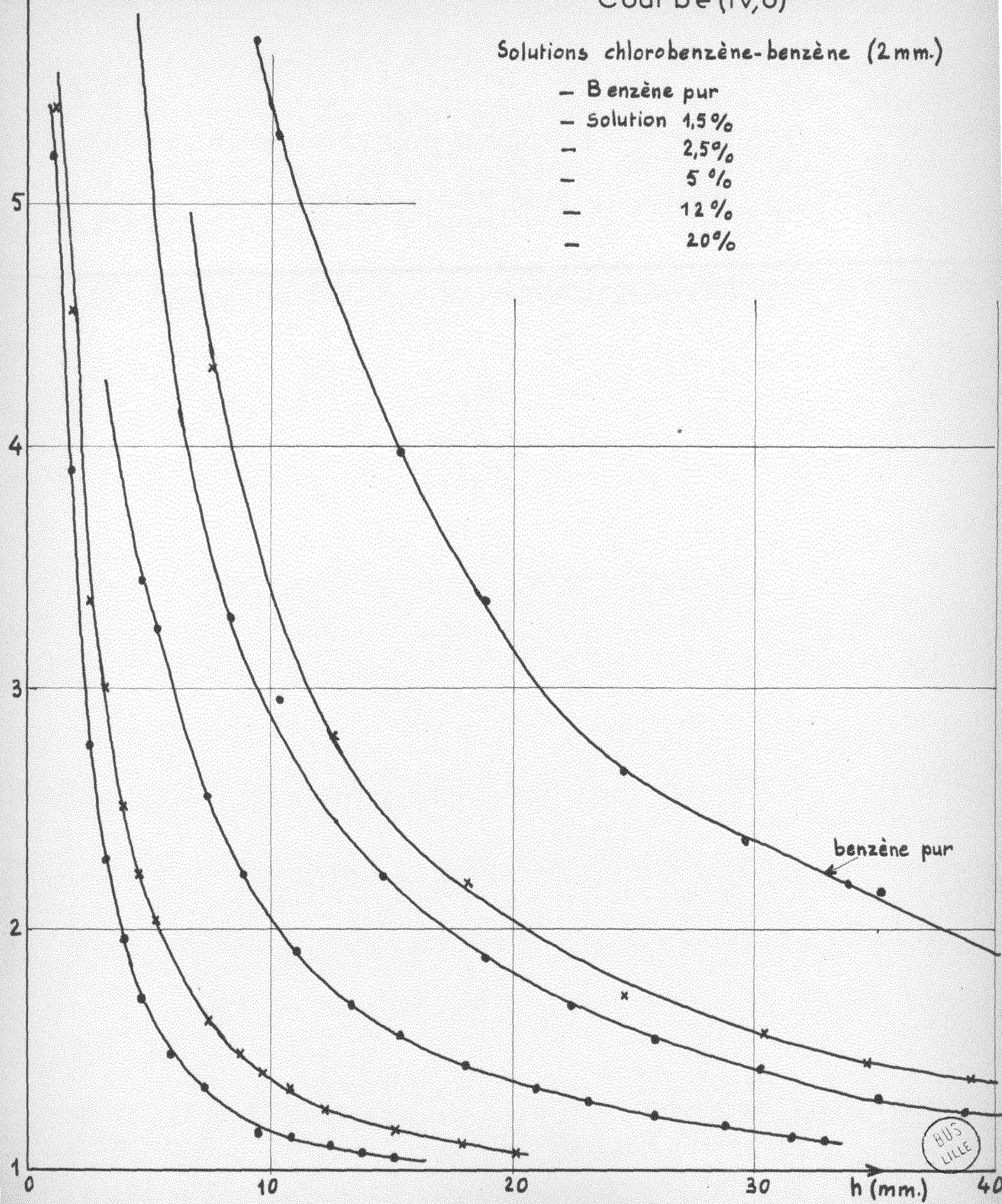


A.T.O.S. (S')

Courbe (IV,6)

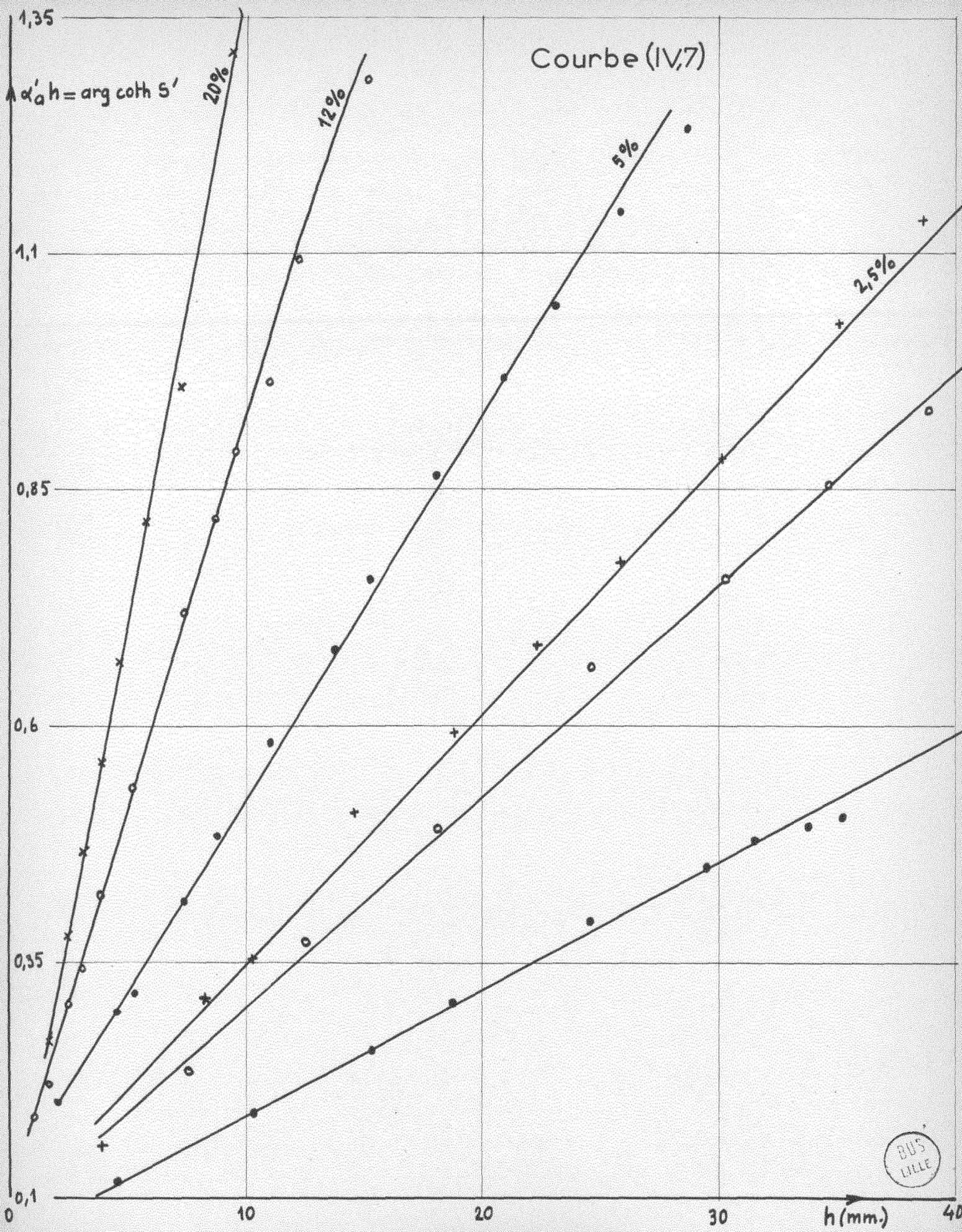
Solutions chlorobenzène-benzène (2 mm.)

- Benzène pur
- Solution 1,5%
- 2,5%
- 5%
- 12%
- 20%



benzène pur

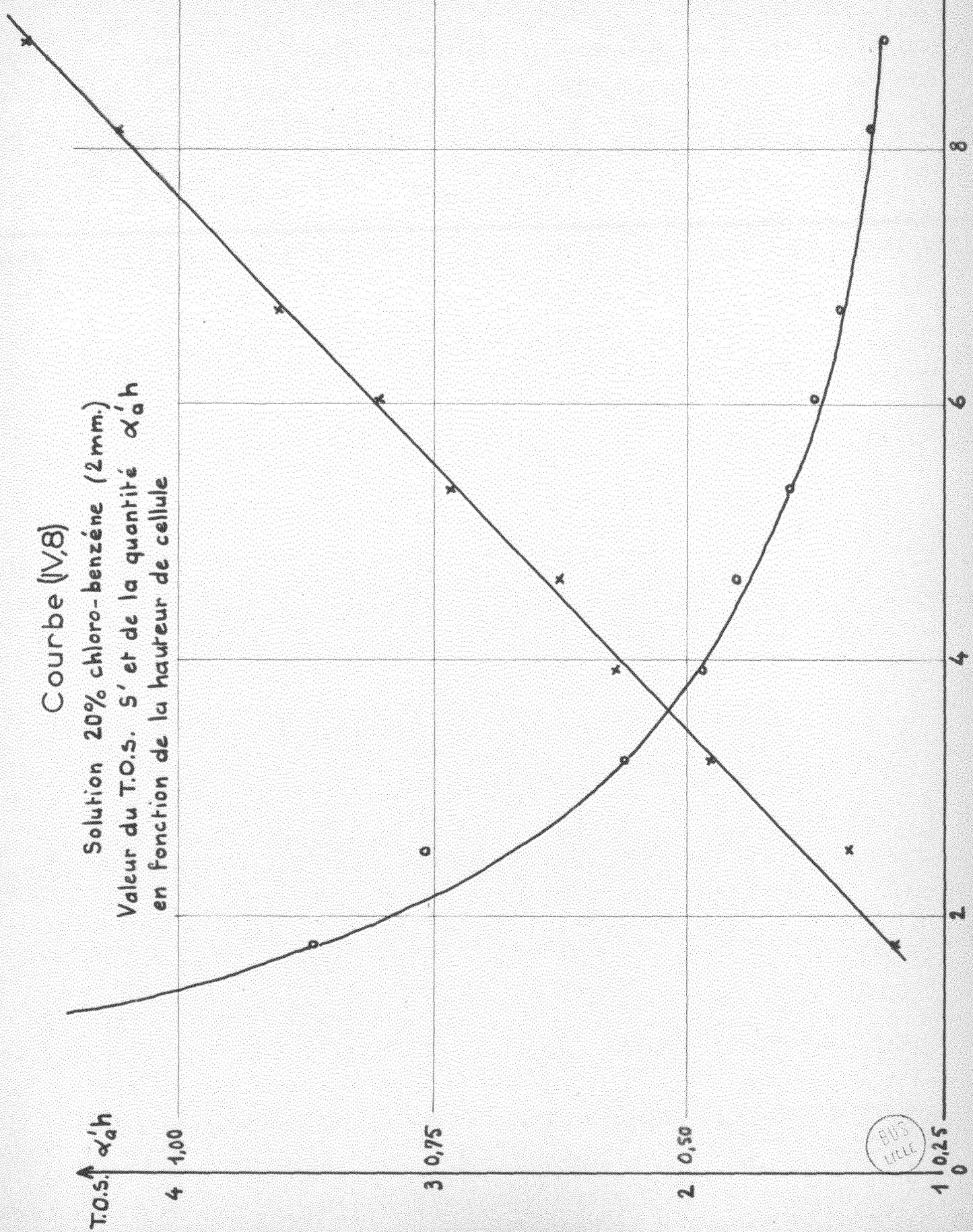




h (mm.)	20%	12%	5%	2,5%	1%
0	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
5	0,65	0,45	0,35	0,25	0,18
10	1,15	0,85	0,65	0,45	0,25
15	-	1,15	0,85	0,65	0,35
20	-	-	1,15	0,85	0,45
25	-	-	-	1,15	0,55
30	-	-	-	-	0,65
35	-	-	-	-	0,75
40	-	-	-	-	0,85

Courbe (V,8)

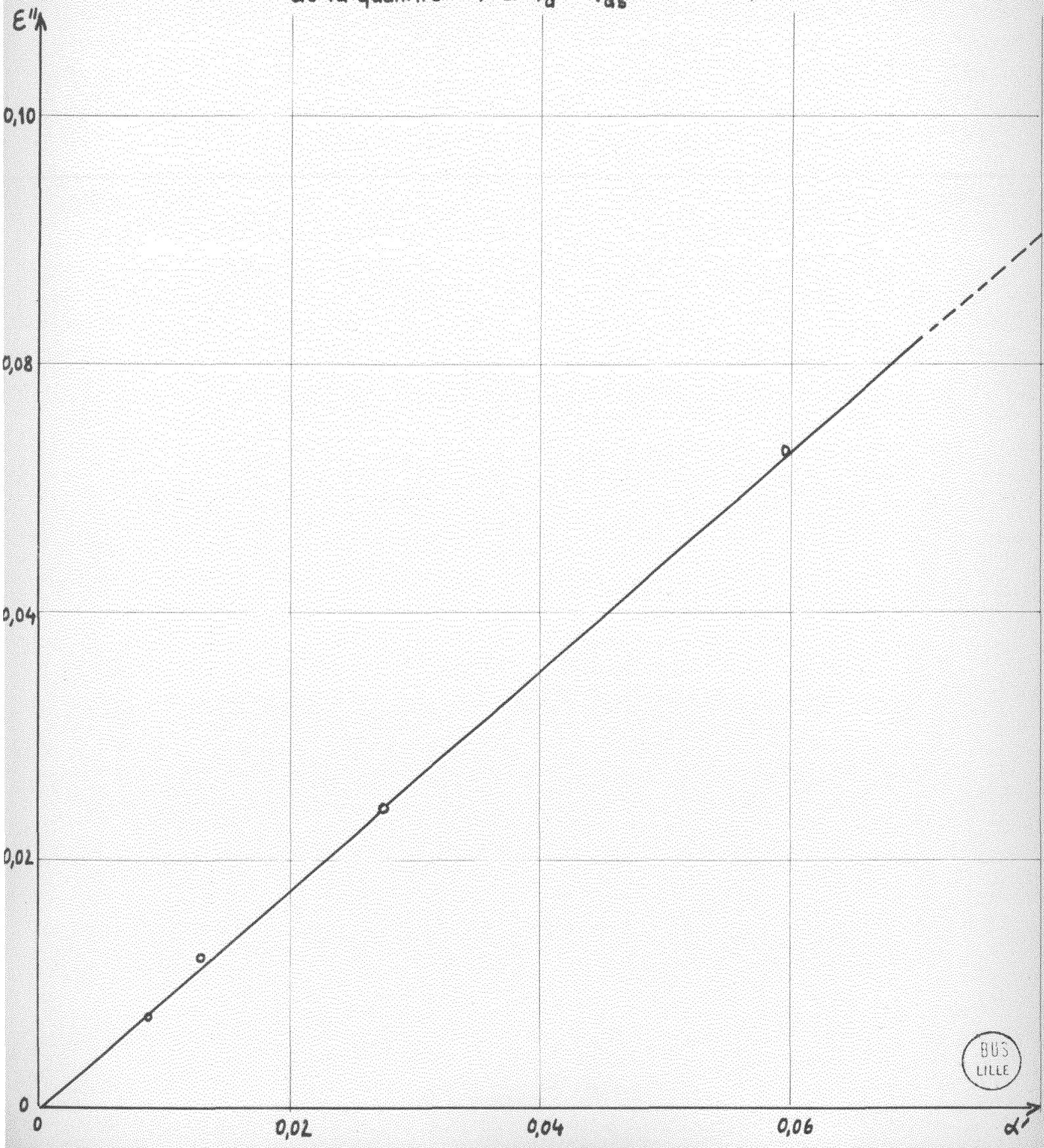
Solution 20% chloro-benzène (2mm.)
Valeur du T.O.S. S' et de la quantité $\alpha'_d h$
en fonction de la hauteur de cellule



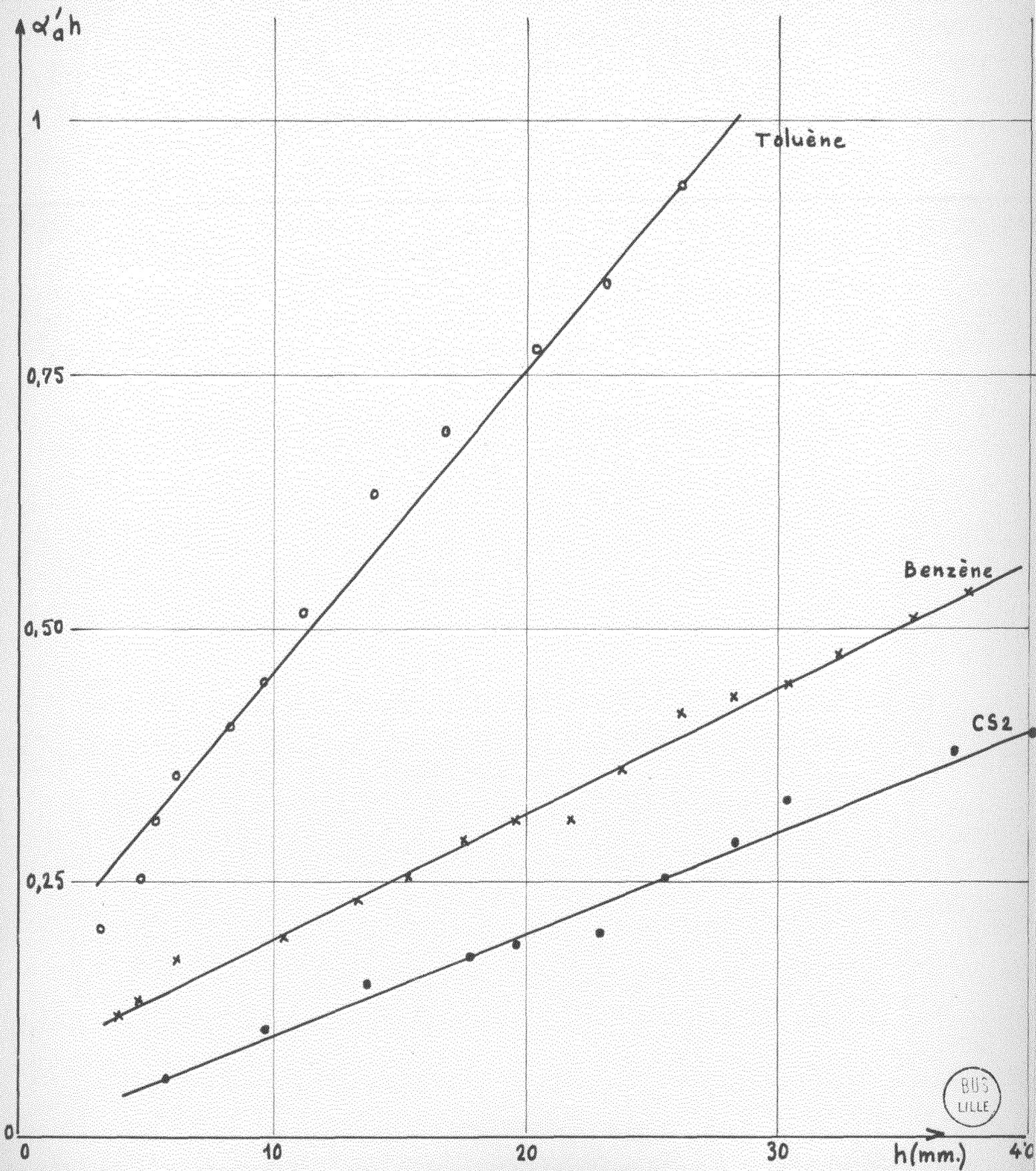
BUS
MILLE

Courbe (IV,9)

Mesure des pertes E'' en fonction
de la quantité $\alpha' = \alpha'_a - \alpha'_{as}$ (en 2mm)

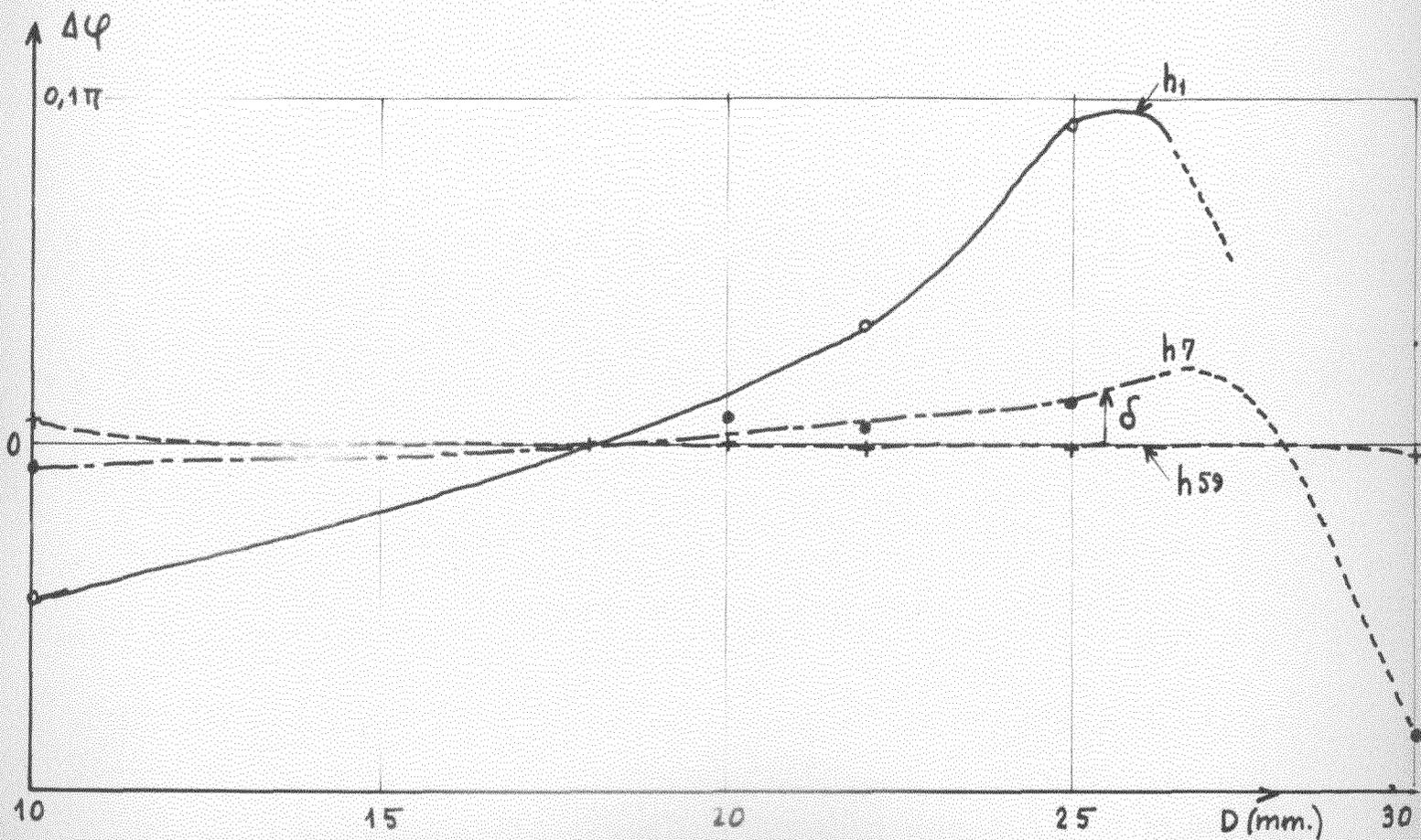


Courbe (IV,10)



Courbe (IV,11)

Air (2 mm.) — En fonction de l'ouverture D du diaphragme, variation de la phase à l'entrée de la cellule [h_1], et modification de la longueur d'onde.



POLARISATION ET TEMPS DE RELAXATION DIELECTRIQUE DU CHLOROBENZENE EN SOLUTION DANS DIFFERENTS SOLVANTS .

Nous présentons dans ce chapitre les résultats des mesures sur :

1) Le chlorobenzène pur : mesure de ϵ_0 , permittivité statique, en fonction de la température (5° C - 70° C)

2) le chlorobenzène en solution dans le benzène. Etude faite à température constante. T = 25° C , en fonction de la fraction molaire.

- Détermination de ϵ_0

- Mesure de ϵ en fonction de la fréquence :

Détermination de la fréquence critique f_c

" de ϵ_∞ "permittivité aux fréquences très élevées".

3) Le chlorobenzène en dilution constante, fraction molaire $x = 0,2$ dans l'hexane, le tétrachlorure de Carbone, le benzène, l'Hexadécane et la Paraffine.

Détermination de ϵ_0 , ϵ_∞ et f_c (T = 25° C).

4) Des solutions de chlorobenzène dans la Paraffine, $x = 0,2$. Etude faite en fonction de la température. Détermination de ϵ_0 , ϵ_∞ et f_c ; mesure du paramètre de distribution de Cole - α -; et mesure de viscosité des memes solutions.

Le chlorobenzène a fait par ailleurs l'objet de nombreux travaux (II) (42); nous pourrons donc comparer une partie de nos résultats avec ceux donnés dans la littérature.

Nous rappelons dans la section (V,I) quelques notions de base relatives au comportement d'un matériau diélectrique en présence d'un champ électrique; dans la section V,2 et V,3 nous présentons les résultats de nos mesures et une interprétation possible de ces résultats.

V,I RAPPEL DE QUELQUES NOTIONS RELATIVES A LA POLARISATION ET A LA RELAXATION DIELECTRIQUE

V,I,I Polarisation diélectrique en champ constant

Une molécule polaire possède un moment électrique permanent μ .

Sous l'influence d'un champ externe, l'unité de volume d'un matériau diélectrique, composé de molécules polaires, acquiert une polarisation $\vec{P} = \frac{\epsilon' - 1}{4\pi} \epsilon_0 \vec{E}$ reliée au moment dipolaire permanent par l'expression de Langevin-Debye :

$$\vec{P} = \frac{\epsilon_0 (\epsilon' - 1)}{4\pi} \vec{E} = N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \vec{E}' \quad (5,1)$$

expression relative à des grandeurs macroscopiques et établie en admettant que la constante diélectrique soit indépendante de la force du champ (amplitude de champ faible). N est le nombre de molécules par cm³ ; α , la polarisabilité d'une molécule, est une constante. E' est le champ local agissant effectivement sur la molécule; P, polarisation du diélectrique, est la valeur moyenne du moment dipolaire par cm³ de solution.

Le terme $N \alpha E'$ représente la polarisation induite du matériau le 2ème terme (eq. 5,1) existant seulement pour les molécules polaires est dû à l'orientation des dipôles permanents dans la direction du champ: $\mu^2 E' / 3kT$ est la valeur moyenne du moment mesurable, celui orienté suivant la direction du champ.

Cette question est souvent traitée; nous renvoyons par exemple aux références (7), (27) et (43).

V,I,I,I, Polarisation molaire, champ local.

La polarisation molaire, que l'on notera P, est définie comme la polarisabilité du milieu rapportée à une molécule, gramme:

$$P = \frac{1}{3} (\epsilon' - 1) V E / E' = \frac{4\pi}{3} N_0 \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (5,2)$$

(où N_0 est le nombre d'Avogadro et $V = M/d$ le volume molaire de la substance) (x)

(x) Plus exactement, c'est la quantité $4\pi / 3\epsilon_0 N_0 \Sigma \alpha$ que l'on prend comme polarisation molaire; $N_0 \Sigma \alpha$ est encore appelée "susceptibilité molaire".

Il est difficile de déterminer le champ local, macroscopique, E' , d'une manière exacte. Il dépend du modèle moléculaire choisi, celui de Lorentz ou celui utilisé dans les travaux d'Onsager et de Kirkwood (32) (25).

Si on utilise la valeur de champ local donnée par Lorentz ($E' = E + \frac{4\pi P}{3}$) l'équation (5,2) conduit à l'équation de Debye.

$$P = \frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} V = \frac{4\pi N_0}{3} (\alpha + \mu^2 / 3kT) \quad (5,3)$$

En conséquence, la polarisation molaire d'orientation est :

$$P_{or} = \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right) V = \frac{4\pi}{3} N_0 (\alpha + \mu^2 / 3kT) \quad (5,4)$$

ϵ_0 étant la permittivité statique (champ de fréquence nulle ou faible) et ϵ_∞ la permittivité "infinie" mesurée lorsque la polarisation d'orientation n'intervient plus (champ de fréquence très élevée).

Remarque . Il est bien connu que l'équation (5,4) implique une restriction considérable sur le type de molécules auquel s'applique la théorie de Debye. On assimile la molécule polaire à une molécule sphérique (champ de Lorentz); on suppose également que les interactions à courte distance restent faibles. (Il s'agit essentiellement des interactions entre dipôles, dipôles induits ou dipôles permanents) (*).

V,I,2 Polarisation "dynamique" ; relaxation diélectrique

V,I,2,I Polarisation molaire "dynamique"

Le phénomène de relaxation diélectrique est lié à la façon dont est atteint l'équilibre statistique de l'ensemble des dipôles.

(*) Toutes les formules indiquées sont en effet données dans le cadre d'une théorie phénoménologique de la polarisation diélectrique. Quelques auteurs, Mazur notamment, ont cherché à formuler une théorie plus élaborée, étudiant la distribution des charges moléculaires, la contribution éventuelle d'un tenseur moment quadripolaire A priori, également, E' déterminé par l'interaction entre les différentes molécules, peut-être anisotrope: Il faudrait faire intervenir un tenseur de polarisabilité (29)

Le problème se pose lors de l'établissement d'un champ électrique statique, lorsqu'on supprime soudainement ce champ ou lorsqu'on applique un champ périodique de direction fixe.

On suppose que les dipôles sont répartis suivant une distribution quelconque, en l'absence de champ électrique, de façon que le moment électrique moyen du matériau soit nul (x)

Dès l'application du champ, le moment μ prend une composante dans la direction du champ et on définit habituellement le temps de relaxation - macroscopique - τ_μ comme le temps nécessaire pour que la polarisation molaire - d'orientation - diminue dans le rapport $1/e$ lorsque, par exemple, on supprime soudainement le champ statique appliqué; on admet que :

$$\frac{d P_{or}}{d t} = \frac{I}{\tau_\mu} \left(P_{or}(0) - P_{or} \right) ; P_{or} = P_{or}(0) \left(1 - e^{-t/\tau_\mu} \right) \quad (5,5)$$

$P_{or}(\omega)$ est la polarisation d'orientation pour $\omega = 0$

Dans un champ alternatif $E = E_0 e^{j\omega t}$, on suppose également que le processus s'effectue suivant une loi de décroissance exponentielle. Il est possible de montrer - (3) (23) - que la polarisation molaire devient une quantité complexe de la forme :

$$P_{or}(\omega) = P' - jP'' = \frac{P_{or}(0) e^{j\omega t}}{1 + j\omega\tau_\mu} \quad (5,6)$$

ϵ est maintenant de la forme $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ (ϵ'' ω relié à la perte d'énergie dans le diélectrique) (5,4) et (5,6) conduisent aux équations classiques de Debye.

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau_M^2} \quad \epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau_M^2} \omega \tau_M \quad (5,7)$$

τ_M est le temps de relaxation directement mesurable à partir de la fréquence pour laquelle ϵ'' est maximum ($\tau_M = 1/2\pi f_c$, f_c fréquence critique).

* Voir par exemple, Kittel, Element Statistical Physics p. 21-23 (1958)

Remarque : Glarum et d'autres auteurs (17) (3) ont récemment discuté de la relation entre τ_M et τ_μ le temps de relaxation moléculaire. Le rapport τ_M/τ_μ dépend de l'expression du champ interne; avec le champ de Lorentz, on obtient :

$$\tau_M = \frac{\epsilon_0 + 2}{\epsilon_\infty + 2} \tau_\mu = \left(1 + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_\infty + 2}\right) \tau_\mu \quad (5,8)$$

V,1,2,2 Nature de la relaxation diélectrique .

La molécule polaire se déplacerait, selon Debye, comme une sphère mobile dans un liquide visqueux, et la valeur de τ_μ serait :

$$\tau_\mu = \frac{4 \pi a^3}{3 kT} \quad (5,9)$$

a = rayon de la molécule

η = viscosité mesurée du milieu.

Il est également envisagé d'autres interprétations (nous ne ferons que les rappeler): elles associent l'importance du temps de relaxation τ_μ à la présence de barrières de potentiel, de hauteur ΔH , séparant les différentes positions d'équilibre des dipôles, ou à la modification de l'arrangement des molécules environnant le dipole (18) (14) . On conçoit dans cet esprit qu'il puisse exister éventuellement une distribution des temps de relaxation (28) (distribution des énergies d'activation, par exemple). Le temps de relaxation est exprimé par une relation analogue à celle introduite par Eyring (13) :

$$\tau_\mu = k' e^{-\frac{\Delta S}{k}} e^{-\frac{\Delta H}{kT}} \quad (5,10)$$

τ_μ dépend de 3 facteurs : un facteur d'énergie ΔH , un facteur k' relié au nombre de collisions d'un dipole avec son entourage, un facteur d'entropie décrivant la perturbation de la structure du milieu pendant l'orientation. ΔH est l'énergie d'activation pour la relaxation de la molécule polaire dans le milieu considéré.

V,2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Appareillage utilisé

- Oscillateur 1 MHz (27) pour les mesures de permittivité statique (ϵ_0).

La précision relative donnée par cet appareil est comprise entre 10^{-4} et 10^{-5} .

- Aux T.H.F 9 500 MHz et 35 000 MHz : ligne de mesure de T.O.S. et pont comparateur d'impédance (Chapitre II) : Entre 500 MHz et 5 000 MHz ; lignes de mesure coaxiale Général Radio.

- Viscosimètre Prolabo NF. On mesure le temps d'écoulement du liquide étudié dans un tube capillaire étalon. La précision relative, pour les viscosités supérieures à 1 centipoise, est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$.

- Densimètre. Cet appareil est décrit dans la référence (7) La densité du benzène sert de référence $d_{25^{\circ}} = 0,87334$. La précision obtenue est de quelques 10^{-5} .

Produits utilisés.

Le chlorobenzène et les différents solvants utilisés sont des produits Prolabo R.P.

V,2,1 Résultats obtenus pour la polarisation statique

a) Chlorobenzène pur.

Nous donnons dans le tableau suivant les valeurs de ϵ_0 et du volume V pour diverse températures.

Tableau V,1

T° C	5	15	20	25	30	40	50	70
ϵ_0	6,009	5,802	5,710	5,621	5,536	5,375	5,217	4,929
Vcm ³	100,20	101,205	101,790	102,187	102,69	103,704	104,62	106,52

à 25°, la polarisation obtenue est $P = 35,0 \text{ cm}^3$ (cf. tableau V,2)

On constate que ϵ_0 décroît de façon sensiblement linéaire lorsque la température croît de 5°C à 70°C (⊘)

b) Influence de la dilution

Les mesures faites sur les solutions de chlorobenzène • benzène en fonction de la fraction molaire x du soluté sont données dans le tableau (V,2) - ϵ_∞ a été obtenu par extrapolation du spectre $\epsilon'' = f(\epsilon')$ en fonction de la fréquence mesuré indépendamment (⊗)(section V,2,3) P_2 la polarisation molaire du chlorobenzène est calculée à partir de la formule de Frohlich (la polarisation d'orientation du solvant est supposée nulle)

$$P_2 = \frac{V_{I2}}{x} \frac{(\epsilon_{0I2} - \epsilon_{\infty I2}) (2 + \frac{\epsilon_{\infty I2}}{\epsilon_{0I2}})}{(2 + \epsilon_{\infty I2})^2} \quad (5,11)$$

où les indices I et 2 sont relatifs à la solution, tandis que g est obtenu à partir de l'équation

$$P_2 = \frac{4\pi N_0}{3} \frac{g\mu^2}{3kT} \quad (5,12)$$

dans laquelle on a pris $\mu = 1,58 \text{ D}$ (⊗⊗)

Tableau (V,2)

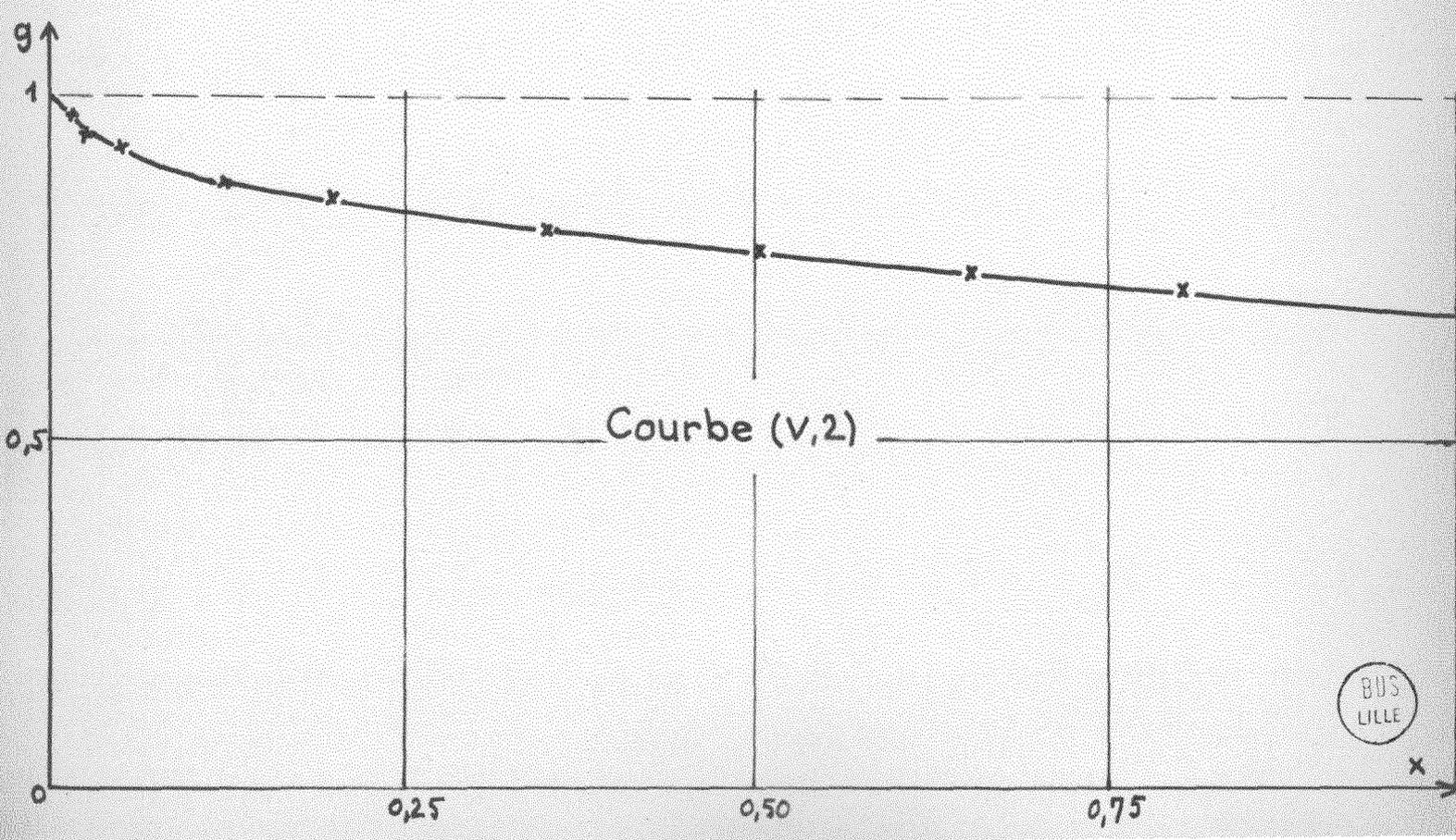
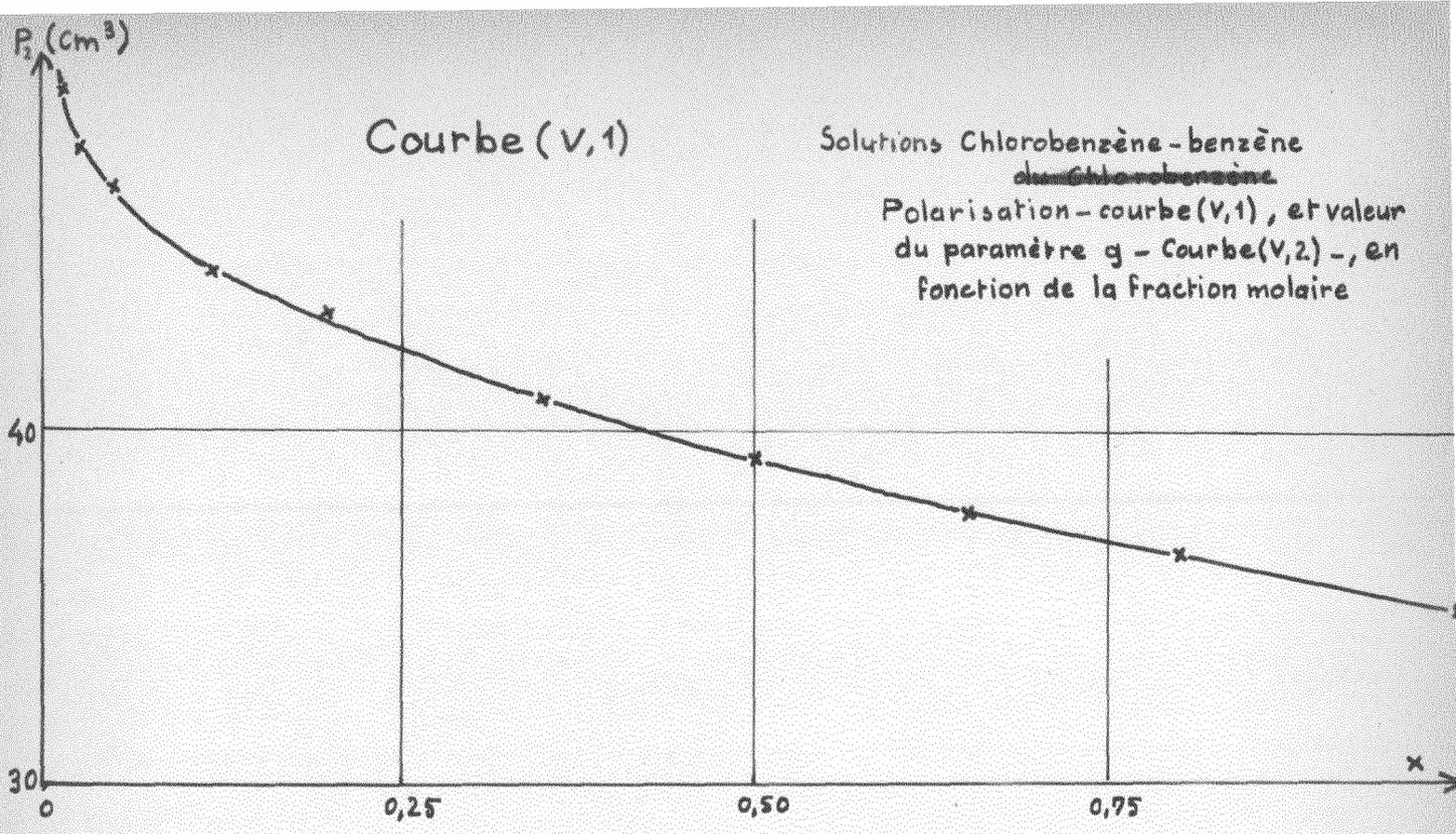
x	0,015	0,025	0,050	0,12	0,35	0,50	0,65	0,80	1
ϵ_n	2,3387	2,3762	2,4744	2,7394	3,575	4,082	4,567	5,030	5,621
ϵ_∞	2,2817	2,2841	2,2926	2,3164	2,393	2,448	2,503	2,56 (⊗)	2,64 (⊗)
V_{cm^3}	80,612	80,838	81,389	82,879	87,949	91,219	94,509	97,792	102,187
P_{2cm^3}	49,7	48,0	47,0	44,6	40,9	39,2	37,7	36,5	35,0
g	0,974	0,941	0,92	0,87	0,80	0,77	0,74	0,71	0,68

(⊗) Ces valeurs sont peu précises

(⊘) La conductivité en continu présentée par le chlorobenzène est $6 \cdot 10^{-10} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. On peut le supposer négligeable à 1 MHz .

(⊗⊗) La précision relative sur ϵ_∞ est voisine de 10^{-3} ; elle peut être plus élevée si $\Delta \epsilon_\infty = \epsilon_\infty - \epsilon_{\text{solvant}}$, est faible; elle est beaucoup plus faible pour les valeurs élevées de $\Delta \epsilon_\infty$.

(⊗⊗⊗) Cf. par exemple le "Digest of the litterature on Dielectrics" des dernières années.



L'expression (5,II) est mieux adaptée que l'équation de Debye-
 éq. (5,4), pour l'étude des corps polaires; g est un paramètre de corrélation
 introduit pour tenir compte des propriétés du milieu environnant. Dans la théo-
 rie de Debye, g est égal à 1. On constate ici que g diminue de 1 à 0,68 (pro-
 duit pur) : P_2 décroît de 50 à 35 cm^3 (courbes (V,1) et (V,2) (*))

c) Remarques sur les variations de P_2 en fonction de la dilution

Ces variations de P_2 ont également été observées par Smyth (39)
 On considère, en général, que la molécule de chlorobenzène satisfait à l'expres-
 sion du champ interne de Lorentz (théorie de Debye) tout au moins pour les fré-
 quences suffisamment faibles; on peut alors envisager plusieurs interprétations
 pour expliquer la décroissance de P_2 et de g .

1°) Il peut y avoir une interaction soluté-solvant. De non-
 breux auteurs (30) ont étudié "l'effet du solvant" pour expliquer la diminution
 apparente du moment permanent μ : μ mesuré pour le chlorobenzène à l'état va-
 peur est 1,72 D ; mesuré dans le benzène la valeur la plus couramment admise
 est 1,58 D . Les solvants inertes seraient les solvants qui, avec le même solu-
 té et la même dilution molaire, ne modifieraient pas la polarisation P_2
 (le solvant joue alors le rôle de matrice inerte). Nous avons mesuré la polari-
 sation du chlorobenzène à même dilution, $x = 0,2$ dans des solvants de nature
 différente (tableau (V,3))

Tableau (V,3)

Solvant	Hexane	hexadecane	Paraffine	CCl_4	Benzène
$P_2 \text{ cm}^3$	55,3	48,0	46,1	44,4	43,4
g	1,08	0,94	0,90	0,87	0,85

(* g est calculé en prenant $\mu = 1,58 \text{ D}$

(* Il serait intéressant de considérer également des fractions molaires inférieures
 à 0,015 pour mettre en évidence le point d'inflexion de la courbe $g = f(x)$

On observe que P_2 passe de $55,3 \text{ cm}^3$ pour l'hexane à $43,4 \text{ cm}^3$ pour le benzène diminuant d'une façon sensiblement régulière lorsque la permittivité du solvant augmente (courbe V,6) ; on aurait ainsi un effet du solvant très sensible. Hobbs (22) a étudié l'influence du solvant en relation avec le champ de réaction R d'Onsager (x). L'équation qu'il utilise pour la polarisation en dilution infinie $P_2 = \frac{4\pi N_0}{3} \frac{\mu^2}{3kT + C\mu R}$ indiquerait l'influence du terme R (ϵ) et expliquerait la diminution de P_2 ; R agissant sur la polarisabilité de la molécule induirait dans le solvant des moments (moments dipolaires induits) dont l'effet résultant pour l'hexane par exemple, permettrait de se rapprocher de la valeur de μ en phase vapeur (1,72 D) et de la valeur correspondante de P_2 à $25^\circ - 60,5 \text{ cm}^3$ (xxx). C'est une constante indépendante du solvant et caractéristique de la molécule polaire -chlorobenzène - Hobbs retrouve par ce calcul des valeurs de P_2 sensiblement les mêmes que les valeurs mesurées dans les différents solvants (en dilution infinie).

On peut envisager d'autres effets de solvant. On peut penser à un effet stérique lié à l'encombrement du à la viscosité microscopique du milieu ; mais en polarisation statique, il ne semble pas que cet effet puisse jouer beaucoup ; de plus, entre la Paraffine $\eta = 29 \text{ cps}$, et le benzène, $\eta = 0,60 \text{ cps}$, la polarisation varie seulement de quelques cm^3 .

2°) Autre possibilité : On pourrait admettre l'existence au sein du liquide de forces à courtes distances ; ces forces existant entre les molécules polaires du chlorobenzène modifieraient également la polarisabilité du dipole moléculaire en gênant l'orientation de son moment dans la direction du champ ; elles créent un moment induit supplémentaire - Kirkwood pose :

$$\bar{\mu} = g\mu^2 \quad (5,13)$$

$\bar{\mu}$ étant la somme de μ et du moment induit créé. Il est possible que g diminue si l'orientation des moments induits se fait de préférence suivant des directions anti-parallèles sous l'effet de ces forces.

(x) R est le champ exercé sur le dipole, produit par le déplacement du milieu environnant le dipole moléculaire. Onsager montre que R est donné, pour un dipole rigide, par l'expression $R = \frac{4\pi N}{3} \left(\frac{2\epsilon' - 2}{2\epsilon' + 1} \right)$. (N est le nombre de molécules par cm^3) R est nul dans un milieu gazeux.

(xxx) Si on considérait, pour l'hexane, que g est égal à 1, on trouverait que μ est voisin de 1,65 D

Pour mieux préciser cette question, il faudrait que g soit déterminé indépendamment par des études de diffraction aux rayons x . (Pour déterminer la nature de l'environnement de la molécule). (x) On peut penser que les interactions entre molécules polaires restent faibles lorsque la fraction molaire des solutions de chlorobenzène est inférieure ou voisine de $x = 0,2$

3°) L'expression du champ local utilisé par Frohlich serait inexacte lorsque la concentration en chlorobenzène augmente.

On peut faire apparaître, eq.(5,2), le rapport E/E' :

$$\frac{E}{E'} = \frac{3 P_2 x}{V_{I2} (\epsilon_{0I2} - 1)} + 3 \frac{\epsilon_{\infty I2} - 1}{\epsilon_{\infty I2} + 2} \frac{1}{\epsilon_{0I2} - 1} \quad (5,14)$$

Nous supposons pour cela qu'aux fréquences très élevées, c'est l'expression du champ local de Lorentz la mieux adaptée (44) (15). E'' dans l'équation (5,14) est le champ local existant lorsqu'on mesure la permittivité ϵ_{0I2} . Nous comparons en fonction de la fraction molaire de la solution, les 3 valeurs suivantes, Courbe V,3 :

- $\frac{E}{E'}$ déterminé expérimentalement par l'équation (5,14). (P_2 est calculé par l'équation (5,12) en supposant $g = 1$ et $\mu = 1,58 D$)

$$- \frac{E}{E'} = \frac{\epsilon_{0I2} + 2}{3} \quad (\text{Clausius-Mosotti Lorentz})$$

$$- \frac{E}{E'} = \frac{3 \epsilon_{0I2}}{2 \epsilon_{0I2} + 1} \quad (\text{Onsager})$$

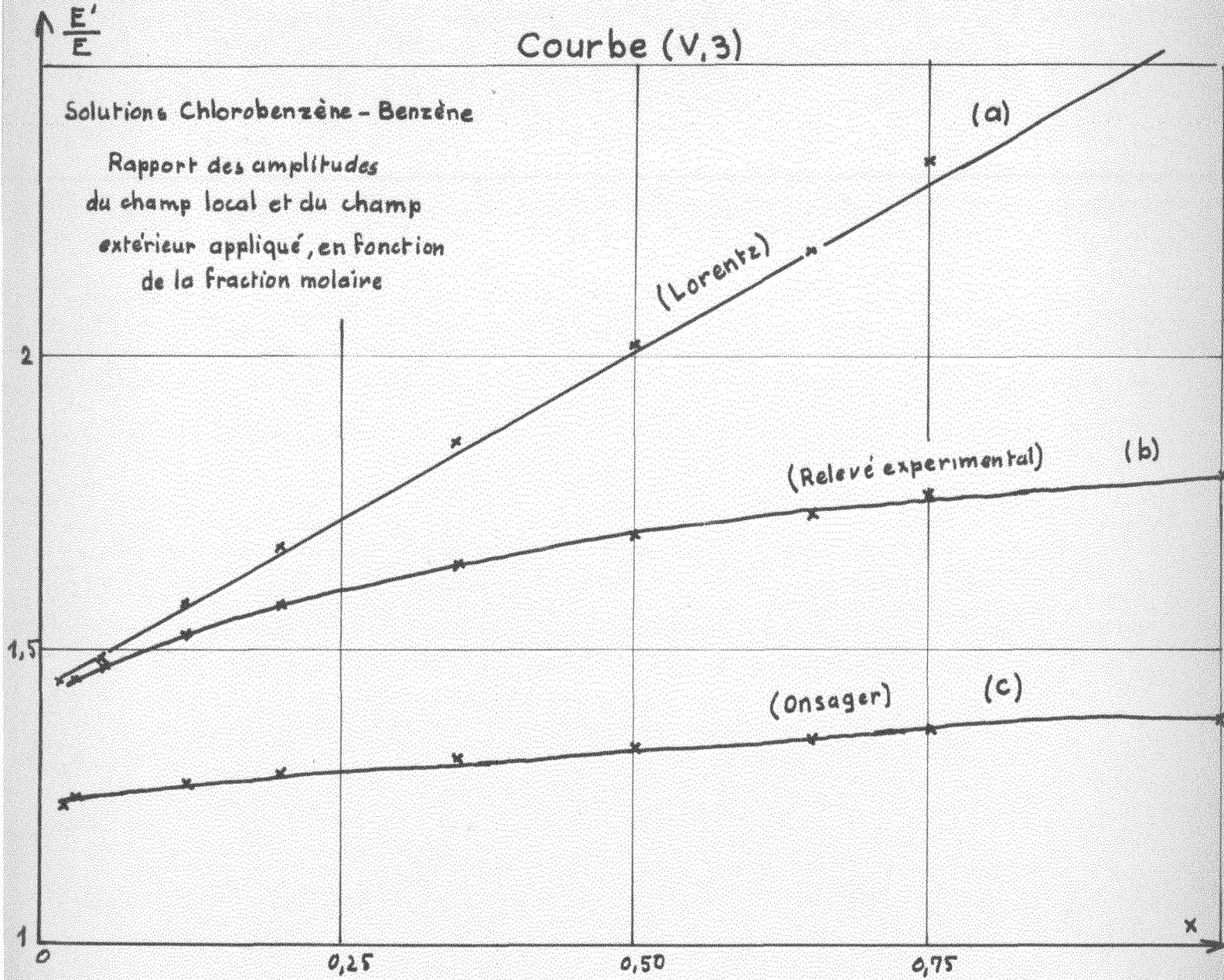
(x) Sous l'effet des forces centrifuges, par exemple, le moment permanent n'est pas rigoureusement constant, mais il s'agit là d'un effet très faible (Van Vleck) (43)

Par ailleurs, pour le chlorobenzène pur, la constante diélectrique, est une fonction linéaire de $1/T$; il semblerait donc que l'énergie potentielle s'opposant à la rotation de la molécule soit faible devant kT , ce qui ne favoriserait pas les groupements anti-parallèles.

Courbe (V,3)

Solutions Chlorobenzène - Benzène

Rapport des amplitudes
du champ local et du champ
extérieur appliqué, en fonction
de la fraction molaire



On constate que les valeurs de E^*/E suivent approximativement les variations du champ d'Onsager : les variations observées sont sensiblement plus faibles sur la courbe (c) - en comparaison avec la courbe (b) - et seraient dans le sens d'une diminution apparente de la polarisation; mais c'est une explication peu satisfaisante (*). Le décalage très prononcé entre (b) et (c) serait vraisemblablement à une valeur inexacte de μ ($\mu > 1,58 D$)

(V,2,2) Résultats obtenus pour la relaxation diélectrique

Pour les solutions du Chlorobenzène-Benzène à dilution variable nous avons mesuré ϵ^* à 3 fréquences : 1 MHz (ϵ_0) 9 500 MHz et 35 000 MHz. Pour les solutions de Chlorobenzène dans différents solvants, à dilution constante $x = 0,2$, nous avons mesuré ϵ^* à 7 fréquences comprises entre 1 MHz et 35 000 MHz. On peut à l'aide de ces données, tracer les courbes $\epsilon'' = f(\epsilon')$ caractérisant le spectre d'absorption des solutions.

Nous avons calculé le temps de relaxation τ_M à partir des équations (5,7) pour chaque fréquence et nous considérons la valeur moyenne. Le paramètre α qui caractérise l'importance de la distribution des temps de relaxation est calculé à partir de l'équation empirique de Cole

$$\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau_M(I-\alpha)}$$

τ_M temps de relaxation le plus probable.

Les résultats sont donnés dans les 2 tableaux suivants :

(*) Dans cette éventualité, en effet, on devrait trouver une augmentation de polarisation en utilisant l'équation de Debye (5,4) (Champ de Lorentz). On constate au contraire, une diminution plus prononcée; on trouve en effet $P_2 = 49 \text{ cm}^3$ pour $x = 0,015$ et $P_2 = 26 \text{ cm}^3$ pour $x = 1$.

Tableau V, 4, 1

Solutions Chlorobenzène-Benzène

x	0,015	0,025	0,050	0,12	0,35	0,50	0,65	0,80	1
$\tau_M 10^{11}$	0,837	0,846	0,855	0,890	0,892	1,04	1,113	1,16	1,24
								(*)	(*)
α	0	0	0	0	0	0,02	0,012	0,025	0,016

(*) Ces valeurs sont peu précises. Les valeurs correspondantes de ϵ_0 et ϵ_∞ sont indiquées dans le tableau (V,2).

Tableau V, 4, 2

Solution Chlorobenzène dans différents solvants, x = 0,2

	T°C	ϵ_0	ϵ_∞	$\tau_M 10^{11}$	α	η cps	(*) (viscosité du solvant)
Hexane	25°	2,403	1,917	0,51	0	0,294	
Benzène	25	3,037	2,340	0,92	0	0,603	
	50	2,903	2,298	0,71	0		
CCL ₄	25	2,884	2,288	1,03	0	0,906	
Héxadécane	25	2,288	2,074	0,93	0,060	3,35	
Paraffine CCL ₄ (**)	25	2,444	2,224	1,25	0,062		
Paraffine	25	2,328	2,166	1,33	0,133	15,98	

(*) Sauf pour la Paraffine, les viscosités ont été prises dans les tables.

(**) Solvant : 50 % Paraffine dans CCL₄ (concentration molaire)

a) Solutions Chlorobenzène-Benzène. Le domaine d'absorption observé, jusqu'aux dilutions voisines de $x = 0,6$ est du type "domaine de Debye". Nous trouvons que τ_M passe de $0,84 \cdot 10^{-11}$ à $1,24 \cdot 10^{-11}$ (corps pur). Courbe (V,7) ; les mesures de τ_M ne sont pas très précises (10% dans les cas extrêmes) mais l'ordre de grandeur de cette augmentation existe; elle est due vraisemblablement, mais en partie seulement, à une variation de la viscosité du milieu ($\eta = 0,60$ cps, Benzène -, et $\eta = 0,76$ cps, corps pur).

b) Solution Chlorobenzène dans différents solvants, $x = 0,2$. Le domaine d'absorption reste du "type Debye" pour les solvants de faibles viscosités, Hexane CCl_4 et Benzène. Le temps de relaxation diminue dans l'hexane; on peut remarquer que τ_M est élevé pour le corps et semble en rapport avec le poids de la molécule ; τ_M également ne varie pas d'une manière importante avec la viscosité du solvant, (si la variation est prononcée pour l'hexane, elle reste faible avec l'héxadécane et CCl_4). A l'effet de viscosité doit vraisemblablement s'ajouter un effet de solvant.

L'énergie d'activation pour la relaxation de la molécule de Chlorobenzène en solution dans le benzène, $x = 0,2$, est calculée à partir de la pente de la courbe $\text{Log } \tau_M = f(1/T)$ (en supposant k' indépendant de T , eq (5,10) On obtient $\Delta H = 1,09 k \text{ cal/mol}$. La précision est faible car nous avons seulement 2 mesures, 25 et 50° C. Mais cette valeur semble convenable et en rapport avec la valeur obtenue par Poley (42) dans le Chlorobenzène pur :

$$\Delta H = 1,38 \cdot 10^{-13} \text{ erg. } (\Delta H = 1,98 \text{ kcal/mole})$$

c) Relation entre les temps de relaxation observés et la viscosité du milieu

Pour les solutions dans le benzène, le rapport τ_M / η passe de $1,35 \cdot 10^{-11}$ en solution très diluée à $1,75 \cdot 10^{-11}$ pour le Chlorobenzène pur. Il y a probablement un effet dû à l'augmentation du volume molaire. La variation reste la même si on considère le temps de relaxation moléculaire τ_μ ; l'expression de Powles $\tau_\mu = \frac{2\epsilon_0 + \epsilon_\infty}{3\epsilon} \tau_M$, la mieux adaptée pour calculer ici τ_μ (*) donne des valeurs très voisines de τ_M que l'on peut confondre avec τ_M (à la précision obtenue).

(*) Cf par exemple : R. C. Millor and C. P. Smyth Jour of Am. Chem. Soc. 79,3310 (1957) et de Brouckère (3)

Smith explique la plus grande valeur du rapport τ_M/η pour le liquide pur en supposant que des interactions dipole existent entre les molécules de Chlorobenzène et sont moins importantes pour les solutions diluées (II)

Des constatations du même ordre peuvent être observées pour une solution de chlorobenzène en dilution constante dans différents solvants autre que la Paraffine (et l'hexadécane) : l'augmentation de τ_M avec la viscosité reste beaucoup plus faible que ne le prévoit l'équation de Debye (5,9) De nombreux auteurs ont fait la même constatation (~~xxx~~) Smyth observe que l'effet de viscosité est généralement faible lorsque la molécule du soluté est rigide et à peu près sphérique (~~xxxx~~) On peut considérer que la molécule de chlorobenzène se comporte de la même façon malgré sa forme différente.

— En fait, la viscosité macroscopique n'est pas une représentation suffisante de la résistance à la rotation de la molécule du soluté. Hill considère des collisions moléculaires entre solvant et soluté (2I); elle interprète cette interaction par un paramètre de viscosité mutuelle et pose

$$\tau_{\mu} = A \eta k^2 \sigma / kT$$
 (A une constante); η inclut le terme de viscosité mutuelle et dépend notamment de la viscosité macroscopique, σ est une distance intermoléculaire, K est relié au mouvement de giration de la molécule le calcul exact de ces termes est malheureusement difficile (~~xxxxx~~)

Dans les solutions de Paraffine, les temps de relaxation observés sont anormalement faibles (τ_M dans l'hexadécane et le benzène sont voisins, malgré un rapport 5 dans les viscosités). Whiffen et Thompson ont mesuré τ_M pour diverses concentrations de chlorobenzène dans la Paraffine et ont constaté que τ_M variait également très peu. (~~xxxxxx~~)

(~~xxx~~) On peut discuter également sur les dimensions de la molécule du soluté devant la dimension des molécules du solvant. Cf R.J. Meakins Trans. Far. Soc. 54 II20 (1958)

(~~xxxx~~) Cf O F Kalman and C P Smyth J. of Am. Chem Soc. 82 783 . (1960) ; et C P Smyth Proc. Nation. Acad. Sci. 42 234 (1956)

(~~xxxxx~~) Cf par exemple D.A. Pitt and C P Smyth J. of Am. Chem Soc. 81 783 (1959)

(~~xxxxxxx~~) Whiffen and Thompson Trans. Far. Soc. 42 A II4 (1946)

V,3 SOLUTIONS CHLOROBENZÈNE DANS LA PARAFFINE

Nous étudions une solution chlorobenzène-Paraffine à dilution constante, $x = 0,2$, en fonction de la température, dans le but de préciser le temps de relaxation anormalement faible observé à 25° C. Nous relevons le spectre en fréquence $\epsilon'' = f(\epsilon')$ et déterminons τ_M de la manière déjà indiquée. Les résultats apparaissent dans le tableau (V,5)

Tableau V,5

Solution 20 % Chlorobenzène Paraffine

T	ϵ_0	ϵ_∞	$\tau_M \cdot 10^{11}$	$\frac{\alpha}{T}$	η cps solution	η cps Solvant
-10	2,396	2,213	3,25	0,21	79 (*)	
5	2,370	2,197	2,21	0,16	44,93	
25	2,328	2,166	1,33	0,133	15,98	28,72
50	2,279	2,151	1,22	0,07	7,10	10,4
75	2,237	2,114	0,85	0,042	3,86	5,0

* Cette valeur a été déterminée par extrapolation

Les variations des paramètres τ_M, η et α en fonction de t , ainsi que la variation de $\log \tau_M, \log \eta$ et $\log \alpha$ en fonction de $1/T$ sont portées sur la courbe (V,5). Les domaines d'absorption indiqués en diagramme de Cole sont portés sur la courbe (V,4) (*)

On obtient, pour la relaxation dans la paraffine, une énergie d'activation $\Delta H = 1,44$ kcal/mole inférieure à l'énergie d'activation obtenue pour le chlorobenzène pur (1,98 kcal/mol). La précision des résultats est insuffisante pour déceler si les variations de $\log \tau_M$ en fonction de $1/T$ sont rigoureusement linéaires. Si nous appliquons une analyse semblable pour la viscosité et supposons (par analogie avec l'éq (I,10) que $\eta = A e^{E_\eta / kT}$, nous trouvons également une droite représentant $\log \eta$ en fonction de $1/T$. La valeur de E_η déterminée de la même façon est $E_\eta = 3,26$ kcal/mol.

* Dans l'intervalle de température - 10° C et + 75° C la polarisation augmente linéairement avec $1/T$ (T temps abs.)

Cette énergie d'activation de viscosité est importante devant

$$\Delta H : E_{\eta} / \Delta H = 2,25$$

On remarque également:

- 1) entre -10°C et $+75^{\circ} \text{C}$ η varie d'un facteur 20, τ_M d'un facteur 4.
- 2) Il apparait une distribution des temps de relaxation; le paramètre α qui caractérise son importance diminue fortement avec la température.

La Paraffine a une nature moléculaire assez mal définie; elle est constituée de longues chaînes carbonnées qui n'ont pas nécessairement la même dimension ni la même forme. Cette configuration rend difficile l'interprétation des spectres de la solution. On peut dire à priori que la résistance visqueuse que doit vaincre la molécule de soluté n'est pas la même d'une molécule à l'autre puisque son environnement est différent. D'autre part chaque unité polaire ne se trouve plus dans un champ local uniforme et elle sera caractérisée par un temps de relaxation propre si l'on admet que la polarisation décroît encore suivant une loi exponentielle. On observera donc une distribution des temps de relaxation. L'élévation de la température aura pour effet de diminuer l'importance de l'environnement et d'uniformiser les propriétés du milieu: même si les barrières de potentiel qui s'opposent au déplacement des molécules polaires vers leurs positions d'équilibre, sont encore distribuées, $\Delta H \pm \delta H$, on peut supposer, si kT est grand, qu'un même nombre de molécules les franchiront (\times)

D'une manière très approximative, on peut envisager que la viscosité soit due essentiellement à une friction ($\times\times$) entre les molécules du solvant; les surfaces en friction dépendent de la forme des molécules en présence; de nombreuses molécules de soluté pourraient être "protégées" par des chaînes carbonnées de forme convenable et leurs temps de relaxation caractéristiques seraient peu influencés par une modification de la viscosité. On pourrait expliquer de cette façon que le temps de relaxation moyen le plus probable varie beaucoup moins vite que η (et que l'énergie d'activation pour la relaxation soit nettement plus faible que E_{η})

(\times) Kalman et Smyth (réf. citée) ont fait des mesures sur plusieurs molécules polaires rigides, de structure simple, dans le Nujol ($\eta = 210 \text{ cps}$ à 20°C). Ils constatent également la présence d'un facteur α qui diminue comme T croît.

($\times\times$) E.N. Andrade Phil. Mag. 17 p.497 et 698 (1934)

V,4 CONCLUSION

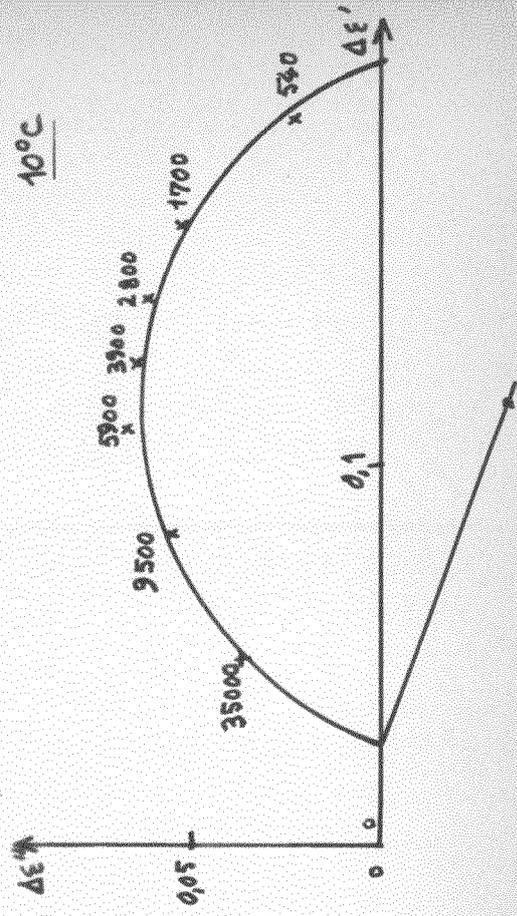
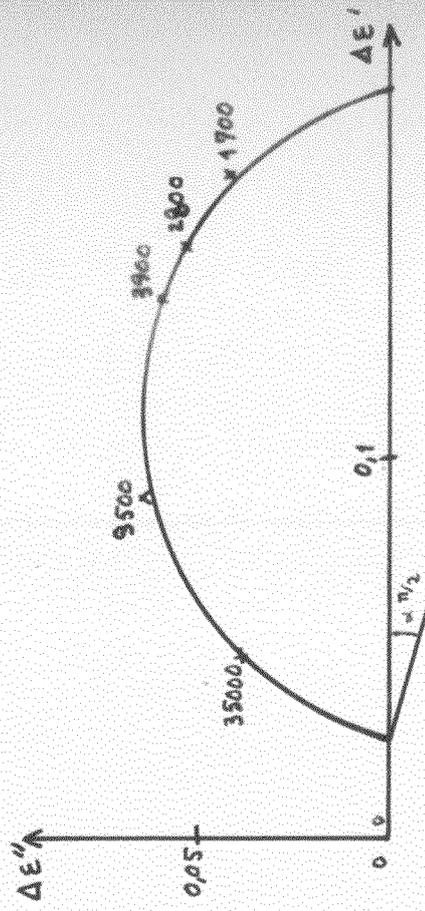
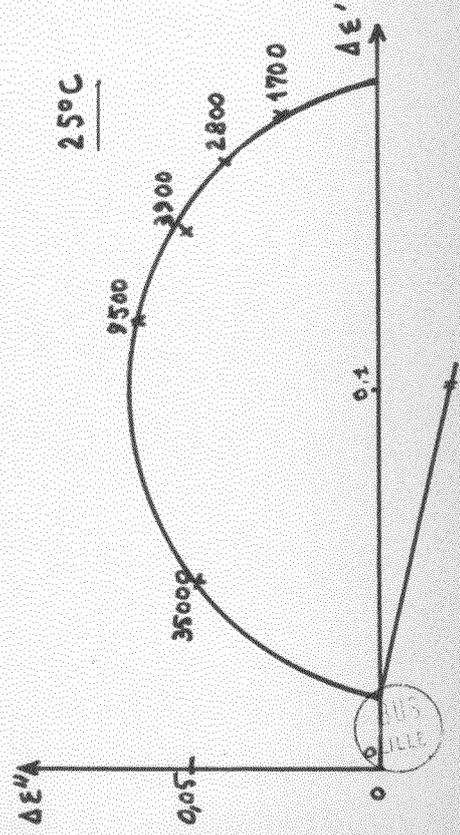
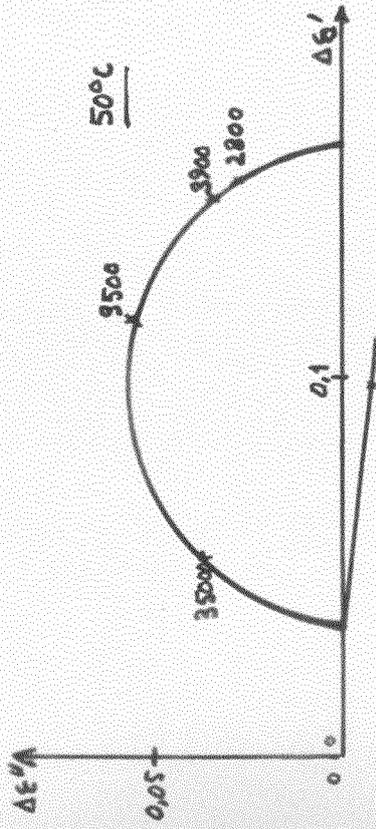
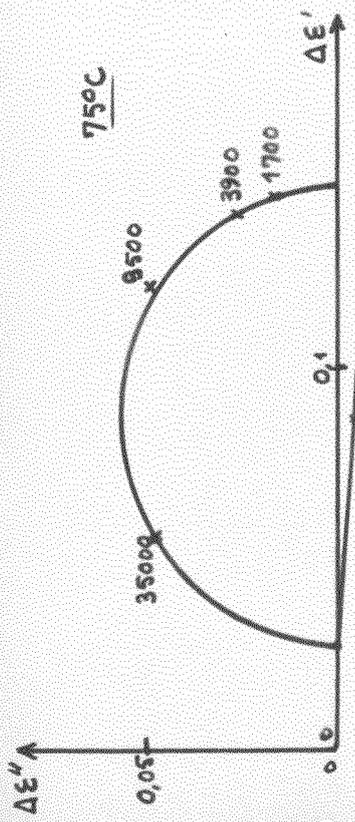
Le comportement de la molécule de Chlorobenzène en solution, en présence d'un champ électrique statique ou d'un champ H.F. présente quelques anomalies. Nous avons envisagé un effet de solvant et des interactions d'origine intermoléculaire; aucune de ces hypothèses ne sont entièrement satisfaisantes. Le comportement de la molécule dans la Paraffine est distinct; il y a distribution des temps de relaxation.

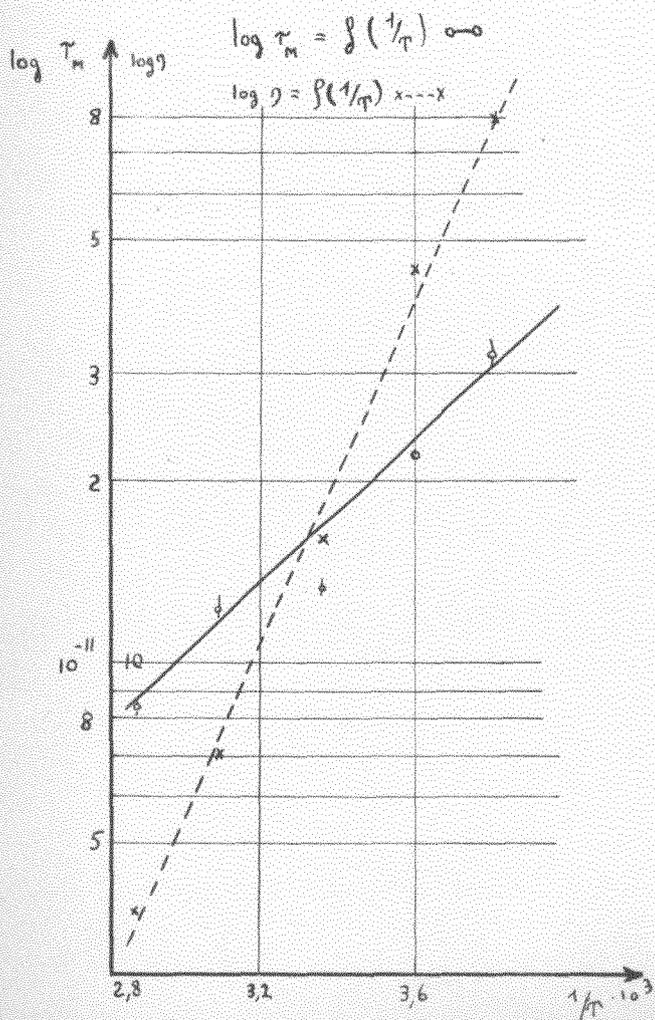
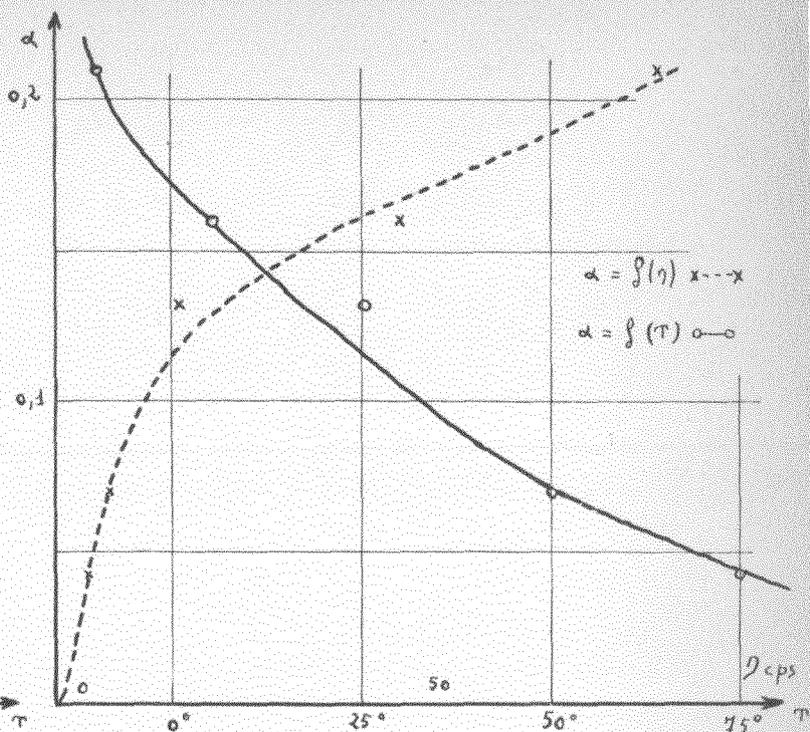
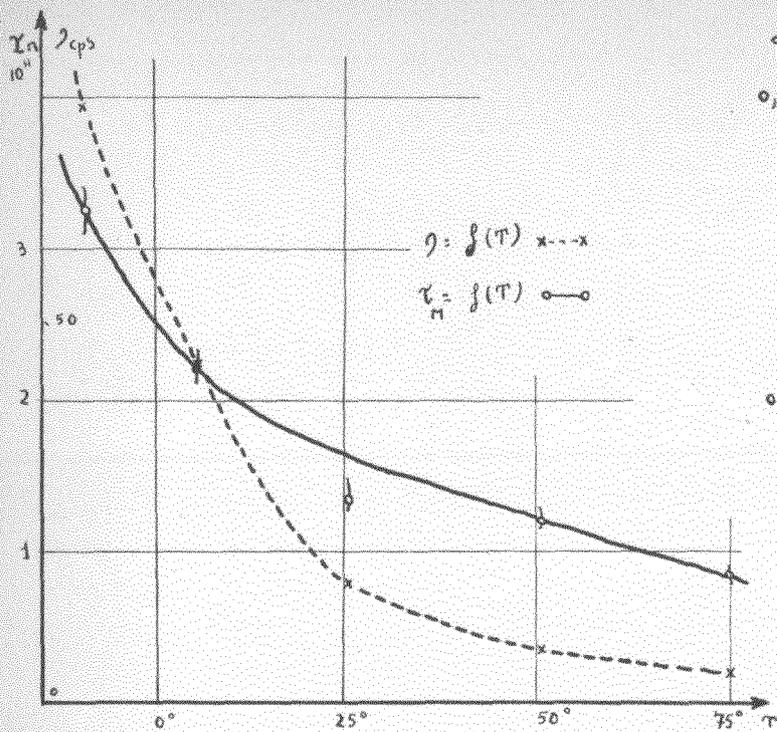
La viscosité du solvant joue vraisemblablement un très grand rôle. Il semble qu'à la lumière de ces résultats expérimentaux, une étude théorique sur les mécanismes de viscosité amènerait des éclaircissements .

Courbe (V,4)

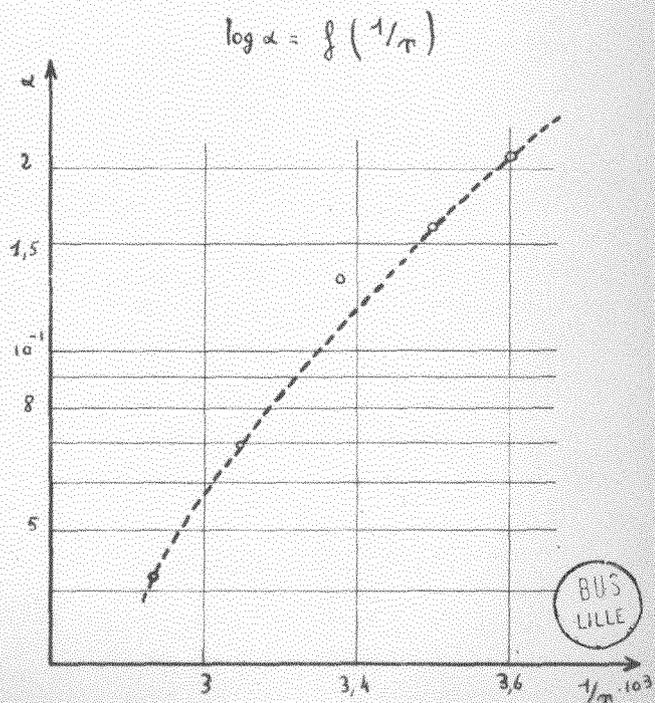
Solution Chlorobenzène - Paraffine

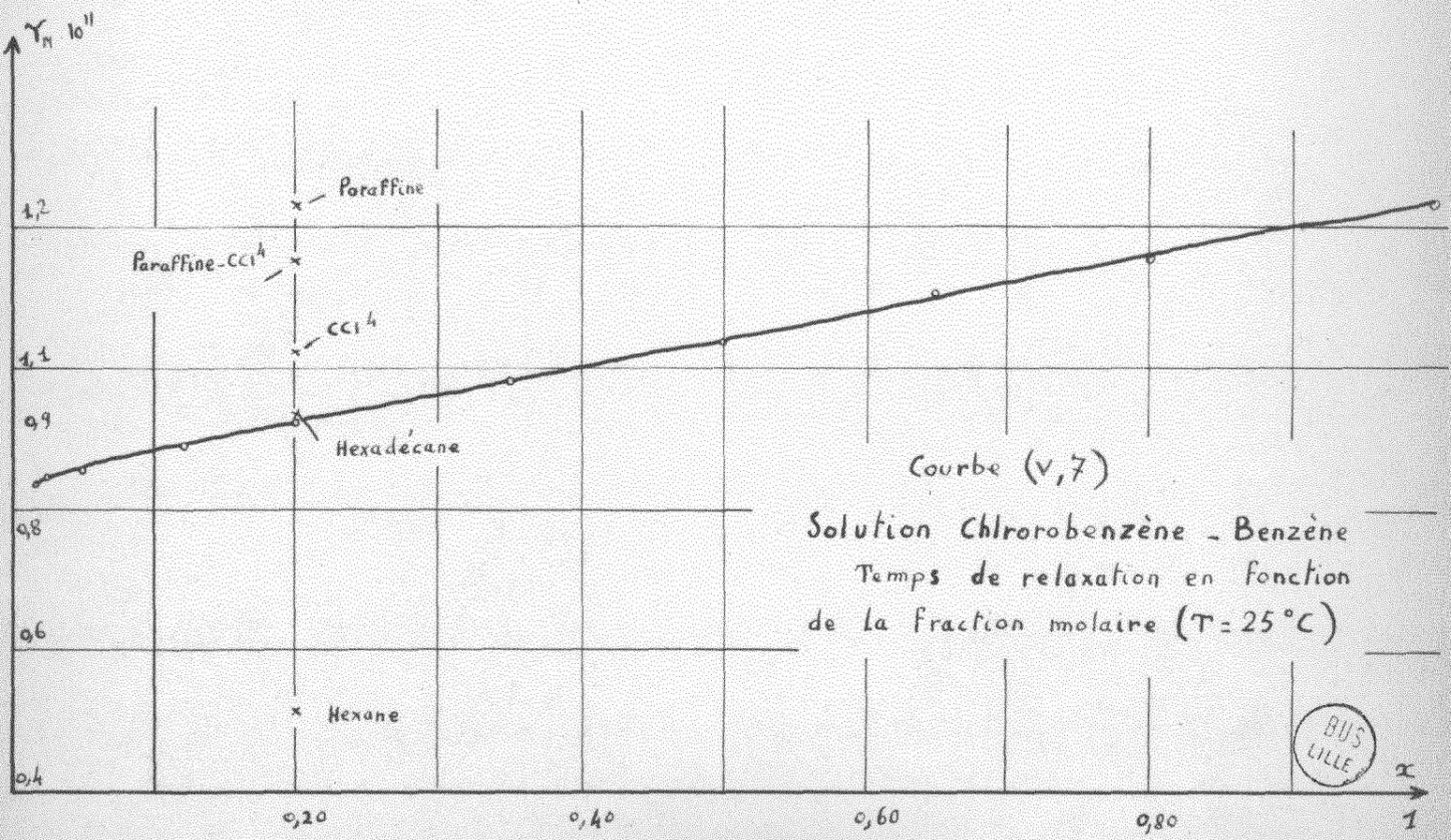
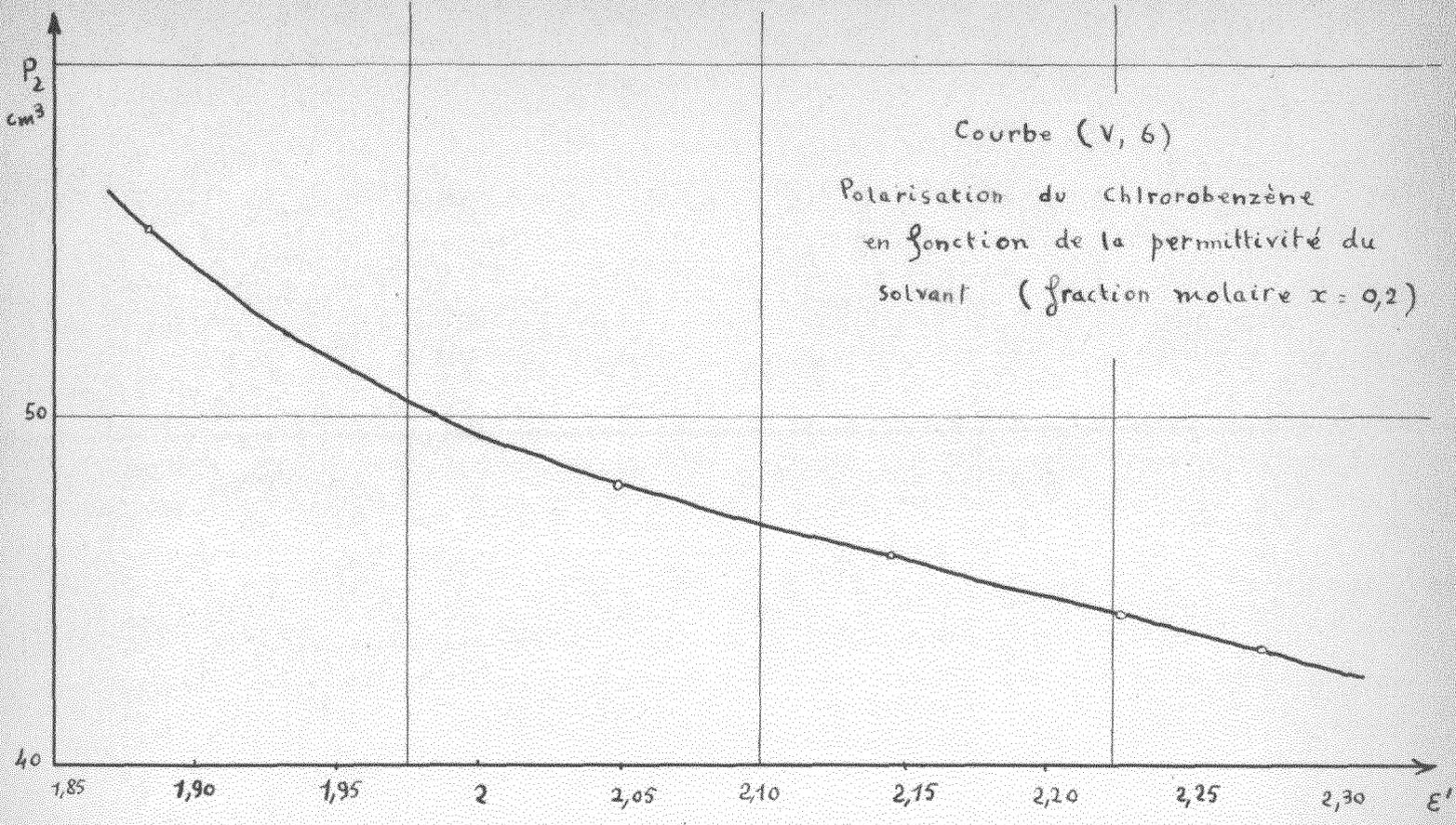
concentration molaire : 20 %





courbe (V,5)
 Solution Chlorobenzène - Paraffine
 20% concentration molaire





BUS
LILLE

ANNEXE I

Calcul du terme de correction }_m intervenant dans le calcul de k

Pour les hauteurs de cellule particulières $h_m = m \frac{\lambda'}{4} (1 + \eta_m)$
 le T.O.S. vu de la sonde, placée en I_0 , a pour valeur

$$S = \frac{1 + |\Gamma|}{1 - |\Gamma|} \quad \text{avec} \quad \Gamma = \frac{r'' - e^{-2\gamma' h}}{1 - r'' e^{-2\gamma' h}}$$

Ceci s'écrit, en fonction de n et k :

$$\Gamma(I_0) = \frac{1-n - K \cos x (1+n) + kK \sin x + j [k+kK \cos x + K \sin x (1+n)]}{1+n - K \cos x (1-n) - kK \sin x - j [k+kK \cos x + K \sin x (1-n)]}$$

en posant

$$\sin x = \sin 2 n \beta h_m \quad \# \quad -m \pi \quad \eta_m = -N_m$$

et

$$\cos x = \cos 2 n \beta h_m \quad \# \quad -1 \quad \text{si } N_m^2 \ll 1$$

$$K = e^{-2k \beta h_m}$$

ainsi :

$$\Gamma(I_0) = \frac{1 - n + K (1+n) - kKN_m + j [k - kK - KN_m (1 + n)]}{1 + n + K (1-n) + kKN_m - j [k - kK + KN_m (1 - n)]}$$

Nous négligeons les termes en kKN_m devant 2 et N_m^2 devant $(n - 1)$. Pour $\text{tg } \delta = 0,3$ l'erreur ainsi commise, dans le cas le plus défavorable (pour $m = 1$) est inférieure à 1 %.

(En effet pour le chlorobenzène (8mm) $kN_1 < 10^{-2}$ et $N_1^2/n - 1 < 0,2\%$) on a dans ces conditions :

$$\Gamma = \frac{-\coth k \beta h_m + n - j \left[k + KN_m \frac{1+n}{K-1} \right]}{-\coth k \beta h_m - n + j \left[k - KN_m \frac{1-n}{K-1} \right]}$$

dont le module est :

$$|\Gamma| = \frac{1 - \frac{2n \operatorname{th} k \beta h_m}{1 + (n^2 + k^2) \operatorname{th}^2 k \beta h_m}}{1 + \frac{2n \operatorname{th} k \beta h_m}{1 + (n^2 + k^2) \operatorname{th}^2 k \beta h_m}}$$

(ceci en faisant les approximations annoncées)

Le T.O.S. mesuré S_m est donc relié à n et k de la façon suivante :

$$|\Gamma| = \frac{S_m - 1}{S_m + 1} \quad |\Gamma|^2 = \frac{1 - \frac{2 S_m}{1 + S_m^2}}{1 + \frac{2 S_m}{1 + S_m^2}}$$

Par identification :

$$\frac{S_m}{I + S_m^2} = \frac{n \operatorname{th} k \beta h_m}{I + (k^2 + n^2) \operatorname{th}^2 k \beta h_m}$$

d'où l'expression de $n \operatorname{th} k \beta h_m$:

$$n \operatorname{th} k \beta h_m \neq S_m \left(I + \frac{S_m^2 \Delta^2}{I + S_m^2} \right) \quad (1)$$

résultat exact aux termes en Δ^4 près .

Si n_m est très faible devant 1, on peut encore écrire cette expression sous la forme :

$$n \operatorname{th} m \frac{\pi}{2} \frac{k}{n} \neq S_m \left(I + \frac{S_m^2 \Delta^2}{I + S_m^2} \right) = S_m (I + \frac{1}{S_m}) \quad (1')$$

Cette équation est valable lorsque la conductance d'entrée (réduite) de la cellule est > 1 . Une autre solution est :

$$\frac{S_m}{I + S_m^2} = \frac{I/S_m}{I + I/S_m^2} = \frac{n \operatorname{th} k \beta h_m}{I + (n^2 + k^2) \operatorname{th}^2 k \beta h_m}$$

ou $n \operatorname{th} k \beta h_m \neq \frac{I}{S_m} \left(I + \frac{\Delta^2}{I + S_m^2} \right) \quad (2)$

Cette équation est exacte, pour le chlorobenzène, par exemple ($\operatorname{tg} \delta = 0,30$) à mieux que 1% dans le cas le plus défavorable. Elle donne k directement en fonction de la hauteur de cellule relevée et du T.O.S. S_m mesuré.

Lorsque $\eta_m \ll 1$, (2) s'écrit $n \operatorname{th} n \frac{\pi k}{2} = \frac{I}{s_m} \left(I + \frac{\Delta^2}{I+s_m} \right)$
 $= \frac{I}{s_m} (I + \frac{\Delta^2}{I+s_m})$

Ces équations correspondent au cas où la conductance d'entrée est $< I$. (Le cas est vérifié lorsque le diélectrique n'est pas trop absorbant et lorsque n reste faible).

ANNEXE II

Amplitude des extrema du signal à l'interferonètre, pour k_I différent de k_2 .

L'amplitude du signal réfléchi est maintenant :

$$E' = k_I \left[-I + \frac{k_2}{k_I} \Gamma(h) \right] \quad (3,22)$$

c'est une expression de la forme :

$$E' = \sqrt{K''} \left[-I + K' \Gamma(h) \right] \quad (3,22), \text{ on peut directement la comparer avec l'équation (3,4) (Chapitre III)}$$

Le signal détecté $S = |E'|^2$ reste minimum pour $h_m \neq n \lambda/4$ et maximum pour $h_m \neq m \frac{\lambda'}{2}$. Lorsque le diélectrique est peu absorbant, les amplitudes extremes du signal détecté oscille donc entre :

$$S_M = (I + K')^2 \frac{\left[n + \frac{I - K'}{I + K'} \operatorname{th} \alpha' h_M \right]^2 + k^2}{(n + \operatorname{th} \alpha' h_M)^2 + k^2} K'' \quad (3,23)$$

$$S_m = (I + K')^2 \frac{\left[n + \frac{I - K'}{I + K'} \operatorname{coth} \alpha' h_m \right]^2 + k^2}{\left[n \operatorname{coth} \alpha' h_m \right]^2 + k^2} K''$$

On peut distinguer :

1) Le rapport $I - K'/I + K'$ reste très faible devant 1; en posant $(I + K')^2 K'' = A''$, on obtient (cf. eq. 3,14) :

$$S = A'' \frac{n^2}{(n + \text{th } \alpha' h_M)^2} \quad \text{et} \quad S_m = A'' \frac{n^2}{(n + \text{coth } \alpha' h_m)^2} \quad (3,24)$$

2) Le rapport $I - K'/I + K'$ n'est pas négligeable devant 1; les résultats ne sont pas directement exploitables.

ANNEXE III

Remarques comparatives sur les méthodes de mesure propagation guidée - propagation libre.

(III,a) Informations obtenues.

Le régime d'ondes stationnaires qu'il faut considérer dans le chapitre II est créé par la superposition de 2 ondes dans les directions de propagation sont opposées; c'est un phénomène d'interférence.

- En ondes guidées, on mesure directement le module du coefficient de réflexion Γ présenté par la cellule remplie du diélectrique: avec le mesureur du T.O.S. placé entre la source et la cellule, on relève directement le rapport

$$\frac{S_M}{S_{II}} = \left(\frac{I + |\Gamma|}{I - |\Gamma|} \right)^2$$

La lecture est faite pour h fixe en déplaçant la sonde du mesureur.

- Avec l'interferomètre, la hauteur h de cellule est le seul paramètre variable: on mesure une amplitude:

$$S = |I + \Gamma|^2 K \quad (3,25)$$

Cette relation ne donne pas directement $|\Gamma|$. Sous certaines conditions, on peut assimiler le rapport $S_{M'}/S_{III}$ à l'expression d'un T.O.S mais il n'est pas possible d'en généraliser les propriétés.

(III,b) Coefficient de réflexion mesuré à l'interferomètre

Désignons par Γ_M le coefficient de réflexion présente par la cellule de hauteur $h = m' \lambda'/2$ et Γ_m le coefficient de réflexion pour $h_m = m \lambda'/4$; le signal est extremum pour ces mesures, en première approximation. On peut écrire:

$$\begin{aligned} \Gamma'_M &= |\Gamma'_M| \\ \Gamma_M &= |\Gamma_M| \end{aligned} \quad (3,26)$$

on obtient ainsi, pour un maximum (eq 3,25) : $|\Gamma'_M| = \sqrt{\frac{S'_M}{K}} - I$ (3,27)

pour un minimum : $|\Gamma_M| = I - \sqrt{\frac{S_m}{K}}$ (3,28)

Les informations obtenues à l'interferomètre sont, de cette façon, reliées aux informations données par la méthode étudiée en guide d'onde. Les équations (3,27) et (3,28) s'écrivent :

$$\begin{aligned} |\Gamma'_M| &= \frac{n \coth m' \pi/2 \Delta - I}{n \coth m' \pi/2 \Delta + I} \\ \text{et} \quad |\Gamma_m| &= \frac{|I - n \th m \pi/2 \Delta|}{I + n \th m \pi/2 \Delta} \end{aligned} \quad (3,29)$$

Ce sont les memes expressions que celles déjà obtenues pour le mesureur.

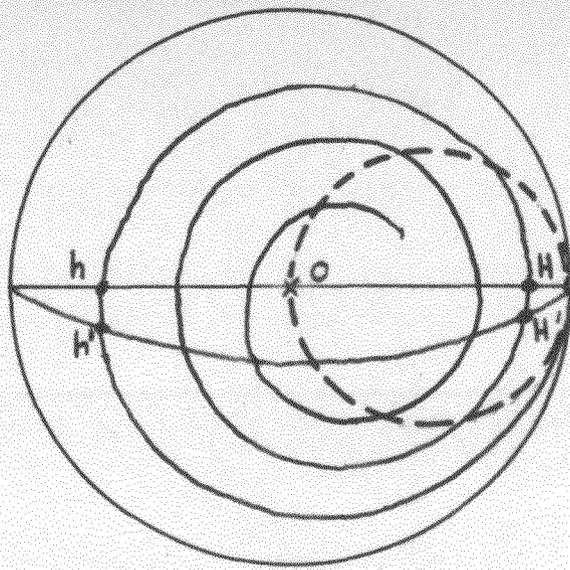


Fig:11

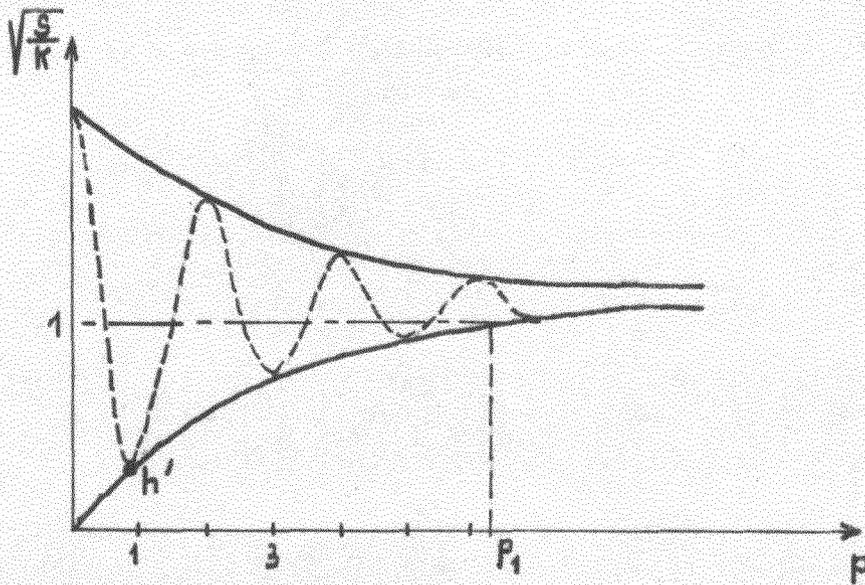


Fig:12

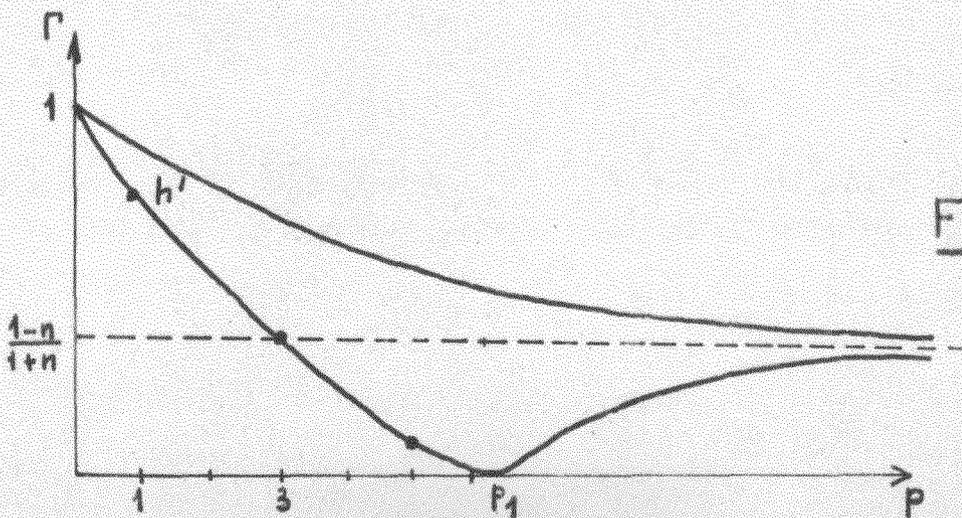


Fig:13

(III,c) Rapport existants entre les mesures d'admittance (guide d'onde) et les informations données à l'interferomètre

La courbe $y = f(h)$, tracée sur diagramme de Smith, a été considérée dans le deuxième chapitre; chacun de ses points, pour un milieu d'indice n^{re} est donné (eq 1,2) par :

$$y = g - jb = \frac{I + \Gamma(h)}{I - \Gamma(h)} \quad (3,30)$$

En particulier, lorsque le signal est maxima, l'admittance d'entrée de la cellule est sensiblement réelle (eq 3,29) et égale à :

$$y_{M'} = g_{M'} = n \coth n' \frac{\pi}{2} \Delta \quad (3,31)$$

Lorsque le signal est minima, il faut distinguer $n \text{ th } n \frac{\pi}{2} \Delta$ inférieur ou supérieur à I (eq 3,29)

$$\begin{aligned} Y_m = g_m = n \text{ th } n \frac{\pi}{2} \Delta & \quad \text{si} \quad n \text{ th } n \frac{\pi}{2} \Delta \leq I \\ Y_m = g_m = n \coth n \frac{\pi}{2} \Delta & \quad \text{si} \quad n \text{ th } n \frac{\pi}{2} \Delta > I \end{aligned} \quad (3,32)$$

Les points H et h, correspondants respectivement à $Y_{M'}$ et Y_m , sont indiqués sur la fig. II (les approximations contenues dans les équations (3,26) reviennent sur la courbe à confondre h et h', H et H')

La courbe enveloppe des extrema, obtenue à l'interferomètre (et reportée sur la fig. I2) et la courbe donnant les variations d'admittance (fig. II) contiennent les memes informations. On peut également traduire les modifications d'amplitude en termes de variation de module du coefficient de réflexion, à partir des équations (3,27) et (3,28) (les courbes des fig. I2 et I3 sont équivalentes et il y a par exemple identité entre les points h' portés sur les 3 figures).

(III, c, I) Remarques

On peut dégager quelques remarques intéressantes en traitant en termes de coefficient de réflexion ou d'admittance les informations obtenues à l'interferomètre.

a) La courbe enveloppe des minima, $\Gamma_m = f(p)$ présente un minimum (pour $n \text{ th } \frac{\pi}{2} \Delta = I$), dont la position change en fonction des pertes du diélectrique. C'est une information intéressante: elle donne très rapidement un ordre de grandeur de Δ (la courbe III,7 a été tracée avec $\Delta = 0,115$, $\lambda = 4,18 \text{ mm}$) Dans l'expression $n \text{ th } \frac{\pi}{2} \Delta = I$, p_I n'est pas un nombre entier à priori; (la spirale passerait par l'origine 0 du diagramme fig. II) Cependant la valeur entière p'_m la plus voisine de p_I (telle que $p'_m < p_I$) dépend de Δ . Nous avons tracé sur la courbe (III,8) les variations de p'_m en fonction de Δ pour $n = 1,5$ et $n = 1,7$. Lorsque $n = 1,5$ et $p'_m = 3$ par exemple, on sait que Δ est compris entre 0,17 et 0,13. L'estimation des pertes est rapide.

Un diagramme de ce type peut servir d'abaque, pour n donné, lorsque p'_m est déterminé expérimentalement (il suffit de déterminer la valeur de p pour laquelle l'amplitude normalisée du signal est voisine de I. cf. fig. I2)

b) Au mesureur, c'est Γ_m que l'on étudie, pour $g < I$ [$p < p_I$] région où les variations de Γ_m avec p ($p \approx m$) sont les plus importantes. La sensibilité obtenue en pertes est donc meilleure.

A l'interferomètre, il semble préférable de travailler également autour des minima. On est amené à étudier les grandeurs s_M et Γ_M pour travailler avec un niveau de puissance convenable; il faut remarquer que l'on obtient encore une bonne sensibilité dans ces conditions. (courbes III,2 et III,7)

Coefficient de réflexion $r(h)$ pour les hauteurs particulières de la cellule $h = 0$ ou $h = n' \lambda'/2$

L'expression générale de r coefficient de réflexion présente dans le plan d'entrée de la cellule, interferomètre, a pour valeur :

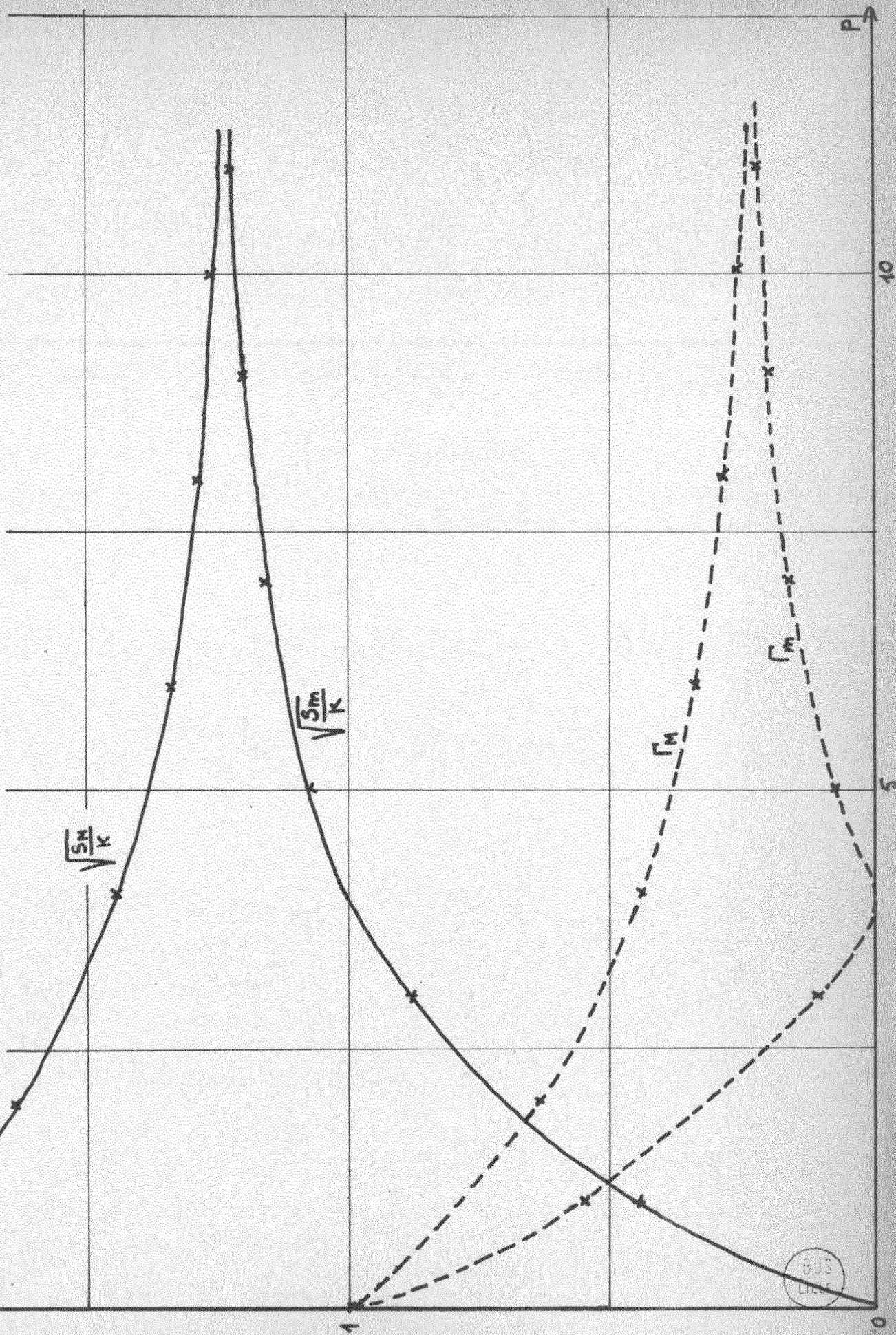
$$\Gamma = \frac{I - n - K \cos x (I+n) + kK \sin x + j \left[k + kK \cos x + K \sin x (I+n) \right]}{I + n - K \cos x (I-n) - kK \sin x - j \left[k + kK \cos x - K \sin x (I-n) \right]}$$

ou x et K sont les grandeurs considérées dans l'annexe I.

Courbe (III.7)

Enveloppe des minima et des maxima du signal

pour un corps absorbant $\left\{ \begin{array}{l} \Delta = 0,116 \\ n = 1,61 \end{array} \right.$ (4,2mm)

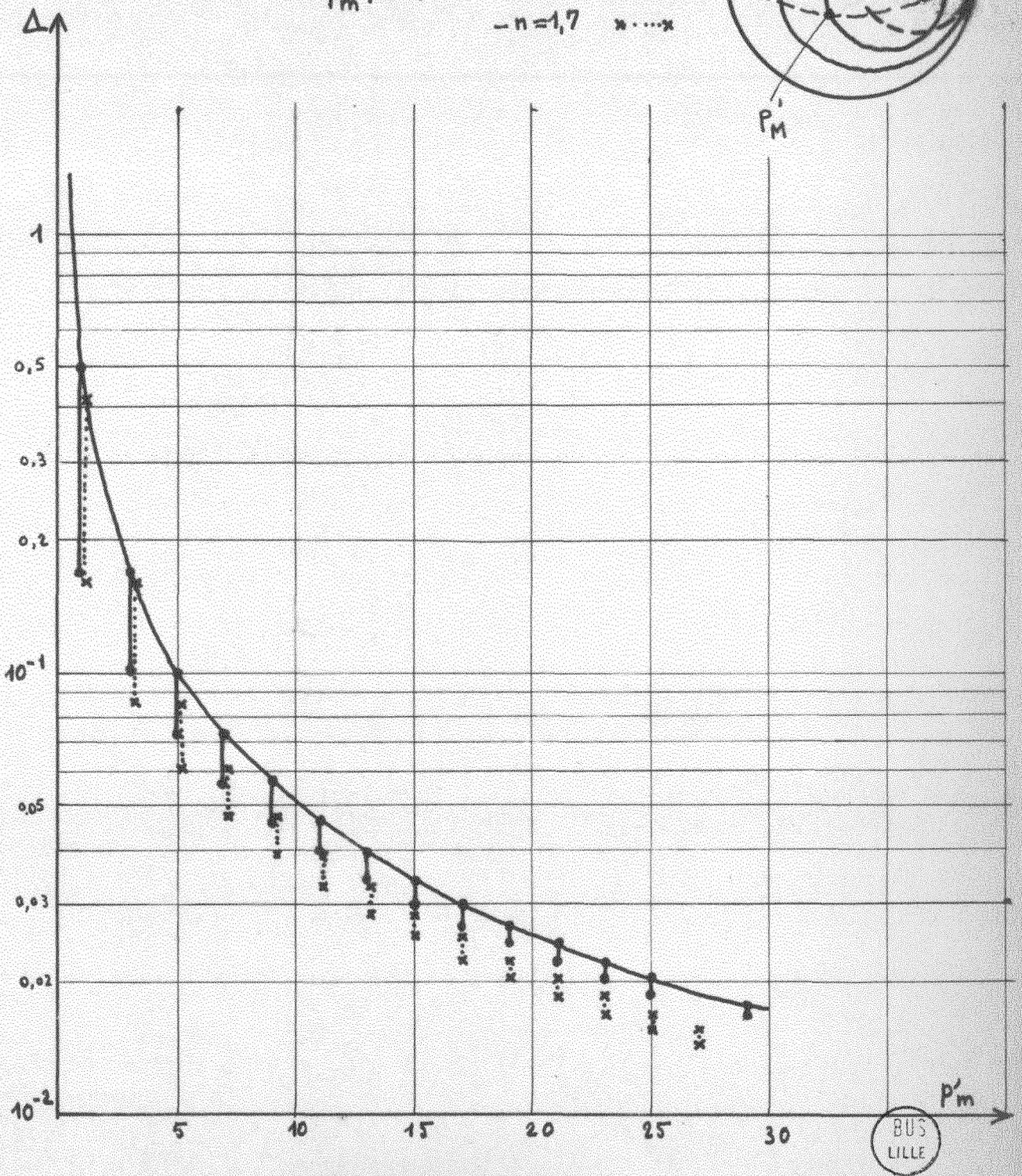
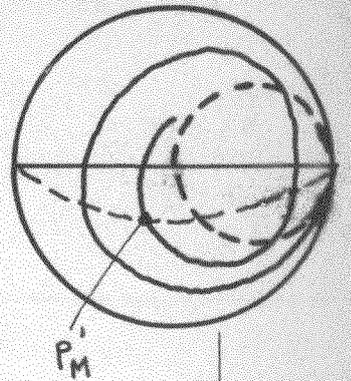


Courbe (III, 8)

Valeur du paramètre Δ en fonction

de P'_m , avec

- $n=1,5$ ● — ●
- $n=1,7$ x ... x



$$x = 2 n \beta h$$

$$K = e^{-2 k \beta h}$$

Pour $h = 0$ ou $h = n' \lambda'/2$ on a $\sin x = 0$ et $\cos x = 1$, mais on a toutefois $|\Gamma| \neq \Gamma$ L'expression de Γ s'écrit en effet :

$$\Gamma = \frac{I - n - K (I+n) + jk (I+K)}{I + n - K (I-n) - jk (I+K)}$$

Γ est de la forme $\Gamma = \rho e^{j\phi}$, la valeur de ϕ ici, n'est pas nulle, mais égale à

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{2 k (I-K^2)}{(I-K)^2 - n(I+K)^2 - k^2(I+K)^2} = \frac{2 k}{I - (n^2+k^2) \coth^2 \alpha' h}$$

L'importance de $\operatorname{tg} \phi$ pour ces hauteurs de cellule, dépend directement de la valeur de k (diélectrique absorbant ou diélectrique à faibles pertes) et indique l'approximation réalisée dans l'équation (3,26) lorsqu'on a posé

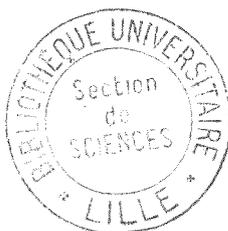
$$\Gamma_{M'} = |\Gamma_{M'}|$$

B I B L I O G R A P H I E

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

- (I) ARTMAN (J.O) - Rev. Sci. Inst., 24, (1953)
- (2) ANDREWS (C.L) - J.Appl. Phys., 21,761, (1950)
- (3) BROUCKERE (L.de), MANDEL - Advances in Chem. Phys., I,77-II6, (1958)
- (4) CAICOYA (J.I) - British Cons. Electr.,Vol. 5, 7, 500-7, (1958)
- (5) CHANDLER (C.H) - J. appl. Phys., 20, II88-93 (1949)
- (6) CONSTANT (E.) Diplome d'Etudes Supérieures, Lille (1958)
- (7) CONSTANT (E.) - Thèse Doctorat Sciences Physiques, Lille (1962)
- (8) CULLEN (A.L), GILLEPSIE - Proc. Symp. on millimeter Waves, vol. 9, 109-121, (1959)
- (9) CULSHAW (W.) - Proc. Phys. Soc., B, vol. 63, 939-54, (1950)
- (10) CULSHAW (W.) - Proc. Phys. Soc., B, 7, 597-608 (1953), MPT 7, nb 2, 291-8 (1959) ; MPT 8, nb 2, 182-189 (1960)
Advances in Electronics and El. Phys. vol 15, 197-263 (1961)
- (II) CURTIS (A.J) Mac GEER, RATHMAN, SMYTH - J. amer. Chem. Soc., 74, 644, (1952)
- (I2) DEBYE (P.) - Polar molecules, Dover Publications (1929)
- (I3) EYRING - J. Chem. Phys. 4,283 (1936); 5,726 (1939)
- (I4) FROLICH - Theory of diélectrics, Clarendon Press (1949)
- (I5) FROLICH - Trans. Faraday Soc.,42 A, 3-7, (1946)
- (I6) FROOME (K.D) - Proc. Roy. Soc., 213, 123-41, (1952)
- (I7) GLARUM (S.H) - J.Chem. Phys., 33, 1371, (1960)
- (I8) GORTER (G.J) - KRONIG - Physica, 3, 1009, (1936)
- (I9) HARVEY (A.F) - Proc. I.E.E. B, vol. 106, 141-57 (1959)
- (20) HEINIKEN (F.W) - BRUIN - Physica, vol. 23, 57-62 (1957)
- (21) HILL (N.F) - Proc. Roy. Soc. London,A,240 , 101-7 (1957)
- (22) HOBBS (M.E) - J.Chem. Phys.,7, 849-50 (1939)
- (23) KAUZMANN (W) - Rev. Modern Phys., 14, 12 (1942)
- (24) KING (W.L), GORDY - Phys. Rev.,93, 3, 407-12, (1954)
- (25) KIRKWOOD (J.G) - J. Chem. Phys., 7, 911-9 (1939); 7,919 (1939)
- (26) LEBRUN (A) - Cours 3ème Cycle Lille (1961)
- (27) ~~LIEBAERT~~ (R.) These Doctorat Sciences Physiques, Lille (1962)
- (28) Mac DONALD (J.R) - J.Chem. Phys., 36, 345-9, (1962)
- (29) MAZUR (P.) - Advances in Chem. Phys., I, 309-57 (1958)
- (30) MULLER (F.H) - Phys. Zeit., 38,286 (1937)
- (31) MUNGALL (A.G) - Can. J. Phys., 36, 1672-77 (1958); 39, 1349-53 (1959)
- (32) ONSAGER (L.) - J.amer. Chem. Soc., 58, 1486 (1936)
- (33) PAPOULAR (R.) - C.R. Acad. Sci. Fr., 254, 10, 1763-4, (1962)
- (34) POLEY (J.P.) - J. Chem. Phys., 23, 405-6, (1955)

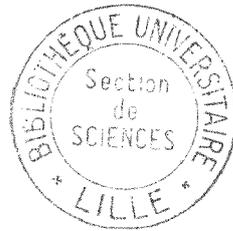
- (35) POLEY (J.P) - J. Appl. Sc., B, vol. 4, 337-87 (1955)
- (36) RAMPOLLA (R.W) - MILLER, SMYTH - J.Chem. Phys., 30, 566-73 (1959)
- (37) SCHELKUNOFF (S.A) - Communic. Pure. Appl. Math.,4, 43 (1951)
- (38) SCHNEIDER (J.) - J. Chem. Phys., 32, 665-8, (1960)
- (39) SMYTH (C.P) - MORGAN, BOYCE - J. Amer. Chem. Soc. , 50, 1536 (1928)
- (40) STRATTON (J.A) - Electromagnetic Theory, (1941)
- (41) TALPEY (T.E) - Thèse d'université, Grenoble (1953)
- (42) Van EICK (A.J), POLEY - J. appl. Sci. Res., B, 6, 359-68, (1957)
- (43) Van VLECK (J.H) Electric and Magnetic Susceptibilities (1932)
- (44) Van VLECK (J.H) - J. Chem. Phys., 5, 556-67, (1937)
- (45) VAUGHAN (W.E), SMYTH - J.Phys. Chem., 65, 94-97 (1961)
- (46) VAUGHAN (W.E), LOWELL, SMYTH - J.Chem. Phys., 36, 535-9, (1962)
- (47) WAVRECHIN (R. de) - Diplome d'Etudes Supérieures, Lille (1961)



SECOND SUJET

-o-o-o-

REDUCTION DES EQUATIONS DE MAXWELL A PARTIR DE LA THEORIE
DES ELECTRONS DE LORENTZ



Présenté à Lille, le 13 Novembre 1962
devant la commission d'examen .

-o-o-o-o-

Vu et permis d'imprimer
Lille, le

Le Recteur
de l'Académie de Lille,

G. DEBEYRE

Vu et approuvé,
Lille, le

Le Doyen
de la Faculté des Sciences
de Lille,

M. PARREAU