

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

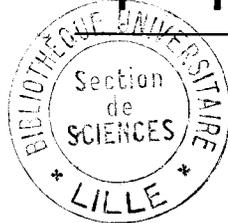
---

CENTRE DE 3<sup>e</sup> CYCLE D'ELECTRONIQUE

**THÈSE DE 3<sup>e</sup> CYCLE**

---

Contribution théorique à l'interprétation  
de la polarisation interfaciale dans  
les corps poreux



Membres du Jury : M. GABILLARD, Président  
M. LEBRUN, Examineur  
M. CONSTANT, Examineur

Présentée à Lille, le

1968

par

**Jean-Marie WACRENIER**

Ingénieur C N A M

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES :

MM. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON,  
CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN,  
KAMPE DE FERIET, KOURCANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET  
MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU,  
ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

---

DOYEN :

M. DEFRETIN, Biologie et Physiologie Animales

ASSESEURS :

MM. HEUBEL, Professeur de Chimie Minérale  
LEBRUN, Professeur en Electronique

PROFESSEURS :

MM. BACCHUS	Mathématiques Appliquées
BEAUFILS	Chimie
BONNEMAN	Chimie
BECART	Physique
BLOCH	Biologie et Physiologie Animales
BONTE	Sciences de la terre
BOUGHON	Mathématiques Pures
BOUISSET	Biologie et Physiologie Animales
BOURIQUET	Biologie Végétale
CELET	Sciences de la Terre
CONSTANT	Electronique, Electrotechnique t et Automatique
CORSIN	Sciences de la terre

MM. DECUYPER	Mathématiques Pures
DEDECKER	Mathématiques Pures
DEHORS	Electronique, Electrotechnique et Automatique
DELATTRE	Sciences de la terre
DELEAU	Sciences de la Terre
DELHAYE	Chimie
DESCOMBES	Mathématiques Pures
DURCHON	Biologie et Physiologie Animales
FOURET	Physiques
GABILLARD	Electronique, Electrotechnique et Automatique
GLACET	Chimie
GONTIER	Mathématiques Appliquées
HEIM DE BALSAC	Biologie et Physiologie Animales
HOCQUETTE	Biologie végétale
LEBEGUE	Botanique
Mme LEBEGUE	Physique
Mlle LENOBLE	Physique
MM. LIEBAERT	Electronique, Electrotechnique et Automatique, génie Electrique
LINDER	Biologie Végétale
LUCQUIN	Chimie
MARION	Chimie
MARTINOT LAGARDE	Mathématiques Appliquées
Mlle MARQUET	Mathématiques Pures
MENNESSIER	Géologie
MONTARIOL	Chimie
MONTREUIL	Chimie
MORIAMEZ	Physique
MOUVIER	Chimie
PEREZ	Physique
PHAM MAU QUAN	Mathématiques Pures
POUZET	Mathématiques Appliquées
PROUVOST	Sciences de la Terre
SAVARD	Chimie
SCHILTZ	Physique

MM. SCHALLER	Biologie et Physiologie Animale
Mme SCHWARTZ	Mathématiques Pures
MM. TILLIEU	Physique
TRIDOT	Chimie
VAZART	Botanique
VIVIER	Biologie et Physiologie Animales
WATERLOT	Sciences de la Terre
WERTHEIMER	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

Mme BADIER	Physique
BASTIANT	Mathématiques
MM. BELLET	Physique
BENABOU	Mathématiques Pures
BILLARD	Physique
BOILLET	Physique
BUI TRONG LIEU	Mathématiques Pures
CHERRUAULT	Mathématiques Pures
CHEVALIER	Mathématiques
DERCOURT	Sciences de la Terre
DEVRAINNE	Chimie
Mme DIXMIER	Mathématiques
M. DOUCET	Chimie
Mme DRAN	Chimie
MM. DUQUESNOY	Chimie
GOUDMAND	Chimie
GUILBAULT	Biologie et Physiologie Animale
GUILLAUME	Biologie Végétale
HANGAN	Mathématiques
HENRY	Physique
HERZ	Mathématiques Appliquées
HEYMAN	Physique
HUARD DE LA MAPRE	Mathématiques Appliquées
JOLY	Biologie et Physiologie Animales

MM. LABLACHE COMBIER	Chimie
LACOSTE	Biologie Végétale
LAMBERT	Physique
LANDAIS	Chimie
LEHMANN	Mathématiques Pures
Mme LEHMANN	Mathématiques Pures
MM. LOUCHEUX	Chimie
MAES	Physique
METTETAL	Zoologie
MONTEL	Physique
NGUYEN PHONG CHAU	Mathématiques
PANET	Electronique, Electrotechnique et Automatique
PARSY	Mathématiques Pures
RACZY	Physique
ROBERT	Calcul Numérique
SAADA	Physique
SEGARD	Chimie
TUDO	Chimie Minérale Appliquée
VAILLANT	Mathématiques Pures
VIDAL	Electronique, Electrotechnique et Automatique
Mme ZINN-JUSTIN	Mathématiques Pures.

A na Mère

A mes Soeurs

A mes Tantes

Ce travail a été effectué au Département Electronique, Electro-technique, Automatique, - Service de Radioélectricité et Electronique - Laboratoire de spectrométrie des solides - de la Faculté des Sciences de LILLE.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur GABILLARD d'avoir bien voulu m'accueillir dans ce service.

Je prie Monsieur le Professeur LEBRUN d'accepter l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir confié ce sujet, pour l'aide qu'il m'a apportée et pour les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur CONSTANT pour les conseils qu'il m'a donnés.

Je remercie les membres de l'équipe de recherche de Spectrométrie des solides et tout particulièrement Monsieur CHAPOTON avec qui j'ai développé l'étude du modèle de Wagner.

Je remercie encore tous mes camarades et le personnel du laboratoire qui m'ont apporté leur concours dans la préparation de ce travail.

## I N T R O D U C T I O N

Depuis quelques années une équipe de recherches dirigée par le Professeur LEBRUN a entrepris l'étude expérimentale à large bande de fréquence des propriétés diélectriques de corps poreux tels que zéolithes artificielles, gels de silice, alumines activées, etc...

Cette étude a montré l'existence de nombreux domaines d'absorption anormale d'énergie et a permis de dégager les principales caractéristiques de chacun d'eux. L'examen de ces caractéristiques permet de classer ces domaines en deux groupes principaux :

- a) les domaines du premier groupe (domaines I et II) qui semblent liés à des mécanismes de polarisation interfaciale.
- b) les domaines du second groupe qui sont de nature dipolaire (orientation, durée de vie, ... etc).

Dans ce travail, nous examinons quelques modèles théoriques qui permettent d'interpréter les domaines du premier groupe, et en particulier le domaine II.

L'exposé est divisé en trois parties. Dans la première nous rappelons quelques données sur la structure des différents corps poreux étudiés et sur les phénomènes de polarisation qui interviennent dans ces diélectriques. Nous donnons ensuite les principaux résultats expérimentaux et en particulier nous précisons les caractéristiques des différents domaines de relaxation du spectre hertzien. Dans la seconde partie, nous appliquons successivement deux modèles théoriques (le modèle de Wagner et le modèle de Trukhan) à l'étude de la polarisation interfaciale dans les corps poreux et nous montrons que ces modèles ne permettent pas d'interpréter le domaine II.

Nous indiquons ensuite, et ceci à notre connaissance n'a jamais été tenté, comment il faut modifier le modèle de Trukhan pour donner une explication possible de ce domaine. Enfin dans la troisième partie nous présentons une nouvelle théorie statistique de la polarisation interfaciale dans les corps poreux qui permet de tenir compte des fortes interactions entre les cavités.

## 1<sup>ère</sup> PARTIE

### CHAPITRE I

#### ETUDE EXPERIMENTALE (EXPOSE DES RESULTATS).

##### I.1. DESCRIPTION DES CORPS POREUX ETUDIES :

Les diélectriques étudiés au Laboratoire sont constitués de granules de matériau poreux plongés dans un milieu inerte du point de vue chimique et diélectrique (azote, huile de paraffine, résines synthétiques de faible permittivité... etc). Ce milieu inerte a pour effet d'éviter les échanges entre le solide et l'air ambiant et d'assurer la stabilité du produit durant un temps suffisamment long pour effectuer les mesures.

Les matériaux constituant les granules sont des solides minéraux poreux tels que : zéolithes artificielles, gels de silice, alumines activées, catalyseurs silice-alumine... etc. Ces corps sont caractérisés par une grande surface spécifique (de 100 à 800 m<sup>2</sup>/g) et par un volume poreux important (de l'ordre de 0,3 cm<sup>3</sup>/g). Ils possèdent des pores de rayon compris entre 10 Å (zéolithe 4 A) à environ 100 Å (gels de silice). Ces solides peuvent retenir, par adsorption, de grandes quantités de fluide (eau, NH<sub>3</sub>, ... etc). Ils sont utilisés dans l'industrie comme catalyseurs ou support de catalyseur, comme déssechant, tamis moléculaire, ... etc.

##### I.2. POLARISATION DANS LES CORPS POREUX - ETUDE EXPERIMENTALE

L'étude expérimentale a été menée en mesurant les composantes réelle et imaginaire de la permittivité complexe  $\epsilon^{\#} = \epsilon' - j \epsilon''$  des diélectriques hétérogènes constitués par les granules de matériau poreux et le milieu inerte.

Les mesures ont été effectuées dans une bande de fréquence comprise entre 0,1 Hz et 24 GHz et, dans chaque cas, sur échantillon unique. Les spectres ont été relevés en faisant varier l'un après l'autre différents paramètres : température, nature et quantité de fluide adsorbé, structure de la surface des corps poreux. Nous donnons page (8) quelques uns des spectres relevés.

Ces mesures électriques ont été complétées dans chaque cas par les résultats donnés par d'autres méthodes physico-chimiques : thermogravimétrie, analyse thermique différentielle.

Des exposés détaillés sur cette étude expérimentale ont été publiés dans différentes revues (5, 13, 23, 25, 26, 27, 35, 36, 37) et dans des colloques (24).

Nous rappelons seulement les principaux résultats.

L'analyse des spectres hertziens obtenus montre l'existence de nombreux domaines d'absorption anormale d'énergie que l'on peut diviser en deux groupes :

- les domaines du premier groupe (domaines I et II)
- les domaines du second groupe (domaines III et IV)

L'étude théorique des domaines du premier groupe fait l'objet de ce travail. Aussi, avant d'exposer en détail leurs caractéristiques, nous rappelons d'abord sommairement les propriétés des domaines du second groupe.

### I.3. PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES DOMAINES DU DEUXIEME GROUPE

Les caractéristiques des domaines du second groupe sont très proches de celles des phénomènes rencontrés dans l'étude des diélectriques homogènes (en particulier les liquides et les solides simples).

L'amplitude de ces domaines varie en fonction du nombre de relaxa-

teurs (ici le nombre de molécules polaires adsorbées) elle reste relativement faible, même pour de fortes concentrations de fluide adsorbé ( $\epsilon''_{\text{Max}} \sim 1$ ) pour des concentrations de 30 % en poids). La fréquence critique est assez élevée ( $f \sim 100$  MHz à  $25^\circ\text{C}$  pour les domaines du type III) et varie peu avec la concentration. La distribution des domaines est souvent forte. Nous donnons page (9) quelques exemples des spectres expérimentaux relevés.

Une analyse plus précise de ces propriétés (5, 14, 27, 29, 36) a permis de montrer que ces phénomènes sont liés à des mécanismes de polarisation dipolaire (orientation de molécules ou de groupements de molécules polaires, durée de vie de liaisons labiles... etc.).

#### I.4. CARACTERISTIQUES GÉNÉRALES DES DOMAINES DU 1<sup>er</sup> GROUPE

Les caractéristiques des domaines du 1<sup>er</sup> groupe sont très différentes. L'amplitude est très importante ( $\epsilon''_M \sim 10$  pour le domaine I,  $\epsilon''_M \sim 4$  pour le domaine II). Elle reste pratiquement constante en fonction de la concentration de fluide adsorbé. Par contre, la fréquence critique, qui est généralement basse, varie considérablement avec ce paramètre (de 0,1 à  $10^6$  Hz pour le domaine II par exemple). Les figures de la page (9) donnent quelques exemples de ces variations sur des spectres  $\epsilon'' = f(\text{fréquence})$ .

Il apparaît que seuls les mécanismes de polarisation interfaciale permettent de rendre compte facilement de ces caractéristiques. L'analyse de la structure des diélectriques hétérogènes étudiés permet de montrer qu'au moins deux phénomènes de ce type peuvent se rencontrer.

Si on examine en effet le diélectrique sous l'aspect macroscopique, nous voyons qu'il existe deux milieux de conductivités différentes :

- le granule poreux de permittivité  $\epsilon_i$  et de conductivité  $\sigma_i$
- le milieu inerte qui est généralement un bon isolant ( $\sigma_e = 0$ )

L'accumulation des charges électriques sur la surface des granules

peut créer un phénomène de polarisation interfaciale et donner naissance à l'un des domaines du premier groupe. Une étude expérimentale (39) menée sur un même matériau poreux étudié, soit sous forme de poudre soit sous forme d'une pastille comprimée, a montré que le domaine I disparaît dans les spectres hertziens obtenus avec la pastille. Il semble donc que le domaine I soit lié à un phénomène de polarisation dû à l'effet Maxwell-Wagner classique.

Si on examine maintenant le diélectrique sous l'aspect semi-microscopique en considérant un volume très petit par rapport aux dimensions d'un granule mais très grand vis à vis des dimensions atomiques ou moléculaires, il apparaît une autre hétérogénéité au niveau des pores du matériau. Nous rencontrons encore deux milieux :

- les cavités du milieu poreux remplies du fluide adsorbé
- la matrice constituant le milieu solide qui limite les cavités.

Il semble possible d'interpréter le domaine II comme étant lié à un mécanisme de polarisation interfaciale au niveau des pores. Mais l'application de la théorie de l'effet Maxwell-Wagner se heurte, dans ce cas à des difficultés qui proviennent des faibles dimensions des cavités.

Avant d'aborder l'étude de ces difficultés qui fait l'objet de la deuxième partie de ce travail, nous donnons ici les diverses caractéristiques du domaine II.

#### I.5. ETUDE EXPERIMENTALE DU DOMAINE II

Ce domaine possède toutes les caractéristiques générales des mécanismes du premier groupe. Il possède, de plus, certains caractères qui lui sont propres. Ces derniers permettent souvent de l'identifier.

Ces diverses caractéristiques sont les suivantes :

### A. Caractéristiques générales

a) L'amplitude  $\epsilon''_{\text{Max}}$  est importante et constante pour un corps donné en fonction de la concentration en fluide adsorbé et de la température ( $\epsilon''_{\text{Max}}$  de l'ordre de 5).

b) La fréquence critique varie considérablement en fonction de la teneur en produit adsorbé et de la température (de  $f_0 < 1 \text{ Hz}$  à  $f_0 \approx 1 \text{ MHz}$ ).

### B. Caractéristiques particulières

a) Pour les températures comprises entre 0 et 75°C, l'énergie d'activation diminue lorsque la concentration en fluide adsorbé augmente (par exemple, pour une alumine activée Pechiney,  $\Delta V$  varie de 0,87 à 0,40 eV lorsque la teneur en eau adsorbée passe de 2,5 à 16 % en poids). (Courbes page 10).

b) Pour une concentration en produit adsorbé donnée, l'énergie d'activation augmente brusquement lorsque la température devient inférieure à  $\approx 10^\circ\text{C}$  (par exemple pour une alumine Rhône-Poulenc contenant 13,9 % d'eau l'énergie d'activation passe de 0,3 à 0,88 eV).

c) La distribution du domaine est du type Cole et Cole (8, 9) pour les fréquences voisines de la fréquence critique. Aux fréquences plus élevées le domaine devient dissymétrique, l'amplitude est plus élevée que celle prévue par la distribution de Cole et Cole. (Courbe page 10).

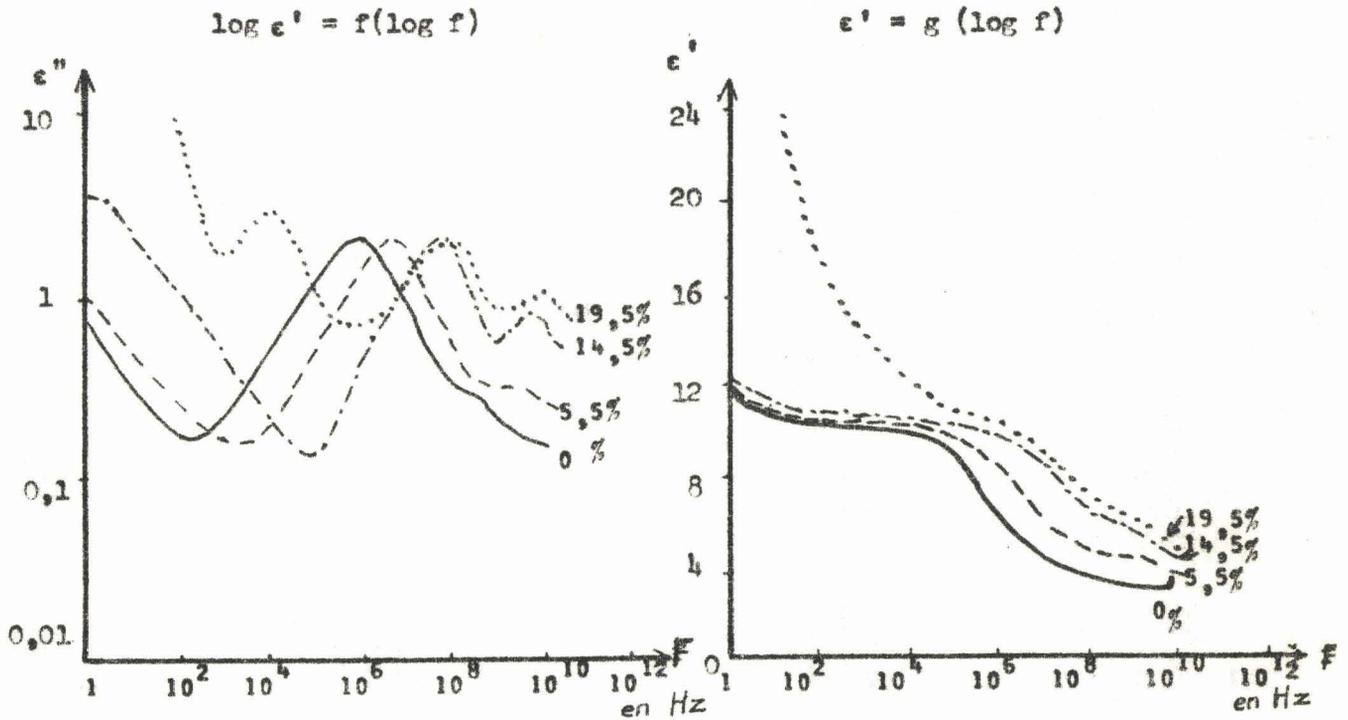
## I.6. CONCLUSION

Nous avons rappelé et résumé dans cette première partie les principaux résultats de l'étude expérimentale des propriétés diélectriques de différents corps poreux. Cette étude a montré l'existence de phénomènes de polarisation interfaciale liés à l'hétérogénéité des corps étudiés. Les principales caractéristiques de cette polarisation ont été mises en évidence.

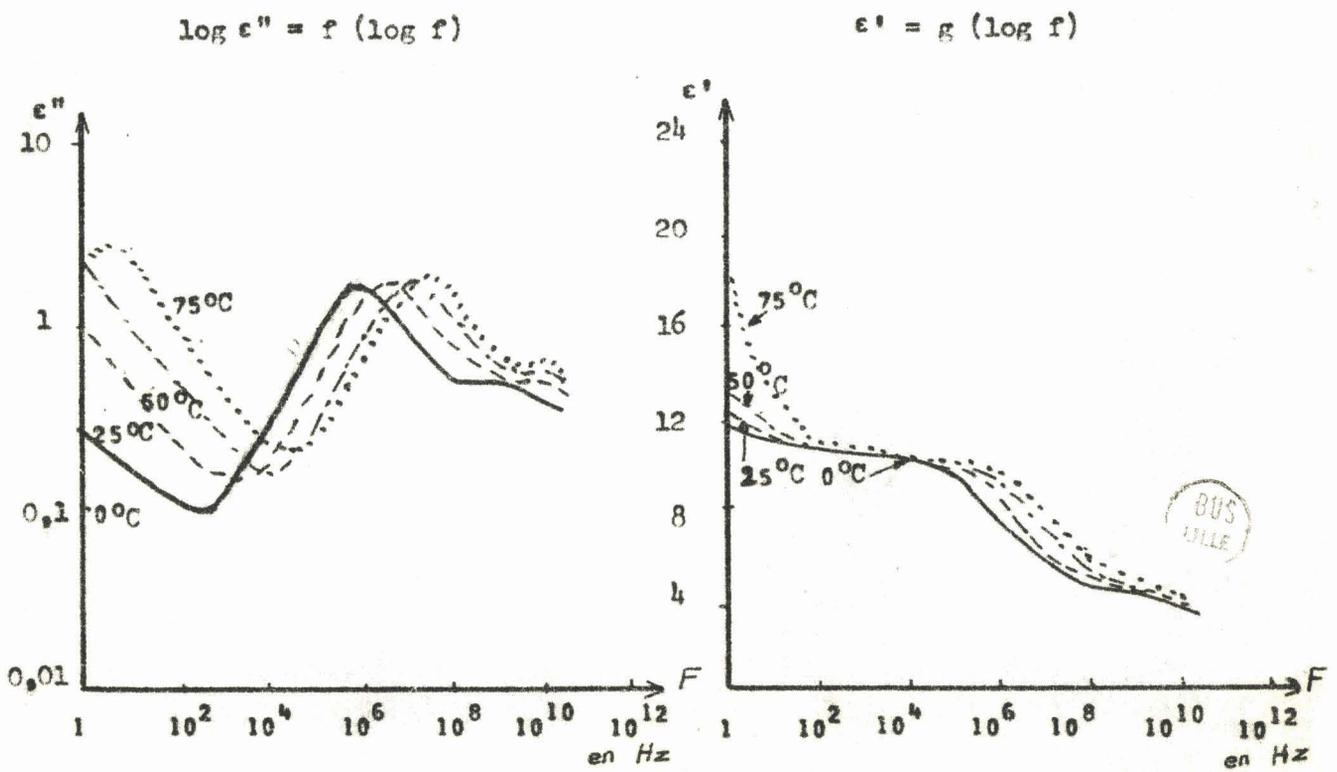
Pour interpréter ces phénomènes nous proposons dans ce qui suit quelques modèles théoriques de mécanismes de ce type.

Spectres hertziens d'une zéolithe 4 A (voir réf. (5)).

Température 25°C ; Paramètre : % en poids d'eau adsorbée



Pourcentage 5,5 % d'eau adsorbée ; paramètre : température

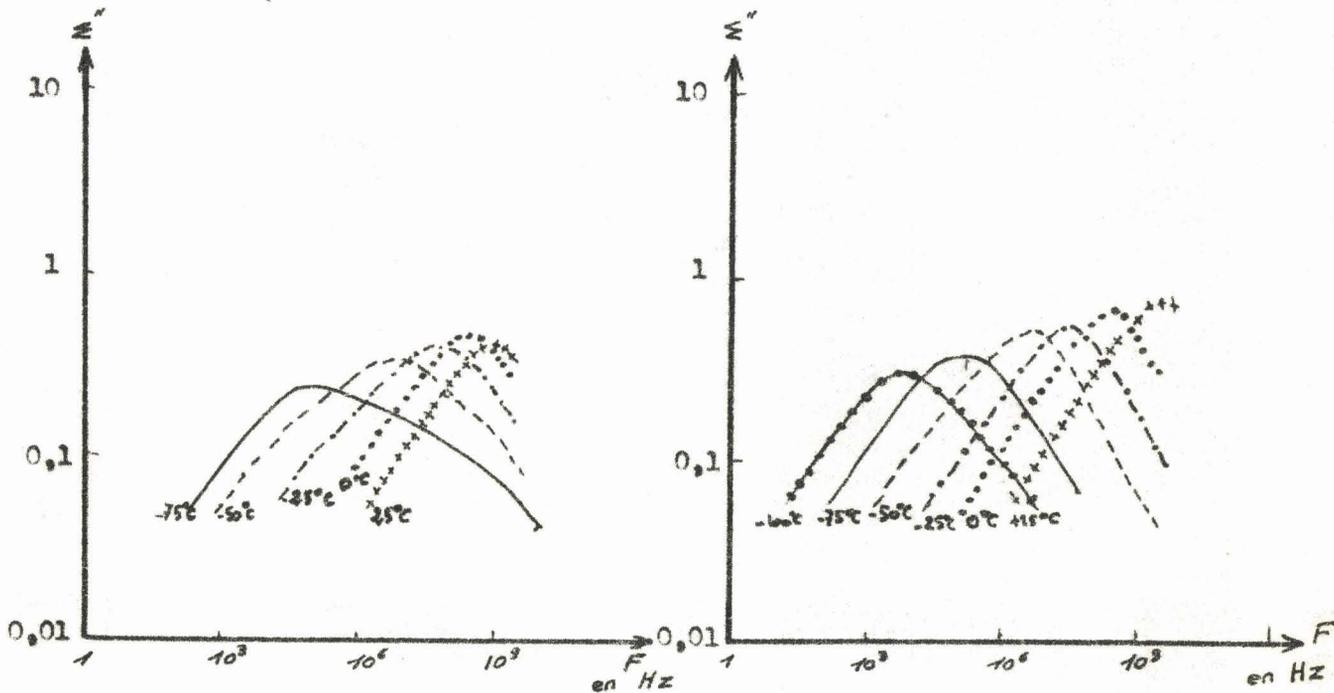


Etude expérimentale du domaine III (voir réf. 29)

gel de silice ; paramètre : Température

Pourcentage : 3,5 % d'eau adsorbée

Pourcentage : 7,1 % d'eau adsorbée



Etude expérimentale du domaine III (ref. 37)

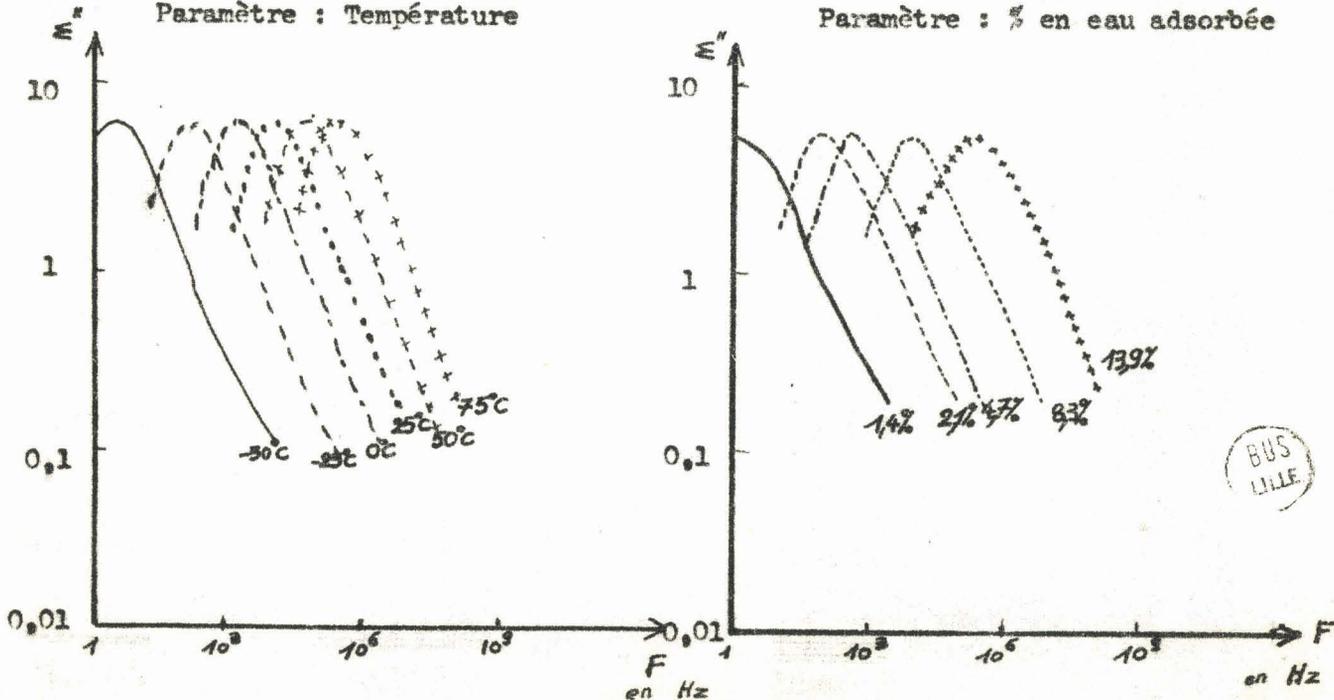
Alumine active provenant des établissements Rhône Poulenc

Pourcentage 8,3 % d'eau adsorbée

Température 25°C

Paramètre : Température

Paramètre : % en eau adsorbée



BUS LILLE

Courbe : Energie d'activation du domaine II en fonction du % en eau adsorbée (pourcentage en poids).

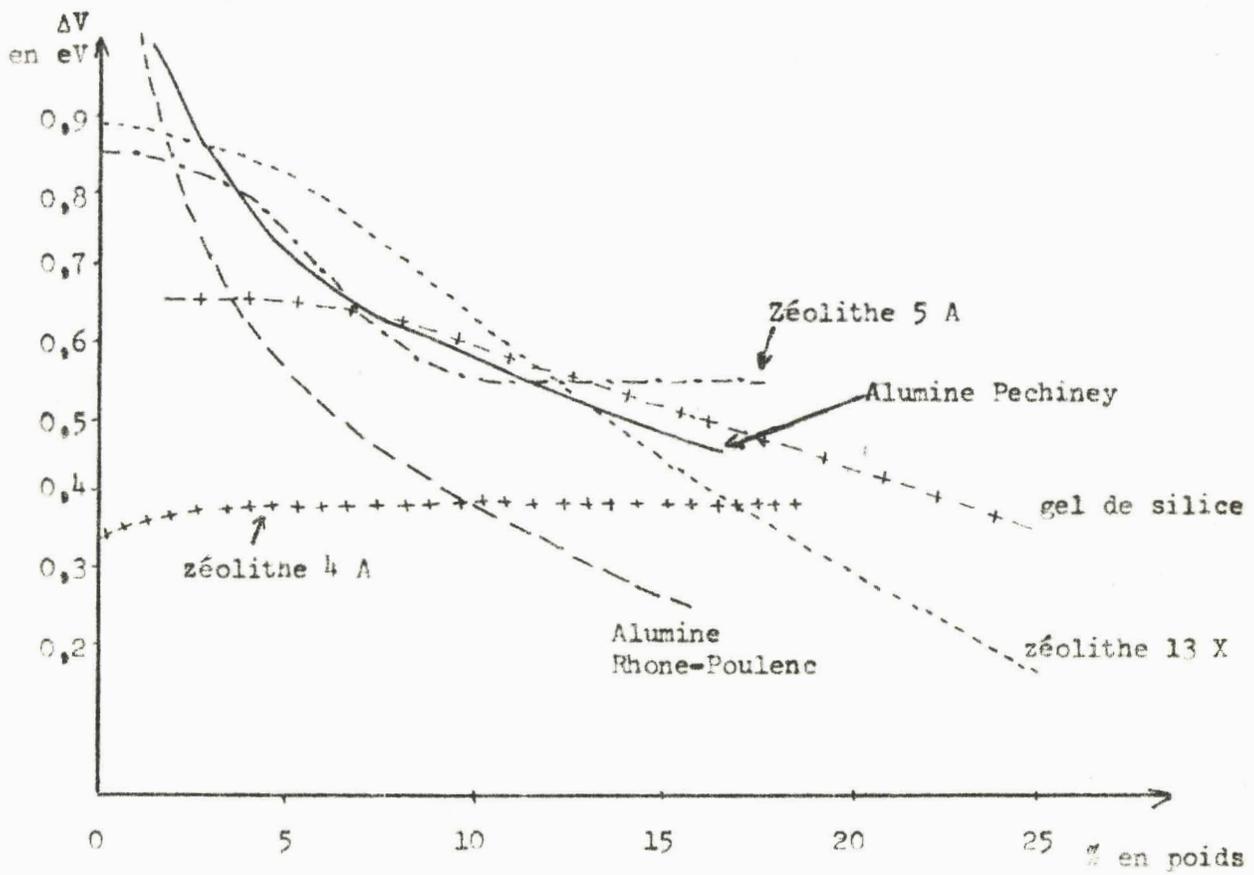
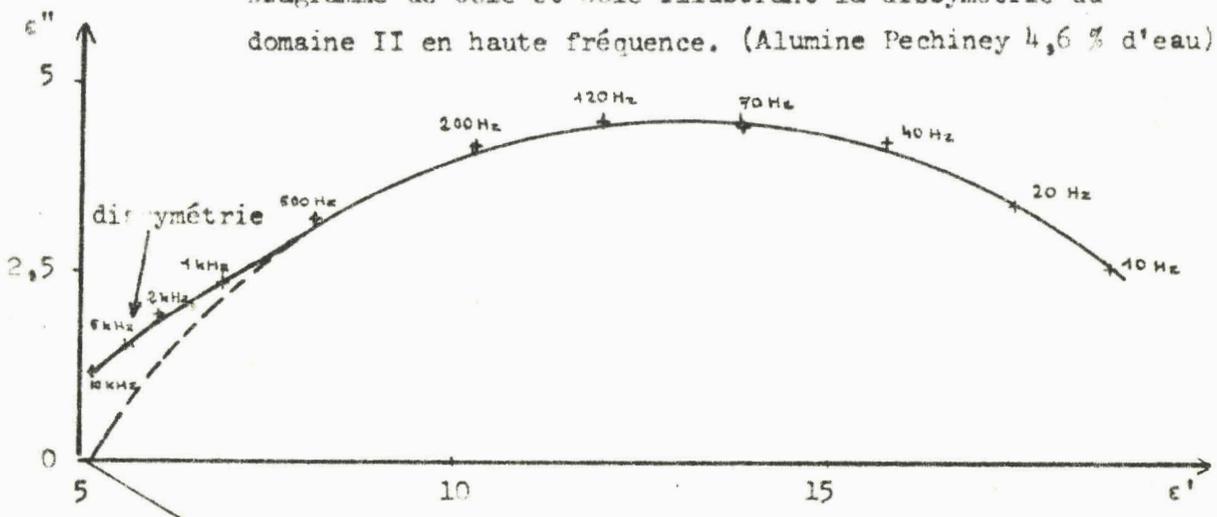


Diagramme de Cole et Cole illustrant la dissymétrie du domaine II en haute fréquence. (Alumine Pechiney 4,6 % d'eau)



## 2<sup>ème</sup> PARTIE

### APPLICATION DE MODELES THEORIQUES CLASSIQUES A L'ETUDE DE LA POLARISATION INTERFACIALE DANS LES CORPS POREUX

#### INTRODUCTION

Dans cette seconde partie nous étudions d'abord deux modèles théoriques classiques, le modèle de Wagner et le modèle de Trukhan, et nous tentons de les appliquer à l'étude de la polarisation interfaciale des corps poreux. Nous montrons qu'ils permettent d'interpréter le domaine I. Nous examinons ensuite comment il faut modifier le second de ces modèles pour donner une explication plausible du mécanisme responsable du domaine II.

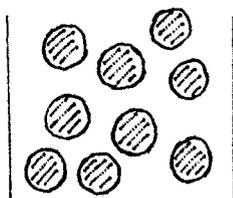
#### CHAPITRE II

##### EFFET MAXWELL - WAGNER

#### II.1. MODELE DE WAGNER

Un des premiers modèles théoriques permettant d'interpréter les phénomènes de polarisation interfaciale dans les diélectriques hétérogènes a été proposé par Wagner en 1914 (41).

Cet auteur considère un diélectrique constitué par des particules



sphériques d'un matériau homogène et isotrope de permittivité  $\epsilon_1$  et de conductivité  $\sigma_1$ , plongées dans un milieu homogène et isotrope de permittivité  $\epsilon_2$  et de conductivité  $\sigma_2$ .

Figure II.1

Pour calculer la permittivité apparente du diélectrique, il isole une particule plongée dans le milieu  $(\epsilon_2, \sigma_2)$  et calcule le potentiel électrique qui s'établit à l'intérieur et à l'extérieur de la particule lorsqu'on applique au système un champ électrique sinusoïdal de faible amplitude.

Wagner admet comme hypothèse essentielle que la densité de charges libres est partout nulle dans le volume, les charges positives et négatives se neutralisant en tout point sauf sur la surface de la particule. Dans ces conditions le potentiel obéit à l'équation de Laplace  $\Delta\phi = 0$  en tout point de l'espace. Il est alors facile de calculer le champ électrique à l'intérieur de la sphère et d'en déduire la polarisabilité complexe  $\alpha^{\#}$  de la particule. On obtient :

$$\alpha^{\#} = 4\pi a^3 \epsilon_2^{\#} \frac{\epsilon_1^{\#} - \epsilon_2^{\#}}{\epsilon_1^{\#} + 2\epsilon_2^{\#}} \quad (1)$$

où  $a$  est le rayon de la particule

avec

$$\epsilon_1^{\#} = \epsilon_1 - j \frac{\sigma_1}{\omega} \quad (2)$$

$$\epsilon_2^{\#} = \epsilon_2 - j \frac{\sigma_2}{\omega} \quad (3)$$

## II.2. FORMULE DE WAGNER

On peut obtenir la permittivité complexe apparente  $\epsilon^{\#}$  du diélectrique hétérogène considéré, d'une manière un peu différente de celle utilisée par Wagner, par l'intermédiaire de la formule de Clausius Mosotti (voir ref. 4 et 16) qui s'écrit dans ce cas :

$$\frac{\epsilon^{\#} - \epsilon_2^{\#}}{\epsilon^{\#} + 2\epsilon_2^{\#}} = \frac{N \alpha^{\#}}{3 \epsilon_2^{\#}} \quad (4)$$

où  $N$  est le nombre de particules par unité de volume.

En portant la valeur de  $\epsilon^{\#}$  donnée par l'équation (1) dans la relation (4) ; nous obtenons la relation de Wagner

$$\epsilon^{\#} = \epsilon_2^{\#} \frac{\epsilon_1^{\#} + 2 \epsilon_2^{\#} + 2 \theta (\epsilon_1^{\#} - \epsilon_2^{\#})}{\epsilon_1^{\#} + 2 \epsilon_2^{\#} - \theta (\epsilon_1^{\#} - \epsilon_2^{\#})} \quad (5)$$

où  $\theta$  est le rapport du volume des particules sur le volume total du diélectrique.

$$\theta = \frac{4 \pi a^3}{3} N \quad (6)$$

### II.3. APPLICATION A L'ETUDE DE LA POLARISATION INTERFACIALE DANS LES MILIEUX POREUX

La formule (5) a été établie par Wagner dans le cas où  $\epsilon_1^{\#}$  et  $\epsilon_2^{\#}$  sont donnés par les relations (2) et (3). Nous pouvons l'utiliser dans des cas plus généraux en suivant une méthode déjà employée par M. ARNOULT, SIXOU et DANSAS dans les diélectriques en feuillets (1, 2, 12, 32).

Si nous posons, d'une manière générale

$$\epsilon_1^{\#} = \epsilon_1' - j \epsilon_1'' \quad (7)$$

$$\epsilon_2^{\#} = \epsilon_2' - j \epsilon_2''$$

nous pouvons alors utiliser l'équation (5) dans l'étude de la polarisation interfaciale dans les milieux poreux.

### II.4. ETUDE DE LA POLARISATION INTERFACIALE AU NIVEAU DES GRANULES DE MATERIAU POREUX

Comme nous l'avons indiqué au début du chapitre précédent, les

diélectriques hétérogènes étudiés au laboratoire sont constitués par des granules de matériau poreux plongés dans un milieu inerte isolant.

Nous pouvons admettre, en première approximation, que les granules sont sphériques et que la permittivité complexe du matériau poreux varie en fonction de la fréquence suivant la relation

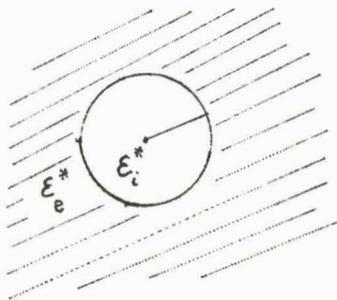


Figure II.2

$$\epsilon_i^{\#} = \epsilon_{\infty i} + \frac{\epsilon_{s i} - \epsilon_{\infty i}}{1 + j\omega \tau_i} - j \frac{\sigma_i}{\omega} \quad (8)$$

où  $\epsilon_{s i}$  et  $\epsilon_{\infty i}$  sont les permittivités du matériau poreux aux basses et hautes fréquences respectivement.

- $\tau_i$  le temps de relaxation d'un domaine de type Debye dû à un mécanisme de polarisation quelconque se présentant dans le corps poreux.
- $\sigma_i$  la conductivité du matériau poreux.

Ces granules sont plongés dans un milieu isolant de permittivité réelle

$$\epsilon_e^{\#} = \epsilon_e \quad (9)$$

Si nous portons les valeurs de  $\epsilon_i^{\#}$  et  $\epsilon_e^{\#}$  données par les relations (8) et (9) dans l'équation de Wagner:

$$\epsilon_a^{\#} = \epsilon_e^{\#} \frac{\epsilon_i^{\#} + 2 \epsilon_e^{\#} + 2 \theta' (\epsilon_i^{\#} - \epsilon_e^{\#})}{\epsilon_i^{\#} + 2 \epsilon_e^{\#} - \theta' (\epsilon_i^{\#} - \epsilon_e^{\#})} \quad (10)$$

où  $\epsilon_a^{\#}$  est la permittivité complexe apparente du diélectrique et  $\theta'$  le rapport du volume des granules sur le volume total, nous pouvons montrer que  $\epsilon_a^{\#}$  se met sous la forme

$$\epsilon_{\omega}^{\#} = \epsilon_{\infty a} + \frac{\Delta_m}{1 + j\omega \tau_m} + \frac{\Delta_n}{1 + j\omega \tau_n} \quad (11)$$

Le diélectrique hétérogène se comporte donc comme un matériau homogène fictif dont le spectre hertzien admet deux phénomènes de relaxation obéissant à des relations de type Debye. (voir ref. 11 et 16).

L'analyse des différentes grandeurs qui entrent dans la relation (10) est publiée (5, 6, 7, 39, 40). Nous rappelons ici les principaux résultats.

Dans le cas où :

- les deux domaines sont bien séparés ( $\tau_m \gg \tau_n$ )
- la conductivité des granules est assez faible (telle que  $\sigma_i \tau_i \ll \epsilon_0$ ) cette étude montre :

a) que le domaine m qui apparait en basse fréquence est dû à un mécanisme de polarisation interfaciale à la surface des granules, lié à la conductivité  $\sigma_i$

b) que l'amplitude de ce domaine est indépendante de la conductivité mais dépend surtout du facteur  $\theta'$ , c'est à dire pratiquement du tassement des granules (ceci est une caractéristique du domaine I expérimental).

c) que la fréquence critique du domaine m:

$$f_m = \frac{1}{2\pi \tau_m}$$

est proportionnelle à la conductivité  $\sigma_i$

d) que le domaine n est lié au domaine (  $\Delta_i = \epsilon_{si} - \epsilon_{\infty i}$ ,  $\tau_i$  ) qui existe dans le spectre hertzien du matériau poreux lui-même mais que son amplitude et sa fréquence critique sont légèrement différentes.

Ces conclusions ne sont pas modifiées lorsque le domaine, lié aux propriétés du matériau poreux, est distribué. Si la distribution est du type Cole et Cole avec un paramètre de distribution donné, on obtient un domaine n du même type avec le même paramètre.

De même s'il existe plusieurs domaines de relaxation dans le spectre hertzien du matériau poreux, on obtient, dans le spectre du diélectrique hétérogène, un domaine correspondant à chacun d'eux mais dont l'amplitude et la fréquence critique sont légèrement différentes.

#### Comparaison avec les résultats expérimentaux

Nous remarquons que les caractéristiques du domaine m sont semblables à celles du domaine I rencontré dans les spectres expérimentaux des diélectriques hétérogènes. Le modèle de Wagner permet donc d'interpréter ce phénomène. Il montre de plus que les autres domaines propres au matériau poreux sont légèrement translatés en amplitude et en fréquence par la présence du premier domaine. Une étude détaillée a été publiée (5, 39). Elle montre qu'il est possible d'évaluer ces modifications et d'obtenir ainsi le spectre hertzien du matériau poreux.

#### II.5. ETUDE DE LA POLARISATION INTERFACIALE AU NIVEAU DES PORES

Nous avons vu, dans la première partie, que le domaine II est probablement lié à un phénomène de polarisation interfaciale au niveau des pores. Il semble donc possible, à priori, d'appliquer le modèle de Wagner à l'étude de ce domaine.

Pour cela considérons les cavités des matériaux poreux comme des

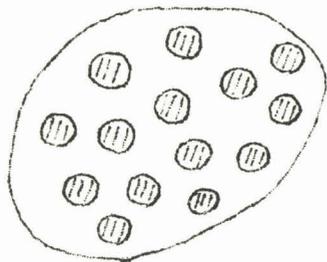


Figure II.3

inclusions sphériques, remplies d'un fluide adsorbé de permittivité  $\epsilon_1$  et de conductivité  $\sigma_1$ , disséminées dans un milieu solide de permittivité  $\epsilon_2$  et de conductivité  $\sigma_2$  très inférieure à  $\sigma_1$  ( $\sigma_2 \ll \sigma_1$ ).

La permittivité complexe du matériau poreux  $\epsilon_i^*$  peut être calculée au moyen de la formule de Wagner

$$\epsilon_i^{\#} = \epsilon_2^{\#} \frac{\epsilon_1^{\#} + 2 \epsilon_2^{\#} + 2 \theta (\epsilon_1^{\#} - \epsilon_2^{\#})}{\epsilon_1^{\#} + 2 \epsilon_2^{\#} - \theta (\epsilon_1^{\#} - \epsilon_2^{\#})} \quad (12)$$

où

$$\begin{aligned} \epsilon_1^{\#} &= \epsilon_1 - j \frac{\sigma_1}{\omega} \\ \epsilon_2^{\#} &= \epsilon_2 - j \frac{\sigma_2}{\omega} \end{aligned} \quad (13)$$

et où  $\theta$  est le rapport du volume des pores sur le volume total du matériau poreux.

En reportant les relations (13) dans la formule (12), on peut montrer que la permittivité du matériau poreux  $\epsilon_i^{\#}$  peut se mettre sous la forme

$$\epsilon_i^{\#} = \epsilon_{\infty i} + \frac{\Delta i}{1 + j \omega \tau_i} - j \frac{\sigma_i}{\omega} \quad (14)$$

avec

$$\tau_i = \frac{1}{\sigma_1} \frac{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2)}{1 - \theta} \quad (15)$$

$$\epsilon_{\infty i} = \epsilon_2 \frac{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 + 2 \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2)} \quad (16)$$

$$\Delta_i = \epsilon_{si} - \epsilon_{\infty i} = \frac{9\theta \epsilon_2^2}{(1 - \theta) \left[ \epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2) \right]} \quad (17)$$

$$\sigma_i = \sigma_2 \frac{1 + 2\theta}{1 - \theta} \quad (18)$$

Nous observons que le spectre hertzien du matériau poreux admet, dans le cadre des hypothèses faites, un domaine de relaxation du type Debye lié à un mécanisme de polarisation interfaciale. Nous remarquons que son amplitude ne dépend pas de la conductivité des phases en présence mais que, par contre, sa fréquence  $f_i$  est proportionnelle à la conductivité  $\sigma_1$  du fluide contenu dans les cavités.

$$f_i = \frac{1}{2\pi \tau_i} = \frac{\sigma_1}{2\pi} \frac{1 - \theta}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \quad (19)$$

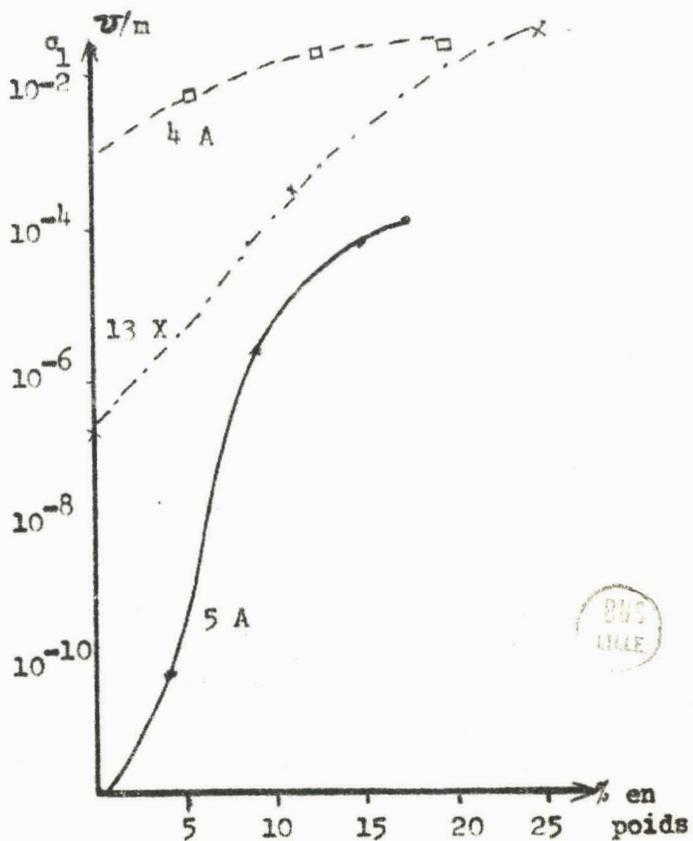
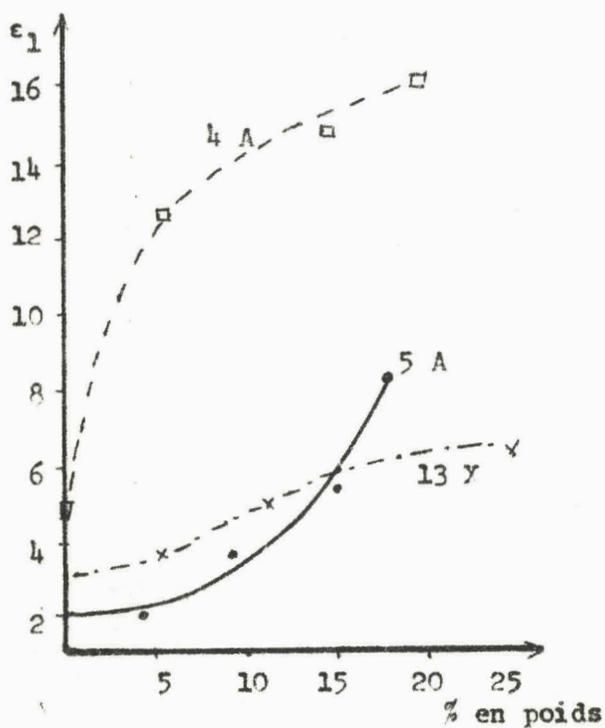
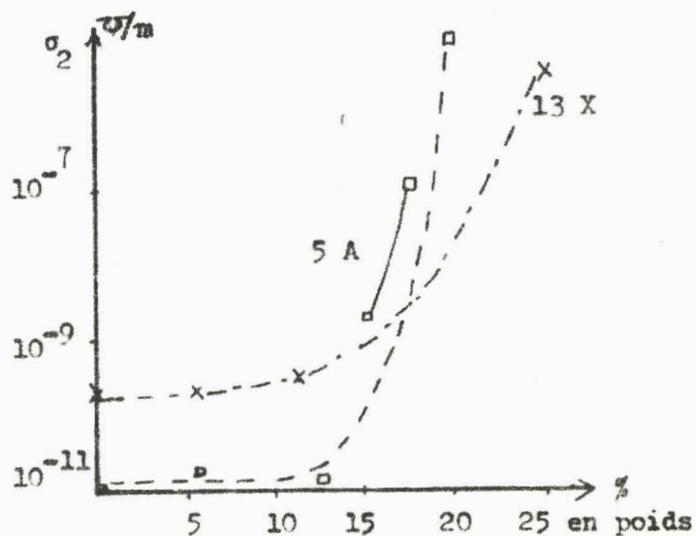
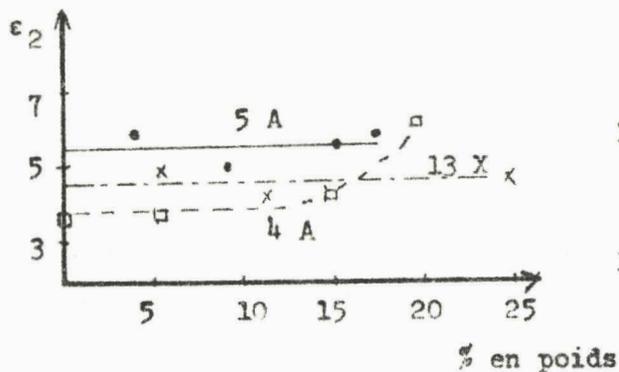
#### Comparaison avec les résultats expérimentaux

Nous avons tenté, en collaboration avec M. CHAPOTON, d'appliquer ce modèle à l'étude du domaine II. Nous avons calculé, à partir des résultats expérimentaux et en utilisant les relations précédentes un ordre de grandeur des permittivités ( $\epsilon_1, \epsilon_2$ ) et conductivité apparentes ( $\sigma_1, \sigma_2$ ) au niveau des cavités du matériau poreux. Nous avons obtenu des valeurs numériques pour ces différentes grandeurs qui sont tout à fait plausibles. Tous ces résultats ont été donnés (5, 6, 39, 40). Nous avons rassemblé sur les figures des pages (19) (20) quelques résultats sous forme de courbes valables pour des zéolithes et une alumine activée.

#### II.6. DISCUSSION ET CRITIQUE DU MODELE DE WAGNER

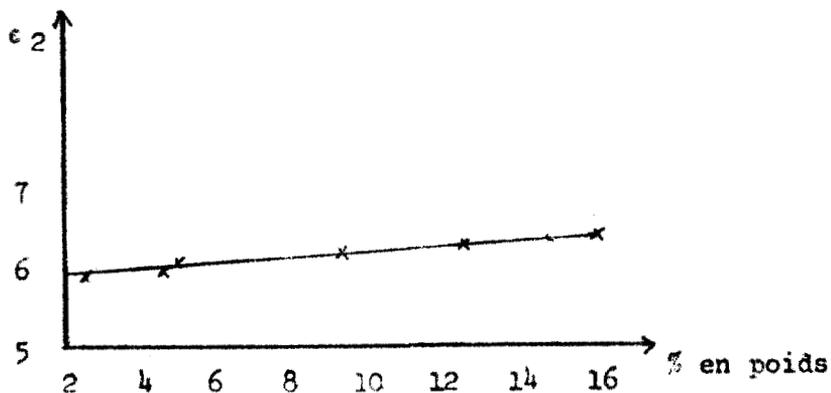
Le modèle de Wagner s'applique à des milieux macroscopiques et permet d'interpréter sans difficultés le mécanisme de polarisation interfaciale au niveau des granules responsable du domaine I. Cependant il est possible qu'il ne soit pas directement applicable à des systèmes physiques de petites dimensions tels que les cavités des corps poreux. En particulier il convient d'analyser avec soin l'hypothèse de la neutralité des charges dans le volume des cavités qui est admise par Wagner. Cette étude a été effectuée par Trukhan sur des modèles plans et sphériques.

Résultats des calculs effectués à partir de mesures faites  
 sur des zéolithes synthétiques 4A, 5A et 13 X  
 Courbes tirées de la thèse de M. Chapoton réf. (5)  
 (permittivités en valeurs réduites).

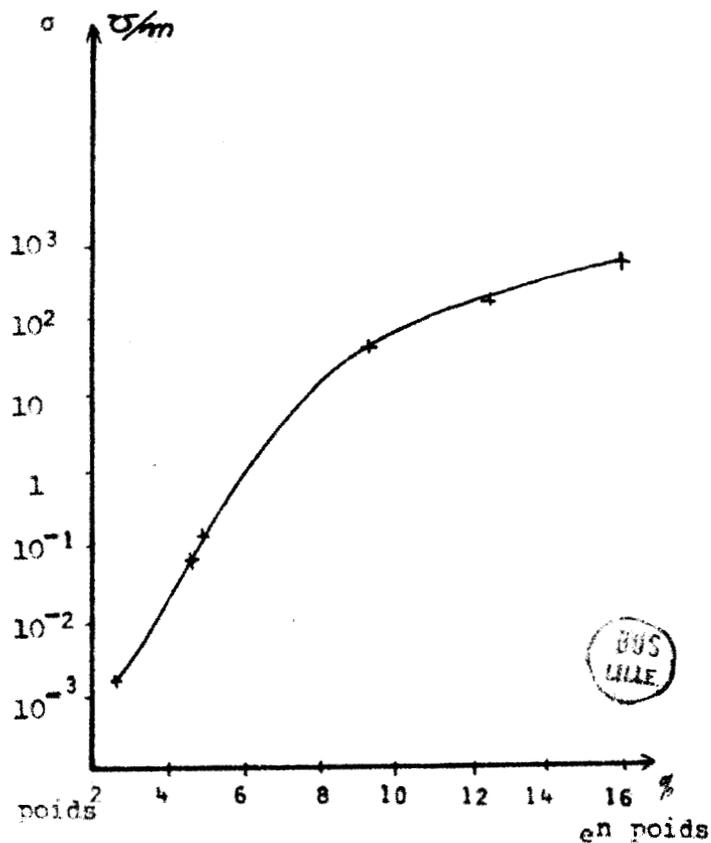
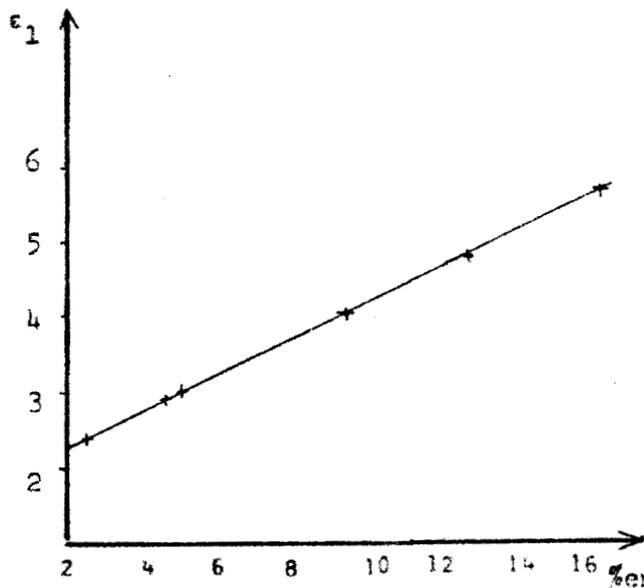


Résultats des calculs effectués à partir de mesures faites sur une alumine activée provenant des établissements Pechiney. (Voir ref. 39). (permittivités en valeurs réduites).

MILIEU LIMITANT LES CAVITES



MILIEU EMPLISSANT LES CAVITES



## CHAPITRE III

### MODELE DE TRUKHAN

#### III.1. INTRODUCTION

Nous ne donnons ici que les résultats de Trukhan concernant le modèle sphérique. Dans son article (33) l'auteur étudie la polarisation d'un milieu hétérogène formé d'inclusions sphériques conductrices disséminées dans un isolant, et soumis à un champ électrique sinusoïdal. Il suppose que les inclusions sont constituées d'un matériau contenant des porteurs de charges positives et négatives de mobilité égale. Nous supposons au contraire, dans ce qui suit, que pratiquement la mobilité des porteurs négatifs est négligeable vis à vis de celle des porteurs positifs. Cette hypothèse, qui nous semble préférable pour l'étude des corps poreux, ne modifie pas les conclusions de l'étude de Trukhan.

#### III.2. DESCRIPTION DU MODELE DE TRUKHAN

##### a) Equations générales

Considérons une sphère de matériau semiconducteur de permittivité  $\epsilon_1$ , contenant des porteurs de charges libres positives et négatives de densité  $N_+$  et  $N_-$  respectivement, de mobilités  $\mu_+$  et  $\mu_-$  et dont les coefficients de diffusion sont  $D_+$  et  $D_-$ . Cette sphère, de rayon  $a$ , est plongée dans un matériau isolant de permittivité  $\epsilon_2$ .

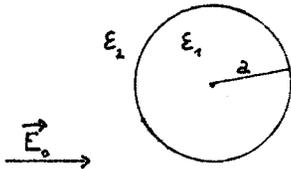


Figure III.1

On applique sur ce système un champ électrique sinusoïdal de la forme

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) e^{j \omega t} \quad (20)$$

A grande distance de la sphère, nous

avons ( $\vec{r} \rightarrow \infty$ ) et

$$E(\vec{r}) \rightarrow \vec{E}_0 = \text{Cte} \quad (21)$$

Dans ces conditions, la densité des charges des deux signes varie en tous points suivant les relations :

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_+}{\partial t} &= -\frac{1}{e} \operatorname{div} \vec{J}_+ = -\operatorname{div} (-N_+ \mu_+ \overrightarrow{\operatorname{grad} \phi_1} - D_+ \overrightarrow{\operatorname{grad} N_+}) \\ \frac{\partial N_-}{\partial t} &= -\frac{1}{e} \operatorname{div} \vec{J}_- = -\operatorname{div} (N_- \mu_- \overrightarrow{\operatorname{grad} \phi_1} - D_- \overrightarrow{\operatorname{grad} N_-}) \end{aligned} \quad (22)$$

où  $\phi_1$  est le potentiel à l'intérieur de la sphère qui est de la forme

$$\phi_1(\vec{r}, t) = \phi_1(\vec{r}) e^{j\omega t} \quad (23)$$

et  $J_+$  et  $J_-$  sont les densités de courant créées par les porteurs positifs et négatifs respectivement

Le potentiel  $\phi_1(r, t)$  obéit, de plus, à l'équation de Poisson

$$\Delta \phi_1 = -\frac{e}{\epsilon_1} (N_+ - N_-) \quad (24)$$

où  $\Delta$  représente l'opérateur Laplacien  
 $e$  désigne la charge électrique élémentaire  
 et  $\epsilon_1$  la permittivité du matériau à l'intérieur de la sphère.

Enfin la conservation de la charge donne

$$\int_V N_+(\vec{r}, t) dv = \int_V N_-(\vec{r}, t) dv \quad (25)$$

où les intégrales sont étendues au volume de la sphère.

Nous considérerons toujours, dans la suite, le cas où le champ électrique appliqué est faible. Nous avons alors dans ce cas

$$\begin{aligned} N_+(\vec{r}, t) &= n + n_+(\vec{r}) e^{j\omega t} \\ N_-(\vec{r}, t) &= n + n_-(\vec{r}) e^{j\omega t} \end{aligned} \quad (26)$$

avec  $|n_+| \ll n$  et  $|n_-| \ll n$

En reportant dans les relations (22) nous obtenons les équations linéarisées

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_+}{\partial t} &= j\omega n_+ = n \mu_+ \Delta \phi_1 + D_+ \Delta n_+ \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} &= j\omega n_- = -n \mu_- \Delta \phi_1 + D_- \Delta n_- \end{aligned} \quad (27)$$

et de même

$$\Delta \phi_1(\vec{r}) = -\frac{e}{\epsilon_1} (n_+ - n_-) \quad (28)$$

Si nous admettons que la mobilité  $\mu_-$  des porteurs négatifs est négligeable vis à vis de celle des porteurs positifs  $\mu_+$  nous avons

$$\mu_- = D_- = 0$$

ce qui entraîne  $n_-(\vec{r}) = 0$

Nous obtenons alors le système d'équations suivant :

$$j\omega n_+ = n \mu_+ \Delta \phi_1 + D_+ \Delta n_+ \quad (29)$$

$$\Delta \phi_1 = -\frac{e}{\epsilon_1} n_+ \quad (30)$$

b) Calcul de la densité de charge  $n_+(\vec{r})$

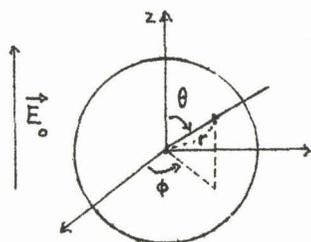
En reportant l'équation (30) dans (29) nous obtenons

$$\Delta n_+ - \gamma^2 n_+ = 0 \quad (31)$$

avec 
$$\gamma^2 = \frac{1}{\epsilon_1 D_+} (\sigma_1 + j\omega \epsilon_1) \quad (32)$$

et 
$$\sigma_1 = e n_+ \mu_+ \quad (33)$$

$\sigma_1$  est la conductivité limite du matériau à l'intérieur de la sphère. En résolvant l'équation (31) dans un système de coordonnées sphériques tel que celui de la fig. III.2, nous obtenons une solution régulière à l'origine de la forme



$$n_+(\vec{r}) = C \cos \theta f(\rho) \quad (34)$$

avec 
$$f(\rho) = \frac{1}{\rho} \left( \text{ch } \rho - \frac{\text{sh } \rho}{\rho} \right) \quad (35)$$

et 
$$\rho = \gamma r \quad (36)$$

Figure III.2

C est une constante d'intégration qui peut être déterminée à partir des conditions aux limites.

c) Calcul du potentiel  $\phi_1(\vec{r})$

En reportant la valeur de  $n_+(\vec{r})$  donnée par la relation (34) dans l'équation de Poisson (30), nous obtenons :

$$\Delta \phi_1 = - \frac{e}{\epsilon_1} \cdot C \cdot \cos \theta \cdot f(\rho)$$

La résolution de cette équation donne

$$\phi_1(\vec{r}) = \left[ Br - \frac{e C D_+}{\sigma_1 + j\omega \epsilon_1} f(\rho) \right] \cos \theta \quad (37)$$

D'autre part le potentiel  $\phi_2$  à l'extérieur de la sphère obéit à l'équation de Laplace

$$\Delta \phi_2 = 0$$

dont la solution, compte tenu de la valeur asymptotique  $E_0$  du champ électrique à l'infini, peut être prise sous la forme

$$\phi_2 = \left( \frac{A}{r^2} - E_0 r \right) \cos \theta$$

Les constantes A, B et C peuvent être déterminées au moyen des conditions aux limites suivantes :

- la composante normale du courant électrique sur la surface de la sphère est nulle (pas de charges superficielles)
- le potentiel est continu sur la surface
- la composante normale du vecteur excitation du champ électrique est continue sur la surface (pas de charges superficielles).

Nous avons donc :

$$J_{N1}(a) = 0$$

$$\phi_1(a) = \phi_2(a)$$

$$\epsilon_1 \left( \frac{\partial \phi_1}{\partial r} \right)_{r=a} = \epsilon_2 \left( \frac{\partial \phi_2}{\partial r} \right)_{r=a}$$

En tenant compte de ces relations nous obtenons facilement

$$\phi_1(\vec{r}) = \frac{-3 \epsilon_2 \left[ r + \frac{\sigma_1}{j\omega \epsilon_1} \frac{f(\rho)}{\left(\frac{\partial f(\rho)}{\partial r}\right)_{r=a}} \right] E_0 \cos \theta}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 + \frac{\sigma_1}{j\omega \epsilon_1} (\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 F)} \quad (38)$$

ainsi que

$$n_+(\vec{r}) = \frac{3 \epsilon_2 \frac{\sigma_1}{\epsilon_1 D} \left(1 + \frac{\sigma_1}{j\omega \epsilon_1}\right) \cdot \frac{f(\rho)}{\left(\frac{\partial f(\rho)}{\partial r}\right)_{r=a}} \cdot E_0 \cos \theta}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 + \frac{\sigma_1}{j\omega \epsilon_1} (\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 F)} \quad (39)$$

avec

$$F = \frac{f(\gamma a)}{a \left(\frac{\partial f(\rho)}{\partial r}\right)_{r=a}} \quad (40)$$

Trukhan a analysé les relations (38) et (39) dans le cas général. Nous nous contenterons ici de préciser deux cas limites qui se présentent dans l'étude de la polarisation dans les corps poreux et qui correspondent, l'un aux systèmes macroscopiques et l'autre aux systèmes microscopiques.

### III.3. ETUDE DES DEUX CAS LIMITES

Avant d'aborder cette étude, considérons la variable  $\rho = \gamma r$  qui intervient dans les relations précédentes. Les équations (32) et (36) donnent

$$\rho = \gamma r = r \sqrt{\frac{1}{\epsilon_1 D_+} (\sigma_1 + j\omega \epsilon_1)}$$

en utilisant la relation d'Einstein

$$D_+ = \frac{k T \mu_+}{e}$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température en degrés Kelvin;  
 $\rho$  peut s'écrire

$$\rho = r \sqrt{\frac{1}{h^2} + j \frac{\omega}{D_+}} \quad (41)$$

où nous avons introduit la longueur

$$h = \sqrt{\frac{k T \epsilon_1}{e^2 n}} \quad (42)$$

qui est appelée longueur de Debye.

Aux basses fréquences, le terme imaginaire, sous le radical de (41), est en général inférieur au terme réel ou, au plus, du même ordre. Nous voyons que les modules de  $\rho$  et de  $\gamma a$  sont de l'ordre de  $\frac{a}{h}$

On rencontre deux cas principaux :

-  $a \gg h$  (systèmes macroscopiques)

-  $a \ll h$  (systèmes microscopiques)

Ces deux cas correspondent aux deux phénomènes de polarisation interfaciale que l'on observe dans les corps poreux, le premier au niveau des granules ( $a \gg h$ ), le second au niveau des pores ( $a \ll h$ ).

a) Etude du premier cas  $a \gg h$

Nous avons dans ce cas  $|\gamma a| \gg 1$

Les relations (35) et (40) donnent

$$\begin{aligned} & F = 0 \\ \text{d'où, d'après (38)} \quad \phi_1(r) &= \frac{-3 \epsilon_2 \left[ r + \frac{\sigma_1}{j\omega \epsilon_1} \frac{f(\rho)}{\left(\frac{\partial f(\rho)}{\partial r}\right)_{r=a}} \right]}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - j \frac{\sigma_1}{\omega}} E_0 \cos \theta \end{aligned}$$

Pour  $r$  compris entre 0 et  $a$  et pour les fréquences considérées le second terme est négligeable devant le premier (cette hypothèse, qui doit être vérifiée à posteriori dans chaque cas, est généralement valable en première approximation). Nous avons donc :

$$\phi_1(r) = - E_1 r \cos \theta$$

avec

$$E_1 = \frac{3 \epsilon_2 E_0}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - j \frac{\sigma_1}{\omega}} \quad (43)$$

$E_1$  est le champ électrique à l'intérieur de la sphère. De même (39) donne

$$n_+(r) = \frac{3 \epsilon_2 \frac{\sigma_1}{eD_+} \left(1 + \frac{\sigma_1}{j\omega \epsilon_1}\right)}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - j \frac{\sigma_1}{\omega}} \cdot \frac{f(\rho)}{\left(\frac{\partial f(\rho)}{\partial r}\right)_{r=a}} E_0 \cos \theta \quad (44)$$

On peut calculer le moment électrique de la sphère en remarquant qu'il est formé de la somme de deux termes, l'un dû à la polarisation du matériau par le champ  $E_1$ , l'autre dépendant de la distribution des charges libres  $n_+(r)$ . On trouve en première approximation que le moment total est proportionnel au champ appliqué  $E_0$  ce qui permet de définir la polarisabilité de la sphère  $\alpha^M$  :

$$\alpha^M = 4 \pi a^3 \epsilon_2 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2 - j \frac{\sigma_1}{\omega}}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - j \frac{\sigma_1}{\omega}} \quad (45)$$

Nous remarquons que (45) a la même forme que l'équation (1) qui donne la polarisabilité dans le modèle de Wagner. La suite du calcul est identique et on trouve que la permittivité complexe d'un diélectrique composé de sphères du type considéré, dispersées dans un milieu isolant de permittivité  $\epsilon_2$  est donnée par la relation de Wagner (1) avec :

$$\epsilon_1^{\#} = \epsilon_1 - j \frac{\sigma_1}{\omega}$$

$$\epsilon_2^{\#} = \epsilon_2$$

Nous avons vu, dans le chapitre II que, dans ce cas, il apparait un phénomène de polarisation interfaciale (effet Maxwell - Wagner) lié à une accumulation des charges libres sur la surface des sphères.

Ceci montre que le cas ( $a \gg h$ ) peut être étudié par la théorie macroscopique de Wagner.

b) Etude du deuxième cas  $a \ll h$

Ceci correspond à  $|\gamma a| \ll 1$

Ce qui donne  $F \approx 1$  et 
$$\frac{f(\gamma r)}{\left( \frac{\partial f(\gamma r)}{\partial r} \right)_{r=a}} = r$$

Les relations (38) et (39) prennent alors la forme

$$\phi_1(\vec{r}) = - E_1 r \cos \theta$$

$$n_+(\vec{r}) = E_1 \frac{\sigma_1}{e D_+} r \cos \theta \quad (46)$$

avec

$$E_1 = \frac{3 \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2} E_0 \quad (47)$$

Nous remarquons que le champ électrique à l'intérieur de la sphère est réel de même que la polarisabilité qui, en première approximation, est égale à

$$\alpha = 4 \pi a^3 \epsilon_2 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2} \quad (48)$$

La permittivité d'un diélectrique composé de sphères de ce type plongées dans un milieu de permittivité  $\epsilon_2$  peut être obtenue en utilisant la relation de Clausius Mosotti. On obtient

$$\epsilon = \epsilon_2 \frac{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 + 2 \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2)} \quad (49)$$

où  $\theta$  est le rapport du volume des sphères sur le volume total. Nous remarquons que  $\epsilon$  est réel. Il n'y a donc pas de mécanisme de polarisation interfaciale dans le cas où les dimensions des sphères sont petites vis à vis de la longueur de Debye  $h$ .

### III.4. DISCUSSION DES RESULTATS DU MODELE DE TRUKHAN

Les résultats précédents montrent que le modèle de Trukhan permet d'interpréter les mécanismes de polarisation interfaciale dans les systèmes macroscopiques. A la limite, pour des inclusions de grandes dimensions vis à vis de la longueur de Debye, ces phénomènes sont identiques à ceux décrits par la théorie de Wagner. Il est donc possible d'interpréter le domaine I rencontré dans l'étude des corps poreux par un mécanisme de ce type.

Par contre ce modèle ne permet pas de rendre compte de la polarisation interfaciale au niveau des cavités de petites dimensions que l'on rencontre dans ces corps. Le domaine II n'est donc pas lié à un effet du type Maxwell-Wagner simple.

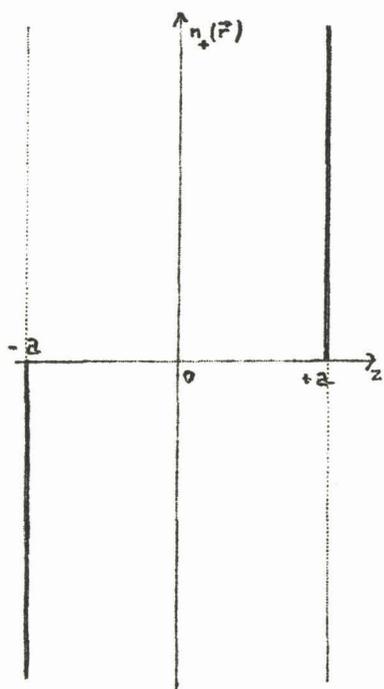
On peut par ailleurs montrer que l'introduction d'effets de génération et de recombinaison des charges dans le volume de la sphère ne modifie pas ces conclusions.

III.5. REMARQUES SUR LA DISTRIBUTION DES CHARGES A L'INTERIEUR D'UNE SPHERE

Pour mieux préciser les effets observés et les difficultés rencontrées dans l'interprétation du domaine II, comparons les distributions de charge à l'intérieur de la sphère dans les deux cas asymptotiques considérés précédemment et la distribution uniquement superficielle postulée par Wagner.

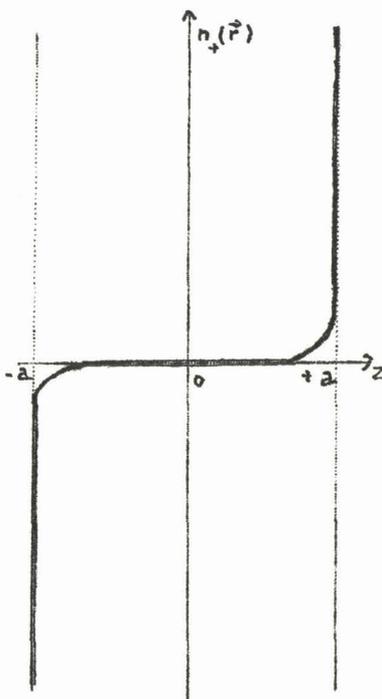
Dans le premier cas ( $a \gg h$ ), la densité des charges  $n_+(r)$  est donnée par la relation (44). Elle est nulle au centre de la sphère et varie comme  $\frac{\exp(\gamma r)}{r} \cos \theta$  au voisinage de la surface. Nous voyons que lorsque le rayon  $a$  est assez grand ( $|\gamma a| \gg 1$ ),  $n_+(r)$  se rapproche de la distribution superficielle de Wagner. Si nous traçons la variation de  $n_+(\vec{r})$  le long de l'axe Oz par exemple, nous obtenons les fig. (III.3) et (III.4).

Dans le second cas ( $a \ll h$ ), la densité de charge est donnée par la relation (46). Nous voyons que sa variation suivant la direction radiale est linéaire. Suivant l'axe Oz nous obtenons la fig. (III.5).



Wagner

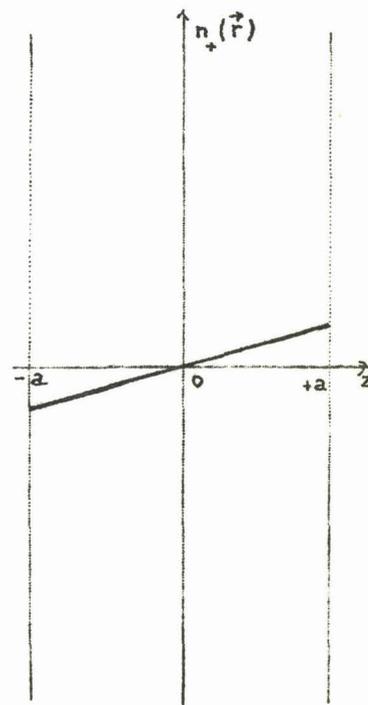
Fig. III.3



$a \gg h$

Trukhan

Fig. III.4



$a \ll h$

Fig. III.5

L'examen des figures précédentes montre que la présence d'un mécanisme de polarisation interfaciale est liée à l'existence d'une densité de charge importante au voisinage immédiat de la surface de la sphère. Dans le troisième cas, une forte densité de charge au voisinage de la surface ne peut s'établir en raison des interactions électrostatiques entre les porteurs.

Nous remarquons que ceci est dû essentiellement au fait que, dans le modèle de Trukhan, on suppose que la zone superficielle des inclusions est totalement inactive. Or ceci n'est pas le cas dans les corps poreux où la surface des cavités est souvent, au contraire, très active et permet l'existence des phénomènes d'adsorption chimique. Ceci peut se traduire par la présence d'une distribution superficielle de pièges susceptibles de retenir les charges libres se déplaçant dans les cavités et, par conséquent, capables de créer une charge supplémentaire sur la surface si l'interaction entre les porteurs de charge et la surface est importante.

### III.6. CONCLUSION

Pour interpréter le phénomène de polarisation interfaciale au niveau des pores il convient donc de compléter le modèle de Trukhan afin de tenir compte de l'activité superficielle des cavités des corps poreux. C'est ce qui est tenté dans le chapitre suivant.

## CHAPITRE IV

### ETUDE D'UN MODELE TENANT COMPTE DE L'ACTIVITE SUPERFICIELLE DES PORES

#### IV.1. DESCRIPTION DU MODELE

Considérons une cavité sphérique de rayon  $a$  fig. (IV.1), remplie d'un fluide conducteur, et limitée par un milieu solide isolant de permittivité

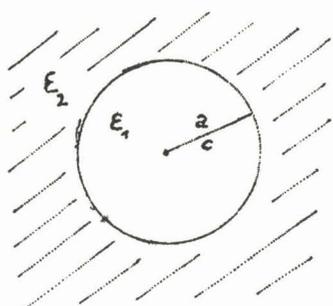


Figure IV.1

réelle  $\epsilon_2$ . Le fluide conducteur est constitué en partie par des molécules du fluide adsorbé plus ou moins dissociées, et nous supposons que les porteurs de charges majoritaires sont des ions de charge positive et négative qui apparaissent du fait de la dissociation des molécules adsorbées.

Supposons de plus que la surface de la cavité est "active", c'est à dire qu'elle est susceptible de piéger des molécules adsorbées ainsi que des porteurs de charges. Il existe alors une distribution superficielle de pièges et nous définirons par conséquent, une densité superficielle de charges piégées.

#### IV.2. EQUATIONS GENERALES

Considérons d'abord les phénomènes qui interviennent dans le volume. Nous prendrons ici, pour l'essentiel, les hypothèses adoptées par Mc. Donald (28) dans une étude sur les effets de la polarisation dans les métaux alcalins et les électrolytes. (Nous verrons que les phénomènes de génération et recombinaison, dans le volume que nous introduirons ici pour plus de généralité, n'entraînent pas d'effets supplémentaires dans le cas étudié).

Soient :

$N'$  : la densité des centres neutres (molécules adsorbées des couches supérieures) avant qu'il y ait eu dissociation. Nous supposons que la distribution initiale de ces centres est uniforme et que leur mobilité est négligeable.

$N_+$  : la densité des porteurs de charge positive, de mobilité  $\mu$  et de coefficient de diffusion  $D$ .

$N_-$  : la densité des porteurs de charge négative, dont nous supposons, comme précédemment, la mobilité et le coefficient de diffusion négligeables devant  $\mu$  et  $D$ .

En raison du mouvement des charges positives et des dissociations et recombinaisons,  $N_+$  et  $N_-$  sont, en général, des fonctions du temps et de la position du point où on les calcule. Nous repérons cette position par rapport au centre de la cavité par le vecteur  $\vec{r}$ .

Dans une dissociation, un centre neutre produit un porteur négatif et un porteur positif mobile. Le nombre de porteurs produits en  $\vec{r}$  est proportionnel à la densité des centres neutres en ce point. La constante de proportionnalité  $k_1$  dépend de la température. Après quelques dissociations, la densité des centres neutres sera fonction de  $\vec{r}$  et du temps ; nous la notons  $N_c(\vec{r}, t)$ .

D'autre part, les porteurs de charge positive et négative peuvent se recombiner pour redonner des centres neutres. Nous admettons que le nombre de recombinaisons au point  $\vec{r}$  (au temps  $t$ ) est proportionnel à la concentration des porteurs positifs et négatifs en ce point au même instant. Nous avons donc  $k_2 N_+ N_-$  recombinaisons par unité de volume et unité de temps. La constante  $k_2$  dépend aussi de la température.

A partir de ces hypothèses, les équations d'évolution s'écrivent :

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_+}{\partial t} &= k_1 N_c - k_2 N_+ N_- + D \Delta N_+ + \mu \operatorname{div} (N_+ \overrightarrow{\operatorname{grad} \phi_1}) \\ \frac{\partial N_-}{\partial t} &= k_1 N_c - k_2 N_+ N_- \\ \frac{\partial N_c}{\partial t} &= -k_1 N_c + k_2 N_+ N_- \end{aligned} \quad (50)$$

où  $\phi_1(\vec{r}, t)$  est le potentiel électrique dans la cavité qui obéit à l'équation de Poisson.

$$\Delta \phi_1(\vec{r}, t) = - \frac{e}{\epsilon_1} (N_+ - N_-) \quad (51)$$

où  $\epsilon_1$  est la permittivité du milieu fluide qui remplit la cavité que nous supposons réelle.

Remarque :

Il apparait que, dans le cadre des hypothèses faites, seul le mouvement des charges positives est responsable des mécanismes observés. Il est évident que les conclusions en ce qui concerne la permittivité complexe, seraient inchangées si les seuls porteurs mobiles étaient chargés négativement.

Considérons maintenant les phénomènes qui interviennent à la surface de la cavité. Soit  $N_p$  la densité superficielle des pièges. Nous supposons que la distribution initiale de ces pièges est uniforme. Nous admettons qu'ils peuvent retenir, sur la surface, des charges positives. Le nombre de charges négatives ainsi que le nombre de molécules adsorbées (1<sup>ère</sup> couche) fixées éventuellement sur la surface sont supposés constants.

Soit  $\hat{N}_+$  la densité superficielle des porteurs de charges positives piégés. A chaque instant et en tous points de la surface, des charges sont libérées et d'autres sont captées par les pièges. Le nombre de charges libérées

au point  $\vec{a}$  ( au temps  $t$ ) est proportionnel à la densité des porteurs fixés en ce point au même instant. De même le nombre de charges qui, au temps  $t$ , sont capturées au point  $\vec{a}$  est proportionnel à la fois à la densité des charges libres au voisinage de ce point et au nombre de pièges inoccupés en ce point au même instant.

L'équation d'évolution de la densité des porteurs positifs piégés est de la forme :

$$\frac{d\hat{N}_+}{dt} = - g \hat{N}_+ + C' (N_p - \hat{N}_+) N_+ (\vec{a}, t) \quad (52)$$

où  $g$  est un coefficient de génération des porteurs hors des pièges et  $C'$  le taux de capture des charges par les pièges vides.

On applique sur ce système un champ électrique sinusoïdal de la forme :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) e^{j\omega t} \quad (53)$$

avec, à l'infini, ( $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ )

$$\vec{E}(\vec{r}) \rightarrow \vec{E}_0 = \text{Cte} \quad (54)$$

Le potentiel  $\phi_1$  à l'intérieur de la sphère prend alors la forme

$$\phi_1(\vec{r}, t) = \phi_1(\vec{r}) e^{j\omega t} \quad (55)$$

De même que dans le modèle précédant, nous supposons que le champ appliqué est faible. Nous avons dans ce cas :

$$\begin{aligned}
 N_+(\vec{r}, t) &= n + n_+(\vec{r}) e^{j\omega t} \\
 N_-(\vec{r}, t) &= n + n_-(\vec{r}) e^{j\omega t} \\
 N_c(\vec{r}, t) &= N' - n + n_c(\vec{r}) e^{j\omega t} \\
 \hat{N}_+(\vec{a}, t) &= \hat{n} + \hat{n}_+(\vec{a}) e^{j\omega t}
 \end{aligned}
 \tag{56}$$

avec

$$\begin{aligned}
 |n_+| &\ll n \\
 |n_-| &\ll n \\
 |n_c| &\ll N' - n \\
 |\hat{n}_+| &\ll \hat{n}
 \end{aligned}
 \tag{57}$$

Avec ces hypothèses nous obtenons à partir des équations (50), (51) et (52), le système suivant :

a) Dans le volume

$$\begin{aligned}
 j \omega n_+ &= k_1 n_c - k_2 (n_+ + n_-) n + D \Delta n_+ + \mu n \Delta \phi_1 \\
 j \omega n_- &= -j \omega n_c = k_1 n_c - k_2 (n_+ + n_-) \\
 0 &= -k_1 (N' - n) + k_2 n^2 \\
 \Delta \phi_1 &= -\frac{e}{\epsilon_1} (n_+ - n_-)
 \end{aligned}
 \tag{58}$$

b) Sur la surface

$$\begin{aligned}
 j \omega \hat{n}_+ &= -g \hat{n}_+ + C' \left[ (N_p - \hat{n}) n_+ - n \hat{n}_+ \right] \\
 0 &= -g \hat{n} + C' (N_p - \hat{n}) n
 \end{aligned}
 \tag{59}$$

Nous avons de plus la relation de conservation de la charge qui s'écrit :

$$\int_V (n_+ - n_-) dv + \int_S \hat{n}_+ ds = 0 \quad (60)$$

#### IV.3. CALCUL DU CHAMP ELECTRIQUE ET DE LA DISTRIBUTION DES CHARGES A L'INTERIEUR DE LA CAVITE

Le système de référence est celui utilisé dans le modèle de Trukhan

Posons :

$$\tau = \frac{1}{k_2 n}$$

$$\tau' = \frac{N' - n}{N'} \tau \quad (61)$$

$$\sigma_1 = e n \mu$$

Le système d'équations (58) se réduit à

$$\Delta n_+ - \gamma^2 n_+ = 0 \quad (62)$$

$$\Delta \phi_1 = - \frac{f'(\omega)}{\epsilon_1} n_+$$

avec

$$\gamma^2 = \frac{1}{D \epsilon_1} (\sigma_1 + j \omega \epsilon_1) \left[ 1 + \frac{\tau'/\tau}{1 + j \omega \tau'} \right] \quad (63)$$

$$f'(\omega) = e \left[ 1 + \frac{\tau'/\tau}{1 + j \omega \tau'} \right]$$

Posons :

$$\hat{\tau} = \frac{N_p - \hat{n}}{\epsilon N_p} \quad (64)$$

Le système d'équations (59) se réduit à

$$\hat{n}_+(\vec{a}) = \frac{\varepsilon \frac{\hat{n}}{n} \hat{\tau}}{1 + j \omega \hat{\tau}} n_+(\vec{a}) \quad (65)$$

L'intégration de la première équation (62) s'effectue de la même manière que pour le modèle de Trukhan. On obtient une solution, régulière à l'origine, de la forme :

$$n_+(\vec{r}) = C f(\gamma \vec{r}) \cos \theta \quad (66)$$

où

$$f(\rho) = \frac{1}{\rho} \left( \text{ch} \rho - \frac{\text{sh} \rho}{\rho} \right) \quad (67)$$

où C est une constante d'intégration à déterminer.

En reportant (66) dans la deuxième équation (62) et en résolvant celle-ci nous obtenons :

$$\phi_1(r) = \left[ Br - C \frac{\varepsilon D}{\sigma_1 + j \omega \varepsilon_1} f(\gamma r) \right] \cos \theta \quad (68)$$

D'autre part, le potentiel à l'extérieur de la sphère obéit à l'équation de Laplace

$$\Delta \phi_2 = 0$$

dont la résolution donne, compte tenu de la condition (54) :

$$\phi_2 = \left( \frac{A}{r^2} - E_0 r \right) \cos \theta \quad (69)$$

Les constantes A, B et C sont déterminées par les conditions aux limites sur la surface de la sphère. Nous avons

a) Pour la composante normale du courant

$$J_{N1}(\vec{a}) - J_{N2}(\vec{a}) = j \omega e \hat{n}_+(\vec{a})$$

à l'extérieur de la cavité,  $J_{N2} = 0$  d'où

$$J_{N1}(\vec{a}) = - e n u \left[ \frac{\partial \phi_1}{\partial r} + \frac{kT}{en} \frac{\partial n_+}{\partial r} \right]_{r=a} = j \omega e \hat{n}_+(\vec{a}) \quad (70)$$

b) Pour le potentiel

$$\phi_1(\vec{a}) = \phi_2(\vec{a}) \quad (71)$$

c) Pour la composante normale du vecteur excitation du champ électrique

$$\epsilon_1 \left[ \frac{\partial \phi_1}{\partial r} \right]_{r=a} - \epsilon_2 \left[ \frac{\partial \phi_2}{\partial r} \right]_{r=a} = e \hat{n}_+(\vec{a}) \quad (72)$$

En portant ces conditions dans les équations (66), (68) et (69) il est possible de calculer  $\phi_1(\vec{r})$ ,  $\hat{n}_+(\vec{a})$  et  $n_+(\vec{r})$ . Nous avons effectué ces calculs dans le cas où  $|\gamma a| \ll 1$ , c'est à dire dans le cas de cavités de faibles dimensions qui seul nous intéresse pour l'interprétation des phénomènes de polarisation interfaciale au niveau des pores (domaine II).

Nous obtenons tous calculs faits :

$$\phi_1(\vec{r}) = - E_1 r \cos \theta \quad (73)$$

avec

$$E_1 = \frac{3 \epsilon_2}{K} \left\{ \frac{\sigma_1}{\epsilon_1} - \omega^2 (\hat{\tau} + \hat{\tau}_2) + j\omega \left[ 1 + \frac{\sigma_1}{\epsilon_1} (\hat{\tau} + \hat{\tau}_2) \right] \right\} E_0 \quad (74)$$

$$\hat{\tau}_2 = \frac{a \hat{n} g}{nD} \hat{\tau} \quad (75)$$

$$K = \sigma_1 \left( 1 + \frac{2 \epsilon_2}{\epsilon_1} + \hat{\tau}_2 \frac{\sigma_1}{\epsilon_1} \right) + j\omega \left\{ (\epsilon_1 + 2\epsilon_2) \left[ 1 + \frac{\sigma_1}{\epsilon_1} (\hat{\tau} + \hat{\tau}_2) \right] + \sigma_1 \hat{\tau}_2 \right\} - \omega^2 (\hat{\tau} + \hat{\tau}_2) (\epsilon_1 + 2 \epsilon_2) \quad (76)$$

et de même :

$$e \hat{n}_+ = 3 \frac{\epsilon_2}{K} \hat{\tau}_2 \frac{\sigma_1}{\epsilon_1} (\sigma_1 + j\omega \epsilon_1) E_0 \cos \theta \quad (77)$$

$$e n_+ = 3 \frac{\epsilon_2}{K} \frac{\sigma_1}{D \epsilon_1} (\sigma_1 + j\omega \epsilon_1) (1 + j\omega \hat{\tau}) E_0 r \cos \theta \quad (78)$$

#### IV.4. CALCUL DU MOMENT ELECTRIQUE DE LA CAVITE

Le moment électrique  $\vec{\mu}$  de la cavité est la somme de trois termes, le premier  $\vec{\mu}_1$  dû à la polarisation du milieu diélectrique à l'intérieur des pores, le second  $\vec{\mu}_2$  dû à la distribution superficielle des charges  $\hat{n}_+$  et le troisième  $\vec{\mu}_3$  lié à la distribution des charges dans le volume. Nous avons :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3 \quad (79)$$

Au B.F. ces trois moments sont parallèles à la direction du champ appliqué  $\vec{E}_0$ . On a donc pour le module

$$|\vec{\mu}| = \mu = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 \quad (79')$$

avec

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \frac{4\pi a^3}{3} (\epsilon_1 - \epsilon_2) E_1 \\ \mu_2 &= e \int_S \hat{n}_+ a \cos \theta dS \\ \mu_3 &= e \int_V n_+ r \cos \theta dv\end{aligned}\tag{80}$$

où les intégrales sont étendues à la surface ou au volume de la cavité. On obtient tous calculs faits

$$\begin{aligned}\mu_1 &= 4 \pi a^3 \frac{\epsilon_2}{K} (\epsilon_1 - \epsilon_2) \left\{ \frac{\sigma_1}{\epsilon_1} - \omega^2 (\hat{\tau} + \hat{\tau}_2) + j\omega \left[ 1 + \frac{\sigma_1}{\epsilon_1} (\hat{\tau}_2 + \hat{\tau}) \right] \right\} E_0 \\ \mu_2 &= 4 \pi a^3 \frac{\epsilon_2}{K} \hat{\tau}_2 \frac{\sigma_1}{\epsilon_1} (\sigma_1 + j\omega \epsilon_1) E_0 \\ \mu_3 &= 4\pi a^3 \frac{\epsilon_2}{K} \frac{\sigma_1 a^2}{5 D\epsilon_1} (\sigma_1 + j\omega \epsilon_1)(1 + j\omega \hat{\tau}) E_0\end{aligned}$$

dans le cas de cavités de petites dimensions  $\mu_3$  est négligeable devant  $\mu_1$  et  $\mu_2$ . Nous avons donc

$$\begin{aligned}\mu &= 4 \pi a^3 \frac{\epsilon_2}{K} \left\{ \frac{\sigma_1}{\epsilon_1} (\epsilon_1 - \epsilon_2 + \hat{\tau}_2 \sigma_1) - \omega^2 (\hat{\tau} + \hat{\tau}_2)(\epsilon_1 - \epsilon_2) \right. \\ &\quad \left. + j\omega \left[ (\epsilon_1 - \epsilon_2) \left( 1 + \frac{\sigma_1}{\epsilon_1} (\hat{\tau}_2 + \hat{\tau}) \right) + \sigma_1 \hat{\tau}_2 \right] \right\} E_0\end{aligned}$$

Nous pouvons aussi définir la polarisabilité  $\alpha^{\#}$  de la cavité. Nous avons

$$\mu = \alpha^{\#} E_0$$

avec

$$\alpha^{\#} = 4 \pi a^3 \epsilon_2 \frac{A_1 - \omega^2 B_1 + j\omega C_1}{A_2 - \omega^2 B_2 + j\omega C_2}\tag{81}$$

où

$$\begin{aligned}
 A_1 &= \frac{\sigma_1}{\epsilon_1} (\epsilon_1 - \epsilon_2 + \hat{\tau}_2 \sigma_1) \\
 B_1 &= (\epsilon_1 - \epsilon_2)(\hat{\tau} + \hat{\tau}_2) \\
 C_1 &= (\epsilon_1 - \epsilon_2) \left[ 1 + \frac{\sigma_1}{\epsilon_1} (\hat{\tau} + \hat{\tau}_2) \right] + \sigma_1 \hat{\tau}_2 \\
 A_2 &= \frac{\sigma_1}{\epsilon_1} (\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 + \hat{\tau}_2 \sigma_1) \\
 B_2 &= (\epsilon_1 + 2 \epsilon_2)(\hat{\tau} + \hat{\tau}_2) \\
 C_2 &= (\epsilon_1 + 2 \epsilon_2) \left[ 1 + \frac{\sigma_1}{\epsilon_1} (\hat{\tau} + \hat{\tau}_2) \right] + \sigma_1 \hat{\tau}_2
 \end{aligned} \tag{82}$$

#### IV.5. CALCUL DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE

La permittivité complexe d'un diélectrique constitué par des cavités du type considéré dispersées dans un milieu isolant de permittivité  $\epsilon_2$  peut être calculée au moyen de la formule de Clausius Mosotti

$$\frac{\epsilon^{\#} - \epsilon_2}{\epsilon^{\#} + 2 \epsilon_2} = \frac{N}{3 \epsilon_2} \alpha^{\#}$$

Nous obtenons :

$$\epsilon^{\#} = \epsilon_2 \frac{A_2 + 2 \theta A_1 - \omega^2 (B_2 + 2 \theta B_1) + j \omega (C_2 + 2 \theta C_1)}{A_2 - \theta A_1 - \omega^2 (B_2 - \theta B_1) + j \omega (C_2 - \theta C_1)} \tag{83}$$

Cette relation (83) peut être mise sous la forme

$$\epsilon^{\#} = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta_{\alpha}}{1 + j \omega \tau_{\alpha}} + \frac{\Delta_{\beta}}{1 + j \omega \tau_{\beta}} \tag{84}$$

Cette équation montre qu'il existe deux domaines d'absorption anormale d'énergie. Lorsque les domaines  $\alpha$  et  $\beta$  sont bien séparés, nous obtenons :

$$\tau_{\alpha} = \frac{C_2 - \theta C_1}{A_2 - \theta A_1} \quad ; \quad \tau_{\beta} = \frac{B_2 - \theta B_1}{C_2 - \theta C_1}$$

$$\epsilon_{\infty} = \epsilon_2 \frac{B_2 + 2 \theta B_1}{B_2 - \theta B_1} = \epsilon_2 \frac{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 + 2 \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2)} \quad (85)$$

$$\Delta_{\alpha} = 3\theta \epsilon_2 \frac{A_1 C_2 - A_2 C_1}{(A_2 - \theta A_1)(C_2 - \theta C_1)}$$

$$\Delta_{\beta} = 3\theta \epsilon_2 \frac{C_1 B_2 - C_2 B_1}{(C_2 - \theta C_1)(B_2 - \theta B_1)}$$

#### IV.6. DISCUSSION DES RESULTATS

Nous pouvons distinguer deux cas principaux

a)  $\sigma_1 \hat{\tau}_2 \ll \epsilon_0$       b)  $\sigma_1 \hat{\tau}_2 \gg \epsilon_0$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide.

a)  $\sigma_1 \hat{\tau}_2 \ll \epsilon_0$

Nous pouvons expliciter le terme  $\sigma_1 \hat{\tau}_2$  à l'aide des relations (61), (64) et (75). Nous obtenons :

$$\sigma_1 \hat{\tau}_2 = \frac{e^2 a}{kT} \frac{\hat{n} (N_p - \hat{n})}{N_p} \ll \epsilon_0$$

ce qui donne la condition

$$\frac{N_p}{\hat{n}(N_p - \hat{n})} \gg \frac{e^2 a}{\epsilon_0 kT} \quad (86')$$

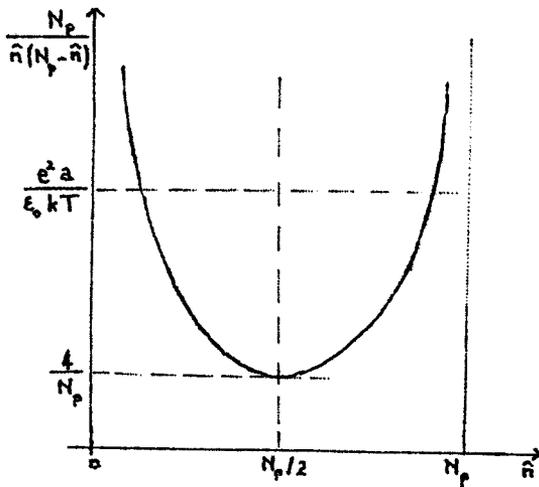


Figure IV.2

La figure (IV.2) qui donne l'allure de la courbe

$$\frac{N_p}{\hat{n}(N_p - \hat{n})} = f(\hat{n})$$

montre qu'avec

$$N_p < \frac{4 \epsilon_0 k T}{e^2 a}$$

le cas (a) est toujours réalisé. Nous voyons donc que la condition (86) correspond aux densités de pièges  $N_p$  faibles, c'est à dire aux surfaces peu actives.

En portant la condition (86) dans les relations (82) et (85) nous obtenons facilement la permittivité complexe  $\epsilon^*$ . Il faut distinguer encore deux cas

1) Cas où  $\frac{\hat{\tau}_2}{\hat{\tau}} \gg 1$

On trouve :

$$\tau_\alpha = \frac{\epsilon_1}{\sigma_1} \quad \tau_\beta = \hat{\tau} + \hat{\tau}_2 \neq \hat{\tau}_2$$

$$\epsilon_\infty = \epsilon_2 \frac{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 + 2 \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2)}$$

$$\Delta_\alpha = \frac{9 \theta \frac{\epsilon_2^2}{\epsilon_1} \sigma_1^2 \hat{\tau}_2^2}{[\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2)]^2} \quad (87)$$

$$\Delta_\beta = \frac{9 \theta \epsilon_2^2 \sigma_1 \hat{\tau}_2}{[\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2)]^2}$$

Nous remarquons que les termes  $\Delta_\alpha$  et  $\Delta_\beta$  qui sont liés à l'amplitude des deux domaines sont très faibles. Les domaines ne sont pratiquement pas observables. Il n'y a pas de polarisation interfaciale.

2) Cas où  $\frac{\hat{\tau}_2}{\hat{\tau}} \ll 1$

On trouve

$$\tau_\alpha = \hat{\tau} \qquad \tau_\beta = \frac{\epsilon_1}{\sigma_1}$$

$$\epsilon_\infty = \epsilon_2 \frac{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 + 2\theta (\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2)}$$

$$\Delta_\alpha = \frac{9\theta \epsilon_2^2 \sigma_1 \hat{\tau}_2}{[\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2)]^2}$$

$$\Delta_\beta = \frac{9\theta \epsilon_1 \epsilon_2^2 \hat{\tau}_2}{[\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2)]^2}$$

Les conclusions sont les mêmes que pour le cas précédent.

Nous observons donc qu'avec  $\sigma_1 \hat{\tau}_2 \ll \epsilon_0$ , c'est à dire pratiquement dans le cas de surfaces de cavités peu actives ( $N_p$  faible), il n'y a pas de phénomène de polarisation interfaciale. A la limite, pour  $N_p = 0$ , nous trouvons les conclusions de Trukhan.

b) Etude avec  $\sigma_1 \hat{\tau}_2 \gg \epsilon_0$

La condition s'écrit

$$\sigma_1 \hat{\tau}_2 = \frac{e^2 a}{k \cdot T} \frac{\hat{n} (N_p - \hat{n})}{N_p} \gg \epsilon_0 \qquad (89)$$

ou encore

$$\frac{N_p}{\hat{n} (N_p - \hat{n})} \ll \frac{e^2 a}{\epsilon_0 kT} \quad (89')$$

la Fig. (IV.2) montre qu'il faut nécessairement que

$$N_p \gg \frac{4 \epsilon_0 kT}{e^2 a} \quad (90)$$

par exemple, pour des cavités de 30 Å de rayon et pour  $T = 300$  °K il faut que  $N_p \gg 2 \cdot 10^{15}$  pièges/m<sup>2</sup>.

Pour étudier ce cas il n'est pas possible de poser à priori  $\tau_\alpha \gg \tau_\beta$ . Il faut donc identifier les relations (83) et (84) directement. En utilisant l'hypothèse (89) nous obtenons :

$$\tau_\alpha + \tau_\beta = \frac{\frac{\hat{\tau}}{\hat{\tau}_2} \left[ \epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2) \right] + 2(\epsilon_1 + \epsilon_2) - \theta (2 \epsilon_1 - \epsilon_2)}{\sigma_1 (1 - \theta)}$$

$$\tau_\alpha \tau_\beta = \frac{\epsilon_1 \left[ \epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2) \right] \left( 1 + \frac{\hat{\tau}}{\hat{\tau}_2} \right)}{\sigma_1^2 (1 - \theta)}$$

ce qui donne

$$\tau_\alpha = \frac{\left( 1 + \frac{\hat{\tau}}{\hat{\tau}_2} \right) \left[ \epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2) \right]}{\sigma_1 (1 - \theta)} \quad (91)$$

$$\tau_\beta = \frac{\epsilon_1}{\sigma_1}$$

On a de même :

$$\epsilon_{\infty} = \epsilon_2 \frac{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 + 2 \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2)} \quad (93)$$

$$\Delta_{\alpha} = \frac{9\theta \epsilon_2^2}{(1 - \theta) [\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2)]} \quad (94)$$

$\Delta_{\beta} = 0$  au premier ordre

Si l'on pose

$$\sigma'_1 = \sigma_{1 \text{ Wagner}} = \frac{\sigma_1}{1 + \frac{\hat{\tau}_1}{\hat{\tau}_2}} \quad (95)$$

Nous observons que les relations (91), (93) et (94) sont identiques à celles que nous avons obtenues à partir du modèle de Wagner (relations (15), (16) et (17)).

Le domaine  $\alpha$  possède les caractéristiques essentielles du domaine II expérimental à l'exception de la dissymétrie en haute fréquence qui pourrait être liée à l'existence du domaine  $\beta$ . Il est donc intéressant d'évaluer l'amplitude de ce dernier. C'est ce que nous ferons dans la suite pour un cas particulier.

#### IV.7. REMARQUE SUR LA CONDUCTIVITE APPARENTE $\sigma'_1$

La conductivité apparente  $\sigma'_1$  est donnée par la relation (95) Nous pouvons distinguer deux cas particulier suivant la valeur de  $\frac{\hat{\tau}_1}{\hat{\tau}_2}$

a)  $\frac{\hat{\tau}_1}{\hat{\tau}_2} \ll 1$

Soit  $\frac{\hat{\tau}_1}{\hat{\tau}_2} = \frac{Dn}{a \hat{n} g} \ll 1$

on a dans ce cas  $\sigma'_1 = \sigma_1 = e n \mu$

La conductivité mesurée est la conductivité limite dans le volume de la cavité.

Remarque :

La condition (96) peut se mettre sous une autre forme. En effet de la deuxième relation (59) nous tirons

$$n = \frac{g \hat{n}}{c' (N_p - \hat{n})}$$

ce qui donne en reportant dans (96) :

$$\frac{D}{a c' (N_p - \hat{n})} \ll 1$$

Cette condition est réalisée lorsque  $N_p - \hat{n}$  est très grand, c'est à dire, pour  $N_p$  fixé, lorsque  $\hat{n}$  est petit; ce cas correspond, en général, aux faibles concentrations en molécules adsorbées.

$$b) \frac{\hat{\tau}}{\hat{\tau}^2} \gg 1$$

$$\text{Soit } \frac{\hat{\tau}}{\hat{\tau}_2} = \frac{Dn}{a \hat{n} g} \gg 1$$

$$\text{ou encore } \frac{D}{a c' (N_p - \hat{n})} \gg 1$$

ce qui est réalisé lorsque  $\hat{n}$  devient plus important, c'est à dire pour des concentrations en molécules adsorbées plus élevées.

Ce cas peut être étudié à partir des équations (83) et (84) et de l'hypothèse  $\tau_\alpha \gg \tau_\beta$  ce qui permet d'utiliser les relations (85). On obtient des relations identiques à (91), (92), (93) et (94) avec dans (91) une conductivité apparente.

$$\sigma'_1 = \sigma_1 \frac{\hat{\tau}_2}{\hat{\tau}} \quad (98)$$

de plus nous obtenons facilement la valeur de  $\Delta_\beta$

$$\Delta_\beta = \frac{9 \theta \epsilon_2^2 \epsilon_1}{\frac{\hat{\tau}}{\hat{\tau}_2} \left[ \epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2) \right]^2} \quad (99)$$

(On note que l'on a bien  $\Delta_\beta \ll \Delta_\alpha$  d'après l'hypothèse (97))

La conductivité mesurée est donnée par l'équation (98). Nous avons donc

$$\sigma'_1 = \sigma_1 \frac{a \hat{n} g}{Dn} \quad (100)$$

En utilisant la relation d'Einstein

$$D = \frac{k T \mu}{e}$$

et en posant

$$\mu' = \frac{e a^2 g}{2 kT} \quad (101)$$

où  $\mu'$  a les dimensions d'une mobilité, nous pouvons mettre (100) sous une autre forme

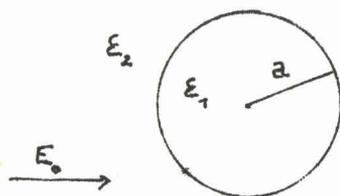
$$\sigma'_1 = 2 e \frac{\hat{n}}{a} \mu' \quad (101')$$

Pour interpréter cette relation (101') il est commode de considérer un modèle simplifié qui a été étudié sous une forme voisine par Barriol (3).

#### IV.8. ETUDE D'UN MODELE SIMPLIFIE (Modèle de Barriol)

Considérons une sphère de rayon  $a$  d'un matériau de permittivité

$\epsilon_1$  et dont la surface seule est conductrice. Cette sphère est plongée dans un milieu isolant de permittivité  $\epsilon_2$ . On applique sur ce système un champ électrique sinusoïdal de la forme



$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) e^{j\omega t}$$

avec à l'infini ( $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ )

$$\vec{E}(\vec{r}) \rightarrow \vec{E}_0$$

Figure IV.3

Le potentiel à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère obéit à l'équation de Laplace. On a, avec les mêmes notations que précédemment,

$$\Delta \phi_1 = 0$$

$$\Delta \phi_2 = 0$$

avec les conditions aux limites suivantes:

$$\phi_1(\vec{a}) = \phi_2(\vec{a})$$

$$\epsilon_1 \left( \frac{\partial \phi_1}{\partial r} \right)_{r=a} - \epsilon_2 \left( \frac{\partial \phi_2}{\partial r} \right)_{r=a} = e \hat{n}_+$$

D'autre part le courant superficiel dépend du champ électrique  $E_T$  tangentiel à la sphère. On a

$$i = \sigma_{1s} E_T = + \sigma_{1s} E_1 \sin \theta$$

où  $E_1$  désigne le champ électrique à l'intérieur de la sphère et  $\sigma_{1s}$  la conductivité superficielle.

La conservation de la charge s'écrit

$$\frac{\partial}{\partial \theta} (i \sin \theta) + a e \frac{\partial}{\partial t} \hat{n}_+ \sin \theta = 0$$

ce qui donne

$$\hat{n}_+ = - \frac{1}{j\omega} \frac{2 \sigma_{1s} E_1}{ae} \cos \theta$$

En reportant dans les conditions aux limites et en résolvant l'équation de Laplace, on trouve finalement

$$\phi_1 = - E_1 r \cos \theta$$

avec

$$E_1 = \frac{3 \epsilon_2 E_0}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \frac{2 \sigma_{1s}}{\omega a}}$$

Nous obtenons une relation formellement identique à celle de Wagner à condition de poser pour la conductivité mesurée

$$\sigma'_1 = \sigma_{\text{Wagner}} = \frac{2 \sigma_{1s}}{a} \quad (102)$$

Remarques sur la conductivité superficielle  $\sigma_{1s}$

On montre, dans la théorie des solides (voir Setz (31)), que la probabilité qu'un ion interstitiel dans un cristal saute d'une position d'équilibre à une autre par dessus une barrière de potentiel  $\Delta V$  est de la forme

$$g = g_0 e^{-\frac{\Delta V}{kT}}$$

Si on applique au solide un champ électrique d'intensité  $E$  dans une direction déterminée, la barrière de potentiel est modifiée. Elle devient

$$\Delta V - e E \frac{l}{2} \quad \text{dans le sens du champ}$$

$$\Delta V + e E \frac{l}{2} \quad \text{dans le sens inverse du champ}$$

où  $l$  est la distance moyenne, dans la direction du champ, des deux positions

d'équilibre voisines de l'ion.

Les probabilités des transition sont donc changées et deviennent

$$\text{- dans le sens du champ } \hat{g}_+ = g e^{\frac{e l E}{2kT}}$$

$$\text{- dans le sens inverse du champ } \hat{g}_- = g e^{-\frac{e l E}{2kT}}$$

L'excès de la probabilité de passage dans le sens du champ est donc de

$$\hat{g} = \hat{g}_+ - \hat{g}_- = 2 g \operatorname{sh} \frac{e l E}{2 k T}$$

en général le champ appliqué est faible et:  $e.l.E \ll 2 kT$ , d'où

$$\hat{g} = g \frac{e l E}{kT}$$

Un ion durant une transition crée un courant el. Le courant électrique par unité de surface de la sphère est donc

$$i = \hat{n} g \frac{e^2 l^2}{kT} E$$

où  $\hat{n}$  est la densité superficielle de charge

La loi d'Ohm donne

$$i = \sigma_{ls} E$$

d'où

$$\sigma_{ls} = \hat{n} \frac{e^2 l^2}{kT} g$$

Nous pouvons définir la mobilité des charges par la relation

$$\mu'' = \frac{e l^2 g}{kT}$$

En reportant ces deux dernières relations dans l'équation (102) nous obtenons la conductivité mesurée

$$\sigma'_{1} = 2 e \frac{\hat{n}}{a} \mu'' \quad (103)$$

Nous remarquons que la relation (103) est identique à (100') si on fait

$$\mu' = \mu''$$

c'est à dire

$$1 = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

Nous observons que dans ces conditions la mobilité  $\mu'$  définie par la relation (101) peut être identifiée à la mobilité des ions piégés à la surface des cavités.

Donc, dans le cas où  $\hat{r}/\hat{r}_2 \gg 1$ , c'est à dire lorsque la concentration en molécules adsorbées est suffisante, la conductivité apparente  $\sigma'_{1}$  est liée à une conductivité superficielle. Cette dernière est due aux ions piégés à la surface des alvéoles. Elle est liée aux propriétés de cette surface.

#### IV.9. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Lorsque la condition (89) est remplie, c'est à dire lorsque la densité  $N_p$  des pièges est assez grande ( $N_p \gg \frac{4 \epsilon_0 kT}{e^2 a}$ ), nous obtenons, pour le domaine  $\alpha$ , les relations (91), (93) et (94) qui s'écrivent :

$$\tau_{\alpha} = \frac{1}{\sigma'_{1}} \frac{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{1 - \theta} \quad (91')$$

$$\epsilon_{\infty} = \epsilon_2 \frac{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 + 2 \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2)} \quad (93')$$

$$\Delta_{\alpha} = \frac{2 \theta \epsilon_2^2}{(1 - \theta) [\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2)]} \quad (94')$$

avec

$$\sigma'_1 = \frac{\sigma_1}{1 + \frac{\hat{\tau}_1}{\hat{\tau}_2}} \quad (95')$$

Ces équations sont semblables à celles obtenues avec le modèle de Wagner (équations (15), (16) et (17)).

Remarquons cependant que dans le cas de concentrations en molécules adsorbées importantes ( $\hat{\tau}_1/\hat{\tau}_2 \gg 1$ ), l'interprétation de la conductivité mesurée est différente.

Nous avons montré que la conductivité est alors uniquement superficielle.

Ces relations permettent d'interpréter les principales caractéristiques du domaine II (amplitude élevée et constante, temps de relaxation variant considérablement avec la quantité d'eau adsorbée). Les valeurs numériques de  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  et  $\sigma'_1$  que l'on peut calculer à partir des résultats expérimentaux sont les mêmes que celles données dans le chapitre II (paragraphe II.5, courbes pages 19 et 20). Nous avons montré que les ordres de grandeur étaient tout à fait plausibles.

De plus, les relations (91) et (95) permettent de rendre compte des autres caractéristiques du domaine II.

En effet, dans le cas ( $\hat{\tau}/\hat{\tau}_2 \gg 1$ ), la conductivité apparente  $\sigma'_1$  est fonction du rayon des pores  $a$  et du taux de génération des charges hors des pièges de la surface  $g$ . Ceci permet d'interpréter la distribution du domaine II au voisinage de la fréquence critique; elle peut être liée à une distribution de la taille des pores et à une hétérogénéité de la surface (par l'intermédiaire de  $g$ ).

Remarquons enfin que l'existence du domaine  $\beta$  permet de rendre compte de la dissymétrie du domaine II. Cette dissymétrie apparaît très souvent dès que la concentration en molécules adsorbées dépasse 1 % en poids. Ceci indique que le domaine  $\beta$  est souvent situé à des fréquences beaucoup plus élevées que le domaine  $\alpha$ , c'est à dire que  $\tau_\beta \ll \tau_\alpha$

Nous observons que ceci n'a lieu que lorsque  $\frac{\hat{\tau}}{\hat{\tau}_2} \gg 1$ . Il semble donc que ce cas soit le plus fréquent.

L'étude expérimentale complète de la dissymétrie du domaine II est difficile. Le domaine supplémentaire ne peut être obtenu qu'après soustraction ; du domaine principal aux basses fréquences et parfois des domaines hautes fréquences. Ce traitement introduit des erreurs importantes en raison de la faible amplitude de ce domaine.

Les résultats semblent cependant intéressants pour l'obtention de paramètres physiques du matériau et nous pensons faire des mesures plus précises pour effectuer cette étude.

#### IV.10 DISCUSSION ET CRITIQUE DES RESULTATS OBTENUS

L'introduction d'une activité superficielle des cavités dans le modèle de Trukhan permet d'interpréter le domaine expérimental II. Ce domaine apparaît lié à un mécanisme de polarisation interfaciale au niveau des alvéoles des corps poreux. Il existe seulement lorsque l'activité superficielle est importante.

Les relations obtenues sont semblables à celles de Wagner. Elles permettent de plus, dans le cas où  $\hat{\tau}/\hat{\tau}_2 \gg 1$ , de rendre compte de la distribution du domaine expérimental à partir de l'hétérogénéité des corps poreux. De plus la présence du domaine  $\beta$  permet d'interpréter la dissymétrie du domaine II en hautes fréquences.

Le modèle étudié est cependant trop incomplet pour interpréter le brusque changement autour de  $-10^\circ\text{C}$  et la variation en fonction de la quantité d'eau adsorbée de l'énergie d'activation.

Il faut remarquer de plus que, dans le modèle de Wagner et le modèle du type Trukhan, nous avons utilisé la relation de Clausius-Mosotti pour relier le moment électrique d'une cavité à la permittivité complexe du diélectrique. On sait que cette relation est valable seulement pour de faibles interactions entre les relaxateurs. Or le volume poreux et la surface spécifique des corps étudiés sont généralement très importants. D'autre part les valeurs des permittivités aux basses fréquences sont élevées. Ceci montre que l'interaction entre les cavités n'est probablement pas négligeable.

Il convient donc de modifier le formalisme utilisé pour introduire une relation plus générale reliant le moment électrique d'une cavité isolée à la permittivité complexe du diélectrique. L'application des théories de Glarum et Cole (10, 17) à la polarisation interfaciale dans les corps poreux permet d'utiliser la relation de Onsager qui fait intervenir le champ de réaction créé par le dipole instantané représentant la cavité et rend possible l'introduction d'interactions plus importantes.

### 3<sup>ème</sup> PARTIE

#### CHAPITRE V

##### THEORIE STATISTIQUE DES PHENOMENES DE POLARISATION INTERFACIALE DANS LES CORPS POREUX

###### V.I. APPLICATION DES THEORIES DE GLARUM ET COLE A LA POLARISATION INTERFACIALE DANS LES CORPS POREUX.

Glarum (17) et Cole (10) ont étudié les phénomènes de relaxation dans un diélectrique polaire. Cole introduit le champ de réaction de Onsager ce qui permet de rendre compte des fortes interactions dipolaires.

Ces auteurs utilisent un formalisme statistique général développé par Kubo (19) pour les phénomènes dissipatifs. Ils relient la permittivité complexe d'un échantillon macroscopique d'un diélectrique polaire à une fonction de corrélation microscopique des composantes du moment électrique de l'une des molécules polaires.

Dans ce chapitre nous appliquons les raisonnements de Cole (10) au cas d'un diélectrique poreux. Dans ce modèle, les systèmes élémentaires (relaxateurs) sont constitués par les cavités des matériaux poreux.

Considérons une cavité contenant un fluide conducteur, plongée dans

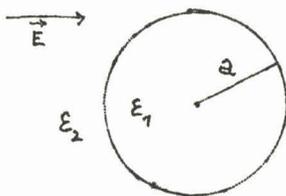


Figure V.I.

un milieu de permittivité  $\epsilon_2$  et soumise à un champ électrique  $\vec{E}$ . Le moment électrique de cette cavité est la somme d'un moment  $\vec{\mu}(t)$  dû à la distribution des charges dans le volume et sur la surface, et d'un moment  $\vec{\mu}'$  dû à la polarisation du milieu

contenu dans la cavité. Le moment total d'une alvéole désignée par l'indice  $i$  est donc :

$$\vec{\mu}_{i\pi} = \vec{\mu}_i + \vec{\mu}'_i$$

Pour des fréquences assez basses pour que les effets de relaxation liés à la rotation des molécules ne soient pas sensibles,  $\vec{\mu}'_i$  peut s'écrire

$$\vec{\mu}'_i = \alpha'_i \vec{E} \quad (104)$$

où  $\vec{E}$  est le champ électrique appliqué à la cavité (champ interne),  $\alpha'_i$  est la polarisabilité de la cavité supposée non conductrice.

Elle est de la forme :

$$\alpha'_i = 4 \pi a^3 \epsilon_2 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2} \quad (105)$$

où  $\epsilon_1$  est la permittivité du milieu contenu dans la cavité aux basses fréquences  
 $\epsilon_2$  : la permittivité du milieu solide qui limite les cavités (matrice)  
 $a$  : le rayon des cavités.

Considérons un échantillon sphérique de diélectrique de volume  $V$  contenant  $N$  cavités. Si nous admettons que la polarisabilité  $\alpha'_i$  est la même pour tous les pores, nous pouvons écrire la composante du moment électrique résultant de toutes les alvéoles suivant une direction  $\vec{e}$  sous la forme (10)

$$\langle \vec{M} \cdot \vec{e} f \rangle = N \alpha' E(t) + \langle \sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{e} \Delta f \rangle \quad (106)$$

où la notation  $\langle Af \rangle$  indique la moyenne d'une grandeur  $A$  prise sur l'espace des phases avec la fonction de distribution normalisée :

$$f(p, q, t) = f^0(p, q) + \Delta f(p, q, t) \quad (107)$$

$f^0(p, q)$  désigne la fonction de distribution à l'équilibre en l'absence de champ électrique appliqué

$\Delta f$  désigne la variation de cette fonction de distribution due à l'application du champ  $E(t)$ ;  $\Delta f$  est proportionnelle à  $E$  (cas d'un champ appliqué faible).

Dans le cas d'un champ électrique variant lentement, on peut montrer (10) que l'équation (106) s'écrit :

$$\langle \vec{M} \cdot \vec{e} f \rangle = N \alpha' E(t) - \frac{N \langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{M}(0) f^0 \rangle}{3kT} \int_{-\infty}^t dt' E(t') \dot{\phi}(t - t') \quad (108)$$

avec  $\dot{\phi} = \frac{d\phi}{dt}$

et où nous avons posé

$$\phi(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{M}(t) f^0 \rangle}{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{M}(0) f^0 \rangle} \quad (109)$$

Si le champ électrique appliqué est sinusoidal, de la forme :  $\vec{E}_0 \exp(j \omega t)$ , le champ interne s'écrit :

$$\vec{E} \exp(j \omega t) = \frac{3 \epsilon_2}{\epsilon^{**} + 2 \epsilon_2} \vec{E}_0 \exp(j \omega t)$$

où  $\epsilon^{**}$  est la permittivité complexe de l'échantillon macroscopique de diélectrique.

D'autre part, nous avons par définition :

$$\langle \vec{P} \cdot \vec{e} f \rangle = (\epsilon^{**} - \epsilon_2) E_0 \exp(j \omega t)$$

où  $\vec{P}$  est le vecteur polarisation du diélectrique et  $\vec{e}$  le vecteur unitaire dans la direction de  $\vec{E}_0$ .

Nous avons donc :

$$\langle \vec{M} \cdot \vec{e} f \rangle = V \langle \vec{P} \cdot \vec{e} f \rangle = V(\epsilon^{\#} - \epsilon_2) E_0 \exp(j\omega t)$$

où V est le volume de l'échantillon considéré.

Ceci donne :

$$\frac{\epsilon^{\#} - \epsilon_2}{\epsilon^{\#} + 2 \epsilon_2} = \frac{1}{3 \epsilon_2 V} \frac{\langle \vec{M} \cdot \vec{e} f \rangle}{E \exp(j\omega t)} \quad (110)$$

En portant l'équation (108) dans (110) nous obtenons

$$\frac{\epsilon^{\#} - \epsilon_2}{\epsilon^{\#} + 2 \epsilon_2} = \theta \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2} + \frac{N \langle \overline{\mu(o)} \cdot \overline{M(o)} f^o \rangle}{9 \epsilon_2 k T V} L \left[ -\dot{\phi}(t) \right]$$

où L [F(t)] désigne la transformée de Laplace :

$$L[F(t)] = \int_0^{\infty} F(t) \exp(-j \omega t) dt$$

et où  $\theta$  désigne le rapport du volume des cavités sur le volume total de l'échantillon

$$\theta = \frac{4\pi a^3}{3} \frac{N}{V}$$

Posons

$$\frac{\epsilon_{\infty} - \epsilon_2}{\epsilon_{\infty} + 2 \epsilon_2} = \theta \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2}$$

ce qui donne :

$$\epsilon_{\infty} = \epsilon_2 \frac{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 + 2 \theta(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \quad (111)$$

Il vient alors :

$$\frac{\epsilon^{\#} - \epsilon_2}{\epsilon^{\#} + 2 \epsilon_2} = \frac{\epsilon_{\infty} - \epsilon_2}{\epsilon_{\infty} + 2 \epsilon_2} + \frac{N \langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{M}(0) f^0 \rangle}{9 \epsilon_2 kTV} L \left[ - \dot{\phi}(t) \right] \quad (112)$$

Pour  $\omega = 0$  nous avons

$$\epsilon^{\#} = \epsilon_s$$

d'où

$$\frac{\epsilon^{\#} - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}} = \frac{1}{1 + \frac{\epsilon_s + 2 \epsilon_2}{\epsilon_{\infty} + 2 \epsilon_2} \left[ L(-\dot{\phi})^{-1} - 1 \right]} \quad (113)$$

avec

$$\epsilon_s - \epsilon_{\infty} = N \left( \frac{\epsilon_s + 2 \epsilon_2}{3 \epsilon_2} \right) \left( \frac{\epsilon_{\infty} + 2 \epsilon_2}{3 \epsilon_2} \right) \frac{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{M}(0) f^0 \rangle}{3 kTV} \quad (114)$$

La fonction  $\phi(t)$  est une fonction de corrélation macroscopique. Pour la relier à une fonction de corrélation microscopique, il est nécessaire de considérer plus en détail les effets des interactions entre les systèmes élémentaires (relaxateurs). Ce travail a été fait par Glarum et Cole dans le cas de diélectriques polaires se comportant suivant le modèle de Onsager.

Il est possible, en suivant le raisonnement de Cole, d'obtenir des relations analogues dans le cas des matériaux poreux. Nous montrons dans l'annexe 1 que la permittivité complexe  $\epsilon^{\#}$  peut être reliée à la fonction de corrélation semi-microscopique

$$\gamma(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) f^0 \rangle}{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(0) f^0 \rangle} \quad (115)$$

$\gamma(t)$  caractérise les fluctuations du moment électrique d'une cavité plongée dans un milieu diélectrique de permittivité  $\epsilon_2$  en l'absence de champ appliqué.

Nous obtenons les relations suivantes : (annexe 1 - relations A 16 et A 17) :

$$\frac{\epsilon'' - \epsilon_\infty}{\epsilon_S - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + \frac{3 \epsilon_S}{2 \epsilon_S + \epsilon_\infty} \left[ L(-\dot{\gamma})^{-1} - 1 \right]} \quad (116)$$

$$\epsilon_S - \epsilon_\infty = \frac{3 \epsilon_S}{2 \epsilon_S + \epsilon_\infty} \left( \frac{\epsilon_\infty + 2 \epsilon_2}{3 \epsilon_2} \right)^2 \frac{N \langle \mu(o)^2 f^o \rangle}{3 k T V} \quad (117)$$

Le calcul de la permittivité complexe, aux basses fréquences d'un échantillon de diélectrique poreux se réduit donc à la détermination de la fonction de corrélation  $\gamma(t)$  et des fluctuations :

$$\langle \mu(o)^2 f^o \rangle = \langle \overrightarrow{\mu(o)} \cdot \overrightarrow{\mu(o)} f^o \rangle$$

Ces deux fonctions sont évaluées avec la fonction de distribution à l'équilibre  $f^o$ , c'est à dire en l'absence de champ appliqué.

Ce calcul peut être effectué en adoptant différents modèles pour la cavité. On peut distinguer deux types principaux :

- les modèles continus qui rassemblent tous les modèles que nous avons étudiés jusqu'ici et, en général, ceux pour lesquels on peut définir une distribution continue de pièges sur la surface et dans le volume de la cavité.

- les modèles discontinus qui regroupent tous les modèles dans lesquels on considère des pièges distribués de manière discontinue en des points déterminés de la cavité. Ces derniers ne seront pas étudiés dans ce travail.

Dans la suite, nous allons appliquer les relations (116) et (117) au modèle de cavité que nous avons étudié dans le chapitre IV par la méthode de Trukhan. Nous admettrons en particulier que la mobilité des charges négatives est négligeable vis à vis de la mobilité des charges positives.

V.2. MODELE STATISTIQUE D'UNE CAVITE D'UN CORPS POREUX (MODELE CONTINU)

Nous utilisons pour cette étude la méthode des fonctions de Green qui est exposée dans des articles de Lax (21), Van Vliet et Fasset (34) pour l'étude du bruit de fond dans les semi-conducteurs.

Considérons une cavité sphérique de rayon  $a$ , remplie d'un milieu conducteur de permittivité  $\epsilon_1$  et limitée par un diélectrique isolant de permittivité  $\epsilon_2$ . Nous supposons qu'il existe,

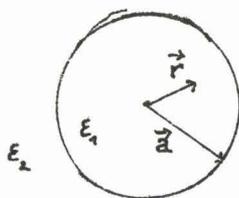


Figure V.2.

sur la surface, une distribution uniforme de pièges dont la densité superficielle est  $N_p$ . Soit  $n(\vec{r}, t)$  la densité volumique des charges positives au point  $\vec{r}$  intérieur à la sphère au temps  $t$  et  $\hat{n}(\vec{a}, t)$  la densité superficielle des charges piégées au point  $\vec{a}$  sur la surface au temps  $t$ . Le

moment  $\vec{\mu}(t)$  dû à la distribution des charges est donné par :

$$\vec{\mu}(t) = e \int_V n(\vec{r}, t) \cdot \vec{r} \, dv + e \int_S \hat{n}(\vec{a}, t) \cdot \vec{a} \, dS \quad (118)$$

où les intégrations sont étendues au volume  $V$  et à la surface  $S$  de la cavité.

$\vec{\mu}(t)$  est une fonction aléatoire du temps qui dépend des valeurs de  $n(\vec{r}, t)$  et  $\hat{n}(\vec{a}, t)$  qui sont également des fonctions aléatoires du temps et des coordonnées de position. En l'absence du champ électrique extérieur, on a

$$\langle \vec{\mu}(t) \cdot \vec{e} \cdot f^0 \rangle = 0$$

Dans tout ce qui suit nous calculons les moyennes d'ensemble avec la distribution d'équilibre  $f^0$  et nous écrirons désormais :

$$\langle \vec{\mu}(t) \cdot \vec{e} f^0 \rangle = \langle \vec{\mu}(t) \cdot \vec{e} \rangle$$

où la notation  $f^0$  est sous-entendue.

La fonction de corrélation  $\gamma(t)$  s'écrit :

$$\gamma(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle}{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle} = \frac{1}{2} \langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle \quad (119)$$

où nous avons posé

$$\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle = \langle \mu^2 \rangle$$

En portant la relation (118) dans (119) nous obtenons :

$$\begin{aligned} \gamma(t) = \frac{e^2}{\langle \mu^2 \rangle} & \left[ \iint_V \langle n(\vec{r}', 0) n(\vec{r}, t) \rangle \vec{r} \cdot \vec{r}' \, dv \, dv' + \iint_S \langle \hat{n}(\vec{a}', 0) \hat{n}(\vec{a}, t) \rangle \vec{a} \cdot \vec{a}' \, dS \, dS' \right. \\ & \left. + \iint_S \langle \hat{n}(\vec{a}', 0) n(\vec{r}, t) \rangle \vec{r} \cdot \vec{a}' \, dv \, dS' + \iint_V \langle n(\vec{r}', 0) \hat{n}(\vec{a}, t) \rangle \vec{a} \cdot \vec{r}' \, dS \, dv' \right] \quad (120) \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} \langle \mu^2 \rangle = e^2 & \left[ \iint_V \langle n(\vec{r}', 0) n(\vec{r}, 0) \rangle \vec{r} \cdot \vec{r}' \, dv \, dv' + \iint_S \langle \hat{n}(\vec{a}', 0) \hat{n}(\vec{a}, 0) \rangle \vec{a} \cdot \vec{a}' \, dS \, dS' \right. \\ & \left. + 2 \iint_S \langle \hat{n}(\vec{a}', 0) n(\vec{r}, 0) \rangle \vec{r} \cdot \vec{a}' \, dv \, dS' \right] \quad (121) \end{aligned}$$

Posons :

$$\begin{aligned} \phi_{11}(\vec{r}', \vec{r}, t) &= \langle n(\vec{r}', 0) n(\vec{r}, t) \rangle \\ \phi_{12}(\vec{a}', \vec{r}, t) &= \langle \hat{n}(\vec{a}', 0) n(\vec{r}, t) \rangle \\ \phi_{21}(\vec{r}', \vec{a}, t) &= \langle n(\vec{r}', 0) \hat{n}(\vec{a}, t) \rangle \\ \phi_{22}(\vec{a}', \vec{a}, t) &= \langle \hat{n}(\vec{a}', 0) \hat{n}(\vec{a}, t) \rangle \end{aligned} \quad (122)$$

Les fonctions  $\phi_{ij}$  peuvent être reliées aux corrélations indépendantes du temps par les relations suivantes (21, 34) :

$$\begin{aligned} \phi_{11}(\vec{r}', \vec{r}, t) &= \int_V \langle n(\vec{r}', 0) n(\vec{r}'', 0) \rangle g_{11}(\vec{r}, t, \vec{r}'') dv'' \\ &+ \int_S \langle n(\vec{r}', 0) \hat{n}(\vec{a}'', 0) \rangle g_{12}(\vec{r}, t; \vec{a}'') dS'' \end{aligned} \quad (123-1)$$

$$\begin{aligned} \phi_{12}(\vec{a}', \vec{r}, t) &= \int_V \langle \hat{n}(\vec{a}', 0) n(\vec{r}'', 0) \rangle g_{11}(\vec{r}, t; \vec{r}'') dv'' \\ &+ \int_S \langle \hat{n}(\vec{a}', 0) \hat{n}(\vec{a}'', 0) \rangle g_{12}(\vec{r}, t; \vec{a}'') dS'' \end{aligned} \quad (123-2)$$

$$\begin{aligned} \phi_{21}(\vec{r}', \vec{a}, t) &= \int_V \langle n(\vec{r}', 0) n(\vec{r}'', 0) \rangle g_{21}(\vec{a}, t; \vec{r}'') dv'' \\ &+ \int_S \langle n(\vec{r}', 0) \hat{n}(\vec{a}'', 0) \rangle g_{22}(\vec{a}, t; \vec{a}'') dS'' \end{aligned} \quad (123-3)$$

$$\begin{aligned} \phi_{22}(\vec{a}', \vec{a}, t) &= \int_V \langle \hat{n}(\vec{a}', 0) n(\vec{r}'', 0) \rangle g_{21}(\vec{a}, t; \vec{r}'') dv'' \\ &+ \int_S \langle \hat{n}(\vec{a}', 0) \hat{n}(\vec{a}'', 0) \rangle g_{22}(\vec{a}, t; \vec{a}'') dS'' \end{aligned} \quad (123-4)$$

Les  $g_{ij}$  sont les éléments d'une matrice  $[g]$  appelée fonction de Green qui est donnée par la relation matricielle suivante (21, 34) :

$$[L][\sigma] = \sigma(t) [\sigma] \quad (124)$$

où  $[L]$  représente l'opérateur de transport (supposé connu) dans la cavité et

$$[\sigma] = \begin{bmatrix} \sigma(\vec{r} - \vec{r}'') & 0 \\ 0 & \sigma(\vec{a} - \vec{a}'') \end{bmatrix} \quad (125)$$

$\delta(\vec{r} - \vec{r}'')$  et  $\delta(\vec{a} - \vec{a}'')$  sont des "fonctions" de Dirac.

En reportant les relations (123) dans (120), nous voyons que le calcul de  $\gamma(t)$  nécessite la connaissance des fonctions de Green  $g_{ij}$  et des corrélations spatiales

$$\begin{aligned}
 & \langle n(\vec{r}', 0) n(\vec{r}, 0) \rangle \\
 & \langle \hat{n}(\vec{a}', 0) n(\vec{r}, 0) \rangle \\
 & \langle n(\vec{r}', 0) \hat{n}(\vec{a}, 0) \rangle \\
 & \langle \hat{n}(\vec{a}', 0) \hat{n}(\vec{a}, 0) \rangle
 \end{aligned}
 \tag{126}$$

En fait, nous voyons d'après la relation (116) qu'il suffit de calculer la transformée de Laplace de  $\gamma(t)$ , soit  $L[\gamma(t)]$ . Nous avons donc à calculer des relations du type suivant :

$$\begin{aligned}
 L[\phi_{11}(\vec{r}', \vec{r}, t)] &= \int_V \langle n(\vec{r}', 0) n(\vec{r}'', 0) \rangle L[g_{11}(\vec{r}, t; \vec{r}'')] dv'' \\
 &+ \int_S \langle n(\vec{r}', 0) \hat{n}(\vec{a}'', 0) \rangle L[g_{12}(\vec{r}, t; \vec{a}'')] ds''
 \end{aligned}$$

et de même pour les autres  $\phi_{ij}$ . On introduit donc les transformées de Laplace des  $g_{ij}$ . Posons :

$$G_{ij} = L[g_{ij}] = \int_0^{\infty} e^{-j\omega t} g_{ij} dt
 \tag{127}$$

Soit :

$$\begin{aligned}
 G_{11}(\vec{r}, j\omega; \vec{r}'') &= L[g_{11}(\vec{r}, t; \vec{r}'')] \\
 G_{12}(\vec{r}, j\omega; \vec{a}'') &= L[g_{12}(\vec{r}, t; \vec{a}'')] \\
 G_{21}(\vec{a}, j\omega; \vec{r}'') &= L[g_{21}(\vec{a}, t; \vec{r}'')] \\
 G_{22}(\vec{a}, j\omega; \vec{a}'') &= L[g_{22}(\vec{a}, t; \vec{a}'')]
 \end{aligned}$$

Les  $G_{ij}$  sont les éléments de la matrice fonction de Green solution de l'équation transformée.

$$[\hat{\mathcal{L}}] \cdot [G] = [\gamma] \quad (128)$$

où  $[\hat{\mathcal{L}}]$  est l'opérateur transformée de Laplace de l'opérateur de transport  $[L]$

Les  $L(\rho_{ij})$  sont donc données par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} L(\rho_{11}) = & \int_V \langle n(\vec{r}', 0) n(\vec{r}'', 0) \rangle G_{11}(\vec{r}, j\omega ; \vec{r}'') dv'' \\ & + \int_S \langle n(\vec{r}', 0) \hat{n}(\vec{a}'', 0) \rangle G_{12}(\vec{r}, j\omega ; \vec{a}'') dS'' \end{aligned} \quad (129-1)$$

$$\begin{aligned} L(\rho_{12}) = & \int_V \langle \hat{n}(\vec{a}', 0) n(\vec{r}'', 0) \rangle G_{11}(\vec{r}, j\omega ; \vec{r}'') dv'' \\ & + \int_S \langle \hat{n}(\vec{a}', 0) \hat{n}(\vec{a}'', 0) \rangle G_{12}(\vec{r}, j\omega ; \vec{a}'') dS'' \end{aligned} \quad (129-2)$$

$$\begin{aligned} L(\rho_{21}) = & \int_V \langle n(\vec{r}', 0) n(\vec{r}'', 0) \rangle G_{21}(\vec{a}, j\omega ; \vec{r}'') dv'' \\ & + \int_S \langle n(\vec{r}', 0) \hat{n}(\vec{a}'', 0) \rangle G_{22}(\vec{a}, j\omega ; \vec{a}'') dS'' \end{aligned} \quad (129-3)$$

$$\begin{aligned} L(\rho_{22}) = & \int_V \langle \hat{n}(\vec{a}', 0) n(\vec{r}'', 0) \rangle G_{21}(\vec{a}, j\omega ; \vec{r}'') dv'' \\ & + \int_S \langle \hat{n}(\vec{a}', 0) \hat{n}(\vec{a}'', 0) \rangle G_{22}(\vec{a}, j\omega ; \vec{a}'') dS'' \end{aligned} \quad (129-4)$$

En reportant dans l'expression (120) on peut écrire :

$$\begin{aligned} L[\gamma(t)] = & \frac{e^2}{\langle u^2 \rangle} \left[ \int_V \int_V L(\rho_{11}) \vec{r} \cdot \vec{r}' dv dv' + \int_V \int_S L(\rho_{12}) \vec{r} \cdot \vec{a}' dv dS' \right. \\ & \left. + \int_S \int_V L(\rho_{21}) \vec{a} \cdot \vec{r}' dS dv' + \int_S \int_S L(\rho_{22}) \vec{a} \cdot \vec{a}' dS dS' \right] \end{aligned} \quad (130)$$

Il nous reste à calculer les composantes  $G_{ij}$  de la matrice fonction de Green et les corrélations spatiales (126).

V.3. CALCUL DE LA MATRICE FONCTION DE GREEN

Pour faire ce calcul il faut expliciter l'opérateur de transport transformé  $[\hat{\mathcal{L}}]$  dans le modèle particulier choisi. Dans le cas où la surface des cavités est active, nous avons montré dans la deuxième partie que les équations de transport des charges sont données par les relations (62) et (65) qui peuvent d'écrire

$$D(\Delta - \gamma^2) n_+ = 0 \quad (131-1)$$

$$-g \frac{\hat{n}}{n} n_+ + \left( \frac{1}{\hat{\tau}} + j\omega \right) \hat{n}_+ = 0 \quad (131-2)$$

$\gamma^2$  et  $\hat{\tau}$  sont données par les relations (63) et (64).

L'opérateur  $[\hat{\mathcal{L}}]$  s'écrit donc (21, 22, 34)

$$[\hat{\mathcal{L}}] = \begin{bmatrix} D(\Delta - \gamma^2) & 0 \\ -g \frac{\hat{n}}{n} & \frac{1}{\hat{\tau}} + j\omega \end{bmatrix} \quad (132)$$

En reportant (132) dans (128) nous obtenons l'équation matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} D(\Delta - \gamma^2) & 0 \\ -g \frac{\hat{n}}{n} & \frac{1}{\hat{\tau}} + j\omega \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \delta(\vec{r} - \vec{r}'') & 0 \\ 0 & \delta(\vec{a} - \vec{a}'') \end{bmatrix} \quad (133)$$

où la fonction de Dirac  $\delta(\vec{a} - \vec{a}'')$  peut encore s'écrire

$$\delta(\vec{a} - \vec{a}'') = \frac{1}{a^2} \delta(\Omega - \Omega'')$$

(le terme  $(\Omega - \Omega'')$  mesure l'angle entre les vecteurs  $\vec{a}$  et  $\vec{a}''$ ).

L'équation matricielle (133) donne le système de quatre équations suivant :

$$D(\Delta - \gamma^2) G_{11}(\vec{r}, j\omega ; \vec{r}'') = \sigma(\vec{r} - \vec{r}'') \quad (134-1)$$

$$(\Delta - \gamma^2) G_{12}(\vec{r}, j\omega ; \vec{a}'') = 0 \quad (134-2)$$

$$-\frac{\hat{n}}{n} \sigma G_{11}(\vec{a}, j\omega ; \vec{r}'') + \left(\frac{1}{\hat{r}} + j\omega\right) G_{21}(\vec{a}, j\omega ; \vec{r}'') = 0 \quad (134-3)$$

$$-\frac{\hat{n}}{n} \sigma G_{12}(\vec{a}, j\omega ; \vec{a}'') + \left(\frac{1}{\hat{r}} + j\omega\right) G_{22}(\vec{a}, j\omega ; \vec{a}'') = \frac{1}{a^2} \sigma(\Omega - \Omega'') \quad (134-4)$$

Dans le cas de petites cavités, on peut négliger l'influence des charges dans le volume ainsi que les termes en  $\gamma^2$ . Les équations (134-1) et (134-2) se réduisent alors à :

$$D \Delta G_{11}(\vec{r}, j\omega ; \vec{r}'') = \sigma(\vec{r} - \vec{r}'') \quad (135-1)$$

$$\Delta G_{12}(\vec{r}, j\omega ; \vec{a}'') = 0 \quad (135-2)$$

les fonctions  $G_{11}$  et  $G_{21}$  d'une part,  $G_{12}$  et  $G_{22}$  d'autre part obéissent également à des conditions aux limites que l'on peut tirer de la relation de conservation de la charge sur la surface (70) qui peut s'écrire :

$$\left( \frac{\partial \phi_1}{\partial r} + \frac{kT}{en} \frac{\partial n_+}{\partial r} \right)_{r=a} = - \frac{1}{n \cdot \mu} j\omega \hat{n}_+$$

Nous avons également la relation (131-2)

$$j\omega \hat{n}_+ = \frac{\hat{n}}{n} \sigma n_+(\vec{a}) - \frac{\hat{n}_+}{\hat{r}}$$

Ces deux équations donnent la condition :

$$\left( \frac{\partial \phi_1}{\partial r} + \frac{kT}{en} \frac{\partial n_+}{\partial r} \right)_{r=a} = - \frac{1}{n\mu} \left( \frac{\hat{n}}{n} \varepsilon n_+(\vec{a}) - \frac{\hat{n}_+}{\hat{r}} \right)$$

On peut écrire des conditions aux limites analogues pour les fonctions de Green

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \phi_{11}}{\partial r} + \frac{kT}{en} \frac{\partial G_{11}}{\partial r} \right)_{r=a} &= - \frac{1}{n\mu} \left( \frac{\hat{n}}{n} \varepsilon G_{11} - \frac{1}{\hat{r}} G_{21} \right) \\ \left( \frac{\partial \phi_{12}}{\partial r} + \frac{kT}{en} \frac{\partial G_{12}}{\partial r} \right)_{r=a} &= - \frac{1}{n\mu} \left( \frac{\hat{n}}{n} \varepsilon G_{12} - \frac{1}{\hat{r}} G_{22} \right) \end{aligned} \quad (136)$$

Les potentiels à l'intérieur de la cavité  $\phi_{11}$  et  $\phi_{12}$  seront explicités dans la suite.

Des équations (134-3) et (134-4) on tire

$$\begin{aligned} \frac{\hat{n}}{n} \varepsilon G_{11} - \frac{1}{\hat{r}} G_{21} &= j\omega G_{21} \\ \frac{\hat{n}}{n} \varepsilon G_{12} - \frac{1}{\hat{r}} G_{22} &= j\omega G_{22} - \frac{1}{a^2} \varepsilon(\Omega - \Omega'') \end{aligned} \quad (137)$$

En reportant les équations (137) dans les relations (136) on obtient les conditions aux limites suivantes :

$$\left( \frac{\partial \phi_{11}}{\partial r} + \frac{kT}{en} \frac{\partial G_{11}}{\partial r} \right)_{r=a} = - \frac{j\omega}{n\mu} G_{21} \quad (138-1)$$

$$\left( \frac{\partial \phi_{12}}{\partial r} + \frac{kT}{en} \frac{\partial G_{12}}{\partial r} \right)_{r=a} = - \frac{1}{n\mu} \left[ j\omega G_{22} - \frac{1}{a^2} \varepsilon(\Omega - \Omega'') \right] \quad (138-2)$$

Il reste à exprimer  $\phi_{11}$  en fonction de  $G_{11}$  et  $G_{21}$  et, de même,  $\phi_{12}$  en fonction de  $G_{12}$  et  $G_{22}$ . Ce calcul est analogue à celui du potentiel  $\phi_1$ . En négligeant la charge dans le volume on a pour  $\phi_{11}$ .

$$\begin{aligned}
 & - \text{à l'intérieur de la cavité : } \Delta\phi_{11} = 0 \\
 & - \text{à l'extérieur de la cavité : } \Delta\phi_{21} = 0
 \end{aligned}
 \tag{139}$$

(où  $\phi_{21}$  est le potentiel correspondant à  $\phi_{11}$  à l'extérieur de la cavité).  
avec les conditions aux limites :

$$\begin{aligned}
 \phi_{11}(\vec{a}) &= \phi_{21}(\vec{a}) \\
 \epsilon_1 \left( \frac{\partial \phi_{11}}{\partial r} \right)_{r=a} &- \epsilon_2 \left( \frac{\partial \phi_{21}}{\partial r} \right)_{r=a} = e G_{21}
 \end{aligned}
 \tag{140}$$

On obtient des équations analogues pour  $\phi_{12}$  et  $\phi_{22}$ .

La résolution du système (139) donne facilement la valeur de  $\phi_{11}$  en fonction de  $G_{21}$  (annexe 2, équation A 23). En reportant cette valeur dans la condition (138-1) et en tenant compte de (134-3) on obtient finalement la condition aux limites pour  $G_{11}$  dans un système de coordonnées sphériques.

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=\ell}^{\ell} \frac{\sigma \hat{n} \hat{\tau} (e K_{\ell} + \frac{j\omega}{n\mu})}{n(1 + j\omega \hat{\tau})} \left[ G_{11}(\vec{a}, j\omega ; \vec{r}'') \right]_{\ell,m} + \frac{kT}{en} \left[ \frac{\partial}{\partial r} G_{11}(\vec{r}, j\omega ; \vec{r}'') \right]_{r=a} = 0
 \tag{141}$$

où nous avons posé :

$$K_{\ell} = \frac{\ell}{\epsilon_1 \ell + \epsilon_2 (\ell + 1)}$$

Nous obtenons de même pour

$$\begin{aligned}
 \sum_{\ell,m} \frac{\sigma \hat{n} \hat{\tau} (e K_{\ell} + \frac{j\omega}{n\mu})}{n(1 + j\omega \hat{\tau})} \left[ G_{12}(\vec{a}, j\omega ; \vec{a}'') \right]_{\ell,m} + \frac{kT}{en} \left[ \frac{\partial}{\partial r} G_{12}(\vec{r}, j\omega ; \vec{a}'') \right]_{r=a} &= \\
 = \sum_{\ell,m} \frac{1}{a^2} \left[ \frac{1}{n\mu} - \frac{\hat{\tau} (e K_{\ell} + \frac{j\omega}{n\mu})}{1 + j\omega \hat{\tau}} \right] \cdot \left[ \sigma(\Omega - \Omega'') \right]_{\ell,m} &
 \end{aligned}
 \tag{143}$$

La résolution de l'équation (135-1) en tenant compte de la condition (141) donne (annexe 3, équations A 36 et A 37)

$$G_{11}(\vec{r}, j\omega ; \vec{r}'') = \frac{1}{D} \sum_{\ell, m} \frac{1}{2\ell + 1} \left[ \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} + \frac{B_{\ell}}{a^{2\ell+1}} r^{\ell} r''^{\ell} \right] Y_{\ell}^{m*}(\theta'', \phi'') Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (144)$$

où

$$B_{\ell} = \frac{g \hat{n} a \hat{\tau} (\sigma_1 K_{\ell} + j\omega) - D n (\ell + 1) (1 + j\omega \hat{\tau})}{g \hat{n} a \hat{\tau} (\sigma_1 K_{\ell} + j\omega) + D n \ell (1 + j\omega \hat{\tau})} \quad (145)$$

et où  $r_{<}$  = la plus petite des longueurs  $r$  et  $r''$

$r_{>}$  = la plus grande des longueurs  $r$  et  $r''$

Les  $Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$  représentent les harmoniques sphériques.

En reportant (144) dans (134-3) nous obtenons :

$$G_{21}(\vec{a}, j\omega ; \vec{r}'') = \frac{g \hat{n} \hat{\tau}}{D n (1 + j\omega \hat{\tau})} \sum_{\ell, m} \frac{1 + B_{\ell}}{(2\ell + 1) a^{\ell+1}} r''^{\ell} \cdot Y_{\ell}^{m*}(\theta'', \phi'') Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (146)$$

De même, la résolution de l'équation (135-2) en tenant compte de la condition (143) donne (annexe 3, équations A 41 et A 42) :

$$G_{12}(\vec{r}, j\omega ; \vec{a}'') = \frac{n}{g \hat{n}} \sum_{\ell, m} \frac{D_{\ell}}{a^{\ell+2}} r^{\ell} Y_{\ell}^{m*}(\theta'', \phi'') Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (147)$$

avec

$$D_{\ell} = \frac{g \hat{n} a (1 + j\omega \hat{\tau}) - g \hat{n} a \hat{\tau} (\sigma_1 K_{\ell} + j\omega)}{D n \ell (1 + j\omega \hat{\tau}) + g \hat{n} a \hat{\tau} (\sigma_1 K_{\ell} + j\omega)} \quad (148)$$

En reportant (147) dans (134-4) on trouve :

$$G_{22}(\vec{a}, j\omega ; \vec{a}'') = \frac{\hat{\tau}}{a^2 (1 + j\omega \hat{\tau})} \sum_{\ell, m} (1 + D_{\ell}) Y_{\ell}^{m*}(\theta'', \phi'') Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (149)$$

Les relations (144), (146), (147) et (149) donnent les composantes de la matrice de Green définie par (127) dans le cas de petites cavités où les effets superficiels sont prépondérants.

Il reste à calculer les corrélations spatiales (126).

#### V.4. ETUDE DES CORRELATIONS SPATIALES

##### a) Cavité dans un état stationnaire :

Les corrélations (126) sont indépendantes du temps. On peut les obtenir en considérant la cavité dans un état stationnaire. Dans ce cas les équations (50) linéarisées donnent :

$$\Delta n_+ - \gamma_0^2 n_+ = 0 \quad (150)$$

$$n_- = -\frac{\tau'}{\tau} n_+ \quad (151)$$

avec

$$\gamma_0^2 = \frac{1}{De_1} \left(1 + \frac{\tau'}{\tau}\right) = \frac{e^2 n}{\epsilon_1 kT} \left(1 + \frac{\tau'}{\tau}\right) \quad (152)$$

$\sigma_1$ ,  $\tau$  et  $\tau'$  sont donnés par les équations (61), et de même, l'équation (52) donne :

$$\hat{n}_+ = \frac{\hat{n}}{n} g \hat{r} n_+ (\vec{a}) \quad (153)$$

enfin, l'équation de Poisson (51) s'écrit :

$$\Delta \phi_1 = -\frac{e}{\epsilon_1} (n_+ - n_-) \quad (154)$$

b) Calcul du potentiel  $\phi_1(\vec{r}', \vec{r})$  au point  $\vec{r}'$  lorsqu'une charge occupe le point  $\vec{r}$  :

Ce potentiel peut être évalué en première approximation par la méthode de Debye-Hückel (voir ref. 20) (Cette méthode a été utilisée dans le

même but par Lax et Mengert (22) pour l'étude du bruit de fond dans les semi-conducteurs).

Considérons une particule chargée au point  $\vec{r}$ . Cette particule crée autour d'elle une distribution de charge inhomogène. La densité de charge au point  $\vec{r}'$  dépend donc de la distance  $|\vec{r} - \vec{r}'|$ . Désignons par  $n + n_+(\vec{r}', \vec{r})$  la densité des charges positives au point  $\vec{r}'$  et par  $n + n_-(\vec{r}', \vec{r})$  celle des charges négatives au même point. L'énergie potentielle de chaque particule chargée au point  $\vec{r}'$  dans le champ électrique est  $e \phi_1(\vec{r}', \vec{r})$ , où  $\phi_1(\vec{r}', \vec{r})$  est le potentiel du champ électrique. En accord avec la formule de Boltzmann, la densité des charges positives s'écrit :

$$n + n_+(\vec{r}', \vec{r}) = n \exp \left[ \frac{-e \phi_1(\vec{r}', \vec{r})}{kT} \right] \quad (155)$$

D'après (151) nous avons

$$n_-(\vec{r}', \vec{r}) = -\frac{\tau'}{\tau} n_+(\vec{r}', \vec{r})$$

ce qui donne la densité des charges négatives

$$n + n_-(\vec{r}', \vec{r}) = n \left( 1 + \frac{\tau'}{\tau} \right) - n \frac{\tau'}{\tau} \exp \left[ -\frac{e \phi_1(\vec{r}', \vec{r})}{kT} \right] \quad (156)$$

Nous supposons dans la suite que

$$e \phi_1(\vec{r}', \vec{r}) \ll kT \quad (157)$$

Cette hypothèse sera examinée à posteriori.

Avec (157) les équations (155) et (156) donnent :

$$\begin{aligned} n_+(\vec{r}', \vec{r}) &= -\frac{en}{kT} \phi_1(\vec{r}', \vec{r}) \\ n_-(\vec{r}', \vec{r}) &= \frac{en}{kT} \frac{\tau'}{\tau} \phi_1(\vec{r}', \vec{r}) \end{aligned} \quad (158)$$

D'autre part, d'après (154) nous avons

$$\Delta \phi_1(\vec{r}', \vec{r}) = - \frac{e}{\epsilon_1} \left[ n_+(\vec{r}', \vec{r}) - n_-(\vec{r}', \vec{r}) \right]$$

ce qui donne :

$$\Delta \phi_1(\vec{r}', \vec{r}) = \frac{e^2 n}{\epsilon_1 kT} \left( 1 + \frac{r'}{r} \right) \phi_1(\vec{r}', \vec{r})$$

d'où en utilisant la relation (152)

$$\Delta \phi_1(\vec{r}', \vec{r}) - \gamma_0^2(\vec{r}', \vec{r}) \phi_1(\vec{r}', \vec{r}) = 0 \quad (159)$$

Le potentiel  $\phi_1(\vec{r}', \vec{r})$  est une fonction de  $\vec{r}'$  avec  $\vec{r}$  comme paramètre. Il présente une singularité au point  $\vec{r}$  en raison de la présence d'une charge en ce point. Il obéit, d'autre part, aux conditions aux limites habituelles sur la surface de la cavité :

$$\phi_1(\vec{a}', \vec{r}) = \phi_2(\vec{a}', \vec{r}) \quad (160)$$

$$\epsilon_1 \left( \frac{\partial \phi_1}{\partial r} \right)_{r'=a'} - \epsilon_2 \left( \frac{\partial \phi_2}{\partial r'} \right)_{r'=a'} = e \hat{n}_+ \quad (161)$$

où  $\phi_2(\vec{r}', \vec{r})$  est le potentiel à l'extérieur de la cavité qui obéit à l'équation de Laplace

$$\Delta \phi_2(\vec{r}', \vec{r}) = 0 \quad (162)$$

En portant (153) et (158) dans la condition (161) nous obtenons pour un état stationnaire :

$$\epsilon_1 \left( \frac{\partial \phi_1}{\partial r} \right)_{r'=a'} - \epsilon_2 \left( \frac{\partial \phi_2}{\partial r} \right)_{r'=a'} = - \frac{e^2 \hat{n}}{kT} \phi_1(\vec{a}', \vec{r}) \quad (161')$$

La résolution des équations (159) et (162) avec les conditions aux limites (160) et (161') donne (annexe 4, équations (A 57) et (A 58)) :

$$\phi_1(\vec{r}', \vec{r}) = \frac{e}{\epsilon_1} \sum_{l,m} \frac{1}{2l+1} \left( \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} + \frac{G_l}{a^{2l+1}} r^l r'^l \right) Y_l^{m*}(\theta', \phi') Y_l^m(\theta, \phi) \quad (163)$$

avec

$$G_l = \frac{(\ell + 1)(\epsilon_1 - \epsilon_2) - \frac{e^2 \hat{n} a}{kT} \epsilon \hat{r}}{l \epsilon_1 + (\ell + 1) \epsilon_2 + \frac{e^2 \hat{n} a}{kT} \epsilon \hat{r}} \quad (164)$$

a) Calcul des fluctuations :

Les fluctuations de la densité de charge dans le volume sont caractérisées par la fonction  $\langle n(\vec{r}', \vec{0}) n(\vec{r}, \vec{0}) \rangle$ . Cette fonction est donnée par (voir référence (20) page 364).

$$\langle n(\vec{r}', \vec{0}) n(\vec{r}, \vec{0}) \rangle = n \delta(\vec{r} - \vec{r}') + n \left[ n_{12}(\vec{r}, \vec{r}') - n \right] \quad (165)$$

où  $n_{12}(\vec{r}, \vec{r}')$  est la densité de charges au point  $\vec{r}'$  lorsqu'il y en a une au point  $\vec{r}$ . On peut également définir cette quantité comme étant la densité de probabilité de trouver une charge en  $\vec{r}'$  quand il y en a une en  $\vec{r}$ . Cette quantité est donnée par :

$$n_{12}(\vec{r}', \vec{r}) = n \exp \left[ - \frac{e \phi_1(\vec{r}', \vec{r})}{kT} \right] \neq n - \frac{en}{kT} \phi_1(\vec{r}', \vec{r}) \quad (166)$$

d'où

$$\langle n(\vec{r}', \vec{0}) n(\vec{r}, \vec{0}) \rangle = n \delta(\vec{r} - \vec{r}') - \frac{en^2}{kT} \phi_1(\vec{r}', \vec{r}) \quad (167)$$

En reportant (163) dans (167) nous obtenons finalement :

$$\langle n(\vec{r}', \vec{0}) n(\vec{r}, \vec{0}) \rangle = n \delta(\vec{r} - \vec{r}') - \frac{e^2 n^2}{\epsilon_1 kT} \sum_{l,m} \frac{1}{2l+1} \left[ \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} + \frac{G_l}{a^{2l+1}} r^l r'^l \right] Y_l^{m*}(\theta, \phi) Y_l^m(\theta', \phi') \quad (168-1)$$

Cette relation donne les corrélations entre les charges libres dans le volume. Il faut aussi considérer les corrélations entre les charges libres et les charges piégées à la surface, et les corrélations entre les charges piégées. Un raisonnement analogue au précédent donne :

$$\langle \hat{n}(\vec{a}', 0) n(\vec{r}, 0) \rangle = - \frac{e^2 n \hat{n}}{\epsilon_1 kT} \sigma \hat{\tau} \sum_{\ell, m} \frac{1 + G_\ell}{(2\ell+1)a^{\ell+1}} r^\ell Y_\ell^{m*}(\theta, \phi) Y_\ell^m(\theta', \phi') \quad (168-2)$$

$$\langle n(\vec{r}', 0) \hat{n}(\vec{a}, 0) \rangle = - \frac{e^2 n \hat{n}}{\epsilon_1 kT} \sigma \hat{\tau} \sum_{\ell, m} \frac{1 + G_\ell}{(2\ell+1)a^{\ell+1}} r'^\ell Y_\ell^{m*}(\theta', \phi') Y_\ell^m(\theta, \phi) \quad (168-3)$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{n}(\vec{a}', 0) \hat{n}(\vec{a}, 0) \rangle &= \frac{\hat{n} \sigma \hat{\tau}}{a^2} \delta(\Omega - \Omega') \\ &- \frac{e^2 \hat{n}^2 \sigma \hat{\tau}}{\epsilon_1 kT a} \sum_{\ell, m} \frac{1 + G_\ell}{2\ell + 1} Y_\ell^{m*}(\theta', \phi') Y_\ell^m(\theta, \phi) \quad (168-4) \end{aligned}$$

#### V.5. CALCUL DE $\langle \mu^2 \rangle$

La fluctuation quadratique moyenne  $\langle \mu^2 \rangle$  du moment électrique de la cavité dû à la distribution des charges est donné par l'équation (121) où il apparait des produits scalaires du type  $\vec{r} \cdot \vec{r}'$ . Ces derniers s'écrivent :

$$\vec{r} \cdot \vec{r}' = r r' \cos \alpha \quad \text{avec} \quad \cos \alpha = P_1(\cos \alpha) = \sum_{m=-1}^{+1} \frac{4\pi}{3} Y_1^{m*}(\theta', \phi') Y_1^m(\theta, \phi)$$

ce qui donne en reportant les relations (168) dans (121) et en utilisant les propriétés d'orthogonalité des harmoniques sphériques :

$$\begin{aligned} \langle \mu^2 \rangle &= \frac{4\pi e^2 n a^5}{5} \left[ 1 - \frac{e^2 n a^2}{3\epsilon_1 kT} \left( \frac{G_1}{5} + \frac{2}{7} \right) \right] - \frac{8\pi e^4 n \hat{n} a^6 \sigma \hat{\tau}}{15 \epsilon_1 kT} (1 + G_1) \\ &+ 4\pi e^2 \hat{n} a^4 \sigma \hat{\tau} \left[ 1 - \frac{e^2 \hat{n} a}{3 \epsilon_1 kT} \sigma \hat{\tau} (1 + G_1) \right] \quad (169) \end{aligned}$$

Dans le cas de petites cavités et pour des surfaces actives, les

deux premiers termes sont négligeables devant le troisième. Nous avons donc :

$$\langle \mu^2 \rangle \approx 4\pi e^2 \hat{n} a^4 \sigma \hat{\tau} \left[ 1 - \frac{e^2 \hat{n} a}{3 \epsilon_1 kT} \sigma \hat{\tau} (1 + G_1) \right] \quad (169')$$

avec, d'après (164) :

$$1 + G_1 = \frac{3 \epsilon_1}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 + \frac{e^2 \hat{n} a}{kT} \sigma \hat{\tau}} \quad (170)$$

d'où, en reportant dans (169')

$$\langle \mu^2 \rangle = 4\pi e^2 \hat{n} a^4 \sigma \hat{\tau} \frac{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 + \frac{e^2 \hat{n} a}{kT} \sigma \hat{\tau}} \quad (171)$$

On peut distinguer deux cas extrêmes :

$$\text{1er cas : } \epsilon_1 + 2 \epsilon_2 \gg \frac{e^2 \hat{n} a}{kT} \sigma \hat{\tau} \quad (172)$$

Cette inégalité correspond à la condition (86)

$$\sigma_1 \hat{\tau}_2 = \frac{e^2 a}{kT} \frac{\hat{n}(N_r - \hat{n})}{N_p} \ll \epsilon_0 \quad (86)$$

introduite dans le chapitre IV précédent (paragraphe IV.6)

Nous avons alors :

$$\langle \mu^2 \rangle = 4 \pi e^2 \hat{n} a^4 \sigma \hat{\tau}$$

ce qui donne en reportant dans (117)

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{3\theta \epsilon_s}{2 \epsilon_s + \epsilon_\infty} \left( \frac{\epsilon_\infty + 2 \epsilon_2}{3 \epsilon_2} \right)^2 \frac{e^2 \hat{n} a}{kT} \sigma \hat{\tau} \quad (173)$$

Nous avons posé comme dans la deuxième partie

$$\theta = \frac{4\pi a^3}{3} \frac{N}{V} \quad (174)$$

Nous remarquons que, d'après l'hypothèse (172), nous avons :

$$\epsilon_s \neq \epsilon_\infty$$

il n'y a donc pas de mécanisme de relaxation. Nous arrivons, pour ce cas, à la même conclusion que celle du chapitre IV (paragraphe 6).

$$\text{2ème cas : } \epsilon_1 + 2 \epsilon_2 \ll \frac{e^2 \hat{n} a}{kT} \sigma \hat{\tau} \quad (175)$$

la condition (175) correspond à l'inégalité (89) (paragraphe IV.6)

$$\sigma_1 \hat{\tau}_2 = \frac{e^2 a}{kT} \frac{\hat{n}(N_p - \hat{n})}{N_p} \gg \epsilon_0 \quad (89)$$

Nous obtenons alors

$$\langle \mu^2 \rangle = 4\pi a^3 (\epsilon_1 + 2 \epsilon_2) kT \quad (176)$$

En reportant (176) dans l'équation (117) on trouve :

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{3 \theta \epsilon_s (\epsilon_1 + 2 \epsilon_2)}{2 \epsilon_s + \epsilon_\infty} \left( \frac{\epsilon_\infty + 2 \epsilon_2}{3 \epsilon_2} \right)^2 \quad (177)$$

Nous remarquons que la différence  $\epsilon_s - \epsilon_\infty$  qui est liée à l'amplitude  $\epsilon''_{\text{Max}}$  du domaine de relaxation est indépendante de la température et varie très peu avec les autres paramètres. Ces deux caractéristiques correspondent bien à celles des mécanismes de polarisation observés aux basses fréquences dans les spectres des corps poreux.

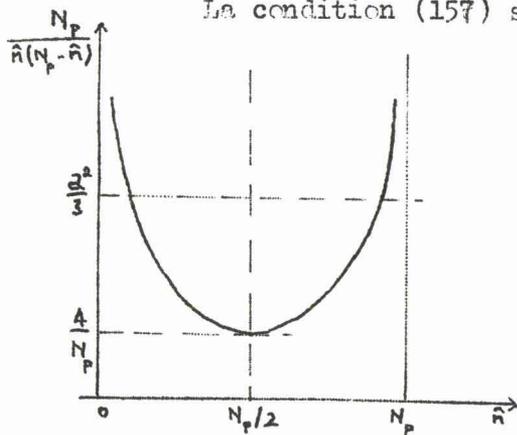
Nous retrouvons toutes les conclusions du chapitre IV.

Remarque sur l'hypothèse (157) introduite dans le calcul du potentiel  $\phi_1(\vec{r}', \vec{r})$

D'après la relation (163) et les résultats de ce paragraphe nous avons approximativement :

$$\phi_1(\vec{r}', \vec{r}) \sim \frac{e}{\epsilon_1 a} (1 + G_1) = 3 \frac{kT}{ea^2} \frac{N_p}{\hat{n}(N_p - \hat{n})}$$

La condition (157) s'écrit donc :



$$\frac{N_p}{\hat{n}(N_p - \hat{n})} \ll \frac{a^2}{3}$$

La figure (V.3.) donnant  $\frac{N_p}{\hat{n}(N_p - \hat{n})} = f(\hat{n})$

montre qu'il faut nécessairement que

$$N_p \gg \frac{12}{a^2}$$

Figure V.3

par exemple, pour des cavités de 30 Å de rayon, il faut que  $N_p \gg : 10^{18}$  pièges/m<sup>2</sup>.

Remarquons que la condition (175) donne pour  $\epsilon_1 + 2\epsilon_2 \sim 10$  et  $T = 300$  °K :  $N_p \gg 2 \cdot 10^{16}$  pièges/m<sup>2</sup>. On observe que la condition (157) est légèrement plus restrictive que (175).

V.6. CALCUL DE LA FONCTION DE CORRELATION  $\gamma(t)$

La transformée de Laplace de la fonction de corrélation  $\gamma(t)$  est donnée par la relation (130) qui s'écrit :

$$L[\gamma(t)] = \frac{e^2}{\langle u^2 \rangle} \left[ \iint_V L(\rho_{11}) \vec{r} \cdot \vec{r}' dv dv' + \iint_{s/v} L(\rho_{12}) \vec{r} \cdot \vec{a}' dv ds' + \iint_{v/s} L(\rho_{21}) \vec{a} \cdot \vec{r}' dv' ds + \iint_{s/s} L(\rho_{22}) \vec{a} \cdot \vec{a}' ds ds' \right]$$

Les fonctions  $L(\phi_{11})$ ,  $L(\phi_{12})$ ,  $L(\phi_{21})$  et  $L(\phi_{22})$  sont données par les relations (129).

Les expressions précédentes sont valables dans le cas général. Dans le cas de petites cavités où les effets de surface sont prépondérants, nous pouvons négliger tous les autres effets et écrire en première approximation

$$L[\gamma(t)] \approx \frac{e^2}{\langle \mu^2 \rangle} \iint_S L(\phi_{22}) \vec{a} \cdot \vec{a}' dS dS' \quad (178)$$

avec :

$$L(\phi_{22}) \approx \int_S \langle \hat{n}(\vec{a}', 0) \hat{n}(\vec{a}'', 0) \rangle G_{22}(\vec{a}, j\omega; \vec{a}'') dS'' \quad (179)$$

En portant (149) et (168-4) dans la relation (179) on obtient après intégration :

$$L(\phi_{22}) = \frac{\sigma \hat{n} \hat{\tau}^2}{\epsilon^2 (1+j\omega \hat{\tau})} \sum_{\ell, m} (1 + D_\ell) \left( 1 - \frac{e^2 \hat{n} a}{\epsilon_1 kT} \frac{1 + G_\ell}{2\ell + 1} \right) Y_\ell^{m*}(\theta', \phi') Y_\ell^m(\theta, \phi) \quad (180)$$

Enfin, en portant (180) dans (178) et en tenant compte de (171) on trouve en intégrant

$$L[\gamma(t)] = \frac{\hat{\tau}(1 + D_1)}{1 + j\omega \hat{\tau}} \quad (181)$$

avec, d'après (148) :

$$D_1 = \frac{\sigma \hat{n} a (1 + j\omega \hat{\tau}) - \sigma \hat{n} a \hat{\tau} (\sigma_1 K_1 + j\omega)}{D n (1 + j\omega \hat{\tau}) + \sigma \hat{n} a \hat{\tau} (\sigma_1 K_1 + j\omega)}$$

et

$$K_1 = \frac{1}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2}$$

ce qui donne en reportant dans (181) :

$$L [\gamma(t)] = \frac{\hat{\tau}(Dn + g \hat{n} a) (\epsilon_1 + 2 \epsilon_2)}{Dn(\epsilon_1 + 2 \epsilon_2) + \hat{\tau} g \hat{n} a \sigma_1 + j\omega \hat{\tau}(Dn + g \hat{n} a)(\epsilon_1 + 2\epsilon_2)} \quad (181')$$

Or nous avons observé précédemment que le seul cas intéressant était donné par l'hypothèse (175) qui peut s'écrire :

$$\frac{g \hat{n} a \hat{\tau} \sigma_1}{Dn} \gg \epsilon_1 + 2 \epsilon_2 \quad (175')$$

Nous avons dans ce cas :

$$L [\gamma(t)] = \frac{\tau'_\alpha}{1 + j\omega \tau'_\alpha} \quad (182)$$

avec

$$\tau'_\alpha = \frac{Dn + g \hat{n} a}{g \hat{n} a \sigma_1} (\epsilon_1 + 2 \epsilon_2) \quad (183)$$

#### V.7. CALCUL DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE $\epsilon^{\#}$

En portant (182) dans (116) nous obtenons finalement

$$\frac{\epsilon^{\#} - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + j\omega \tau_\alpha} \quad (184)$$

avec

$$\tau_\alpha = \tau'_\alpha \frac{3 \epsilon_s}{2 \epsilon_s + \epsilon_\infty} = \frac{Dn + g \hat{n} a}{g \hat{n} a \sigma_1} \frac{3 \epsilon_s (\epsilon_1 + 2 \epsilon_2)}{2 \epsilon_s + \epsilon_\infty} \quad (185)$$

D'après les relations (111), (174), et (177) nous avons également

$$\epsilon_\infty = \epsilon_2 \frac{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 + 2 \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta (\epsilon_1 - \epsilon_2)} \quad (186)$$

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{3\theta \epsilon_s (\epsilon_1 + 2 \epsilon_2)}{2 \epsilon_s + \epsilon_\infty} \left( \frac{\epsilon_\infty + 2 \epsilon_2}{3 \epsilon_2} \right)^2 \quad (187)$$

$$\theta = \frac{4 \pi a^3}{3} \frac{N}{V} \quad (188)$$

V.8. DISCUSSION - COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS AVEC LE MODELE DE TRUKHAN MODIFIE ET AVEC LE MODELE DEDUIT DE LA THEORIE DE COLE.

Pour des cavités de petites dimensions et pour une activité superficielle importante, le temps de relaxation  $\tau_\alpha$  du domaine II est donné, dans le modèle de Trukhan modifié, par la relation (91) qui s'écrit (paragraphe IV.6).

$$\tau_\alpha = \frac{1 + \hat{\tau}/\hat{\tau}_2}{\sigma_1} \cdot \frac{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{1 - \theta} \quad (91)$$

Nous avons d'autre part la relation (75) qui peut s'écrire sous la forme :

$$1 + \frac{\hat{\tau}}{\hat{\tau}_2} = \frac{D n + g \hat{n} a}{g \hat{n} a}$$

ce qui donne en reportant dans (91) :

$$\tau_\alpha = \frac{D n + g \hat{n} a}{g \hat{n} a \sigma_1} \cdot \frac{\epsilon_1 + 2 \epsilon_2 - \theta(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{1 - \theta} \quad (189)$$

Dans le modèle déduit de la théorie de Cole,  $\tau_\alpha$  est donné, dans les mêmes conditions, par la relation (185) qui s'écrit :

$$\tau_\alpha = \frac{D n + g \hat{n} a}{g \hat{n} a \sigma_1} \cdot \frac{3 \epsilon_s (\epsilon_1 + 2 \epsilon_2)}{2 \epsilon_s + \epsilon_\infty} \quad (185)$$

En comparant les relations (185) et (189), nous remarquons que les temps de relaxation  $\tau_\alpha$  obtenus avec les deux modèles étudiés ne diffèrent

que par un facteur ne dépendant que des permittivités des phases en présence et du volume poreux. Toutes les conclusions que nous avons tirées dans les paragraphes (IV.7), (IV.8) et (IV.9) au sujet du premier de ces modèles restent valables pour le second. En particulier, nous voyons que le phénomène de polarisation interfaciale au niveau des cavités n'apparaît que si l'activité superficielle est suffisante.

#### V.9. CONCLUSION

Le modèle statistique que nous avons développé dans cette troisième partie permet de tenir compte des fortes interactions dipolaires entre les cavités d'un corps poreux. Il permet également l'étude de modèles possédant une distribution de pièges discontinues. Il a, par contre, l'inconvénient, dans le cas de cavités comportant une distribution continue de pièges, de nécessiter un traitement mathématique compliqué qui permet difficilement l'étude des phénomènes du second ordre et, en particulier la déformation du domaine II en haute fréquence.

Les résultats au premier ordre sont semblables (à des facteurs constants proches de l'unité) de ceux obtenus avec les modèles de type Trukhan. Le modèle statistique montre directement que, lorsque les cavités sont de petites dimensions et possèdent une activité superficielle importante, les effets de surface sont prépondérants et sont responsables de la polarisation interfaciale au niveau des pores.

## C O N C L U S I O N

Nous avons rappelé dans la première partie les principaux résultats de l'étude expérimentale de la polarisation de certains corps poreux, tels que zéolithes artificielles, gels de silice, alumines activées ... etc. Cette étude montre l'existence de plusieurs domaines de polarisation interfaciale liés à des hétérogénéités à différents niveaux des diélectriques étudiés. En particulier, les résultats expérimentaux montrent qu'il existe un phénomène de polarisation interfaciale (domaine II) lié aux cavités des corps poreux.

Nous avons tenté d'interpréter ce mécanisme à l'aide des modèles de Wagner et de Trukhan. Nous avons montré que ces deux théories ne permettent pas d'expliquer le domaine II à cause des faibles dimensions des cavités. Nous avons montré qu'il était possible de rendre compte de ce domaine en introduisant, dans le modèle de Trukhan, une distribution de pièges pour les charges à la surface des cavités. Cette distribution tient compte de l'activité superficielle des corps poreux.

Si la densité des pièges est suffisante, c'est à dire si l'activité superficielle est importante, les calculs montrent qu'il existe un domaine possédant les caractéristiques des domaines de polarisation interfaciale du type Maxwell-Wagner. De plus, l'existence d'un second domaine de faible amplitude permet d'interpréter la dissymétrie du domaine II en haute fréquence.

Nous avons montré aussi que le temps de relaxation du domaine principal (domaine II) est lié soit à la conductivité dans le volume de la cavité, soit à la conductivité superficielle suivant la valeur de la concentration en molécules adsorbées. Ceci permet d'expliquer les grandes variations de la fréquence critique de ce domaine et aussi, dans une certaine mesure, la variation de l'énergie d'activation du domaine II.

L'introduction des phénomènes superficiels dans le modèle de Trukhan permet donc de retrouver qualitativement les principales caractéristiques du domaine II. Une vérification quantitative complète de cette théorie est cependant difficile en raison de la précision insuffisante des mesures (en particulier en ce qui concerne la dissymétrie) et surtout à cause des paramètres introduits dans les calculs qui sont difficilement mesurables expérimentalement.

D'autre part cette théorie reste incomplète et ne permet pas d'expliquer entièrement les variations d'énergie d'activation du domaine.

Nous avons souligné aussi que ce modèle, qui utilise la relation de Clausius Mosotti, ne s'applique que lorsque les interactions entre les cavités sont faibles, et en particulier quand le volume poreux est petit.

Ceci n'est généralement pas le cas dans les corps étudiés. Aussi, pour tenir compte d'une forte interaction entre les cavités, nous avons tenté d'appliquer la théorie de Cole à la polarisation interfaciale.

Les résultats de cette étude ne diffèrent pas, pour l'essentiel, de ceux obtenus avec le modèle du type de Trukhan. Seules les relations donnant le temps de relaxation et l'amplitude du domaine sont légèrement modifiées par l'introduction d'un facteur ne dépendant que des permittivités des phases en présence et du volume poreux.

Les modèles comportant des distributions continues de pièges permettent donc d'interpréter le domaine II des spectres hertziens des corps poreux qui possèdent des cavités dont le diamètre est supérieur à  $25 \text{ \AA}$  tels que les alumines actives, les gels de silice, les silices alumines etc...

Nous avons indiqué également que l'application de la théorie de Cole permettait l'étude de modèles comportant des distributions de pièges discontinues. Ces derniers semblent mieux adaptés dans le cas des zéolithes artificielles qui possèdent des pores de dimensions plus faibles ( $10 \text{ \AA}$  de diamètre environ) et dont la structure est mieux connue. C'est pourquoi, nous pensons développer leur étude prochainement.

ANNEXES

A N N E X E I

RELATION ENTRE LA FONCTION DE CORRELATION MACROSCOPIQUE  $\phi(t)$

ET LA FONCTION DE CORRELATION MICROSCOPIQUE  $\gamma(t)$

Les relations (113) et (114) donnent la permittivité complexe du diélectrique en fonction de  $\phi(t)$ . Pour relier cette fonction à la fonction de corrélation microscopique donné par (115), nous allons utiliser la méthode de Cole (10).

Considérons le moment résultant  $\vec{M}(t)$  de l'échantillon macroscopique de diélectrique. Ce moment est la somme d'un moment  $\vec{m}(t)$  d'une petite sphère centrée sur une cavité et du moment  $\vec{M}'(t)$  du reste de la grande sphère. Nous avons :

$$\vec{M}(t) = \vec{m}(t) + \vec{M}'(t) \quad (A 1)$$

En vertu des lois de l'électrostatique (voir Fröhlich (16) et Kirkwood (18)), nous avons à l'équilibre :

$$\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{M}(0) f^0 \rangle = (1 - A) \langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{m}(0) f^0 \rangle \quad (A 2)$$

avec

$$1 - A = \frac{3 \epsilon_2}{2 \epsilon_2 + \epsilon_s} \cdot \frac{3 \epsilon_s}{2 \epsilon_s + \epsilon_2} \quad (A 3)$$

D'autre part, nous avons (principe de superposition)

$$\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{M}(t) f^0 \rangle = \langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{m}(t) f^0 \rangle - A \int_{-\infty}^t dt' [1 - \phi(t-t')] \frac{d}{dt'} \langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{m}(t') f^0 \rangle$$

ce qui donne :

$$\phi(t) = \phi(t) + A \int_0^t dt' \phi(t') \dot{\phi}(t-t') \quad (A 4)$$

avec 
$$\phi(t) = \frac{\langle \vec{u}(0) \cdot \vec{m}(t) f^0 \rangle}{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{m}(0) f^0 \rangle} \quad (\text{A } 5)$$

En utilisant la transformée de Laplace nous obtenons finalement :

$$L(-\dot{\phi}) = \frac{L(-\dot{\phi})}{1 - \Lambda + \Lambda L(-\dot{\phi})} \quad (\text{A } 6)$$

En reportant les relations (A 2) et (A 6) dans (113) et (114) nous obtenons :

$$\frac{\epsilon^H - \epsilon_\infty}{\epsilon_S - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (1 - \Lambda) \frac{\epsilon_S + 2 \epsilon_2}{\epsilon_\infty + 2 \epsilon_2} \left[ L(-\dot{\phi})^{-1} - 1 \right]} \quad (\text{A } 7)$$

$$\epsilon_S - \epsilon_\infty = (1 - \Lambda) \left( \frac{\epsilon_S + 2 \epsilon_2}{3 \epsilon_2} \right) \left( \frac{\epsilon_\infty + 2 \epsilon_2}{3 \epsilon_2} \right) \frac{N \langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{m}(0) f^0 \rangle}{3 kTV} \quad (\text{A } 8)$$

Considérons maintenant une cavité. Elle n'a pas de moment électrique permanent. Elle possède cependant un moment aléatoire  $\vec{u}(t)$  qui varie avec le déplacement aléatoire des charges dans les cavités. Ces mouvements sont relativement lents vis-à-vis des temps d'orientation des molécules polaires, des durées de vie des liaisons de ces molécules, des déformations, etc... Le moment  $\vec{m}(t)$  d'une petite sphère de rayon  $a$  centrée sur la cavité est donc de la forme :

$$\vec{m}(t) = \vec{u}(t) + \alpha \vec{R} \quad (\text{A } 9)$$

où  $\alpha$  est la polarisabilité de la petite sphère définie pour des fréquences assez hautes pour que les mouvements des charges libérés n'interviennent plus.

$\vec{R}$  est le champ de réaction créé par l'apparition du moment aléatoire  $\vec{u}(t)$ .

Nous avons donc :

$$\vec{m}(t) = \frac{\vec{\mu}(t)}{1 - \alpha f} = (1 + B) \vec{\mu}(t) \quad (\text{A } 10)$$

avec

$$\alpha = 4 \pi a^3 \epsilon_2 \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_2}{\epsilon_\infty + 2 \epsilon_2}$$

$$\alpha = \frac{2 (\epsilon_s - \epsilon_2)}{4 \pi a^3 (2 \epsilon_s + \epsilon_2) \epsilon_2} \quad (\text{A } 11)$$

d'où

$$1 + B = \frac{2 \epsilon_s + \epsilon_2}{2 \epsilon_s + \epsilon_\infty} \cdot \frac{\epsilon_\infty + 2 \epsilon_2}{3 \epsilon_2} \quad (\text{A } 12)$$

Nous avons d'autre part :

$$\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{m}(t) f^0 \rangle = \langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) f^0 \rangle + B \int_{-\infty}^t dt' [1 - \phi(t-t')] \frac{d}{dt'} \langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t') f^0 \rangle$$

ce qui donne

$$\phi(t) = \gamma(t) - B \int_0^t dt' \gamma(t') \dot{\phi}(t-t') \quad (\text{A } 13)$$

avec

$$\gamma(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) f^0 \rangle}{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(0) f^0 \rangle} \quad (\text{A } 14)$$

En utilisant la transformée de Laplace nous obtenons :

$$L(-\dot{\phi}) = \frac{L(-\dot{\gamma})}{1 + B - B L(-\dot{\gamma})} \quad (\text{A } 15)$$

En reportant les relations (A 3), (A 12) et (A 15) dans (A 7) et (A 8) nous trouvons finalement :

$$\frac{\epsilon^{\#} - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}} = \frac{1}{1 + \frac{3 \epsilon_s}{2 \epsilon_s + \epsilon_{\infty}} \left[ L(-\gamma)^{-1} - 1 \right]} \quad (\text{A } 16)$$

$$\epsilon_s - \epsilon_{\infty} = \frac{3 \epsilon_s}{2 \epsilon_s + \epsilon_{\infty}} \left( \frac{\epsilon_{\infty} + 2 \epsilon_2}{3 \epsilon_2} \right)^2 \frac{N \langle \mu(o)^2 f^o \rangle}{3 kTV} \quad (\text{A } 17)$$

avec

$$\langle \mu(o)^2 f^o \rangle = \langle \mu(o) \cdot \mu(o) f^o \rangle$$

ANNEXE 2

CALCUL DU POTENTIEL  $\phi_{11}(\vec{r})$

Considérons le système (139) :

$$\begin{aligned} \Delta \phi_{11} &= 0 \\ \Delta \phi_{21} &= 0 \end{aligned} \tag{A 20}$$

avec les conditions aux limites :

$$\begin{aligned} \phi_{11}(\vec{a}) &= \phi_{21}(\vec{a}) \\ \epsilon_1 \left( \frac{\partial \phi_{11}}{\partial r} \right)_{r=a} - \epsilon_2 \left( \frac{\partial \phi_{21}}{\partial r} \right)_{r=a} &= e G_{21} \end{aligned} \tag{A 21}$$

Dans un système de coordonnées sphériques les solutions du système (A 20) sont de la forme :

$$\begin{aligned} \phi_{11} &= \sum_{\ell, m} A'_{\ell} r^{\ell} Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \\ \phi_{21} &= \sum_{\ell, m} \frac{B'_{\ell}}{r^{\ell+1}} Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \end{aligned} \tag{A 22}$$

En reportant les équations (A 22) dans les conditions (A 21) nous obtenons pour  $\phi_{11}$  :

$$\phi_{11}(\vec{r}) = \sum_{\ell, m} \frac{e K_{\ell}}{\ell a^{\ell-1}} \left[ G_{21}(\vec{a}, j\omega; \vec{r}'' ) \right] r^{\ell} \tag{A 23}$$

Le calcul de  $\phi_{12}(\vec{r})$  s'effectue de la même manière.

ANNEXE 3CALCUL DES ELEMENTS MATRICIELS  $G_{11}$  ET  $G_{12}$ a) Calcul de  $G_{11}$ 

La fonction  $G_{11}(\vec{r}, j\omega; \vec{r}'')$  est solution de l'équation (135-1)

$$D \Delta G_{11}(\vec{r}, j\omega; \vec{r}'') = \sigma(\vec{r} - \vec{r}'') \quad (\text{A } 30)$$

avec la condition aux limites homogène (141)

$$\sum_{\ell, m} \frac{\delta \hat{n} \hat{r} (e K_{\ell} + \frac{j\omega}{n\mu})}{n(1 + j\omega \hat{r})} \left[ G_{11}(\vec{a}, j\omega; \vec{r}'') \right]_{\ell, m} + \frac{kT}{en} \left[ \frac{\partial}{\partial r} G_{11}(\vec{r}, j\omega; \vec{r}'') \right]_{r=a} = 0 \quad (\text{A } 31)$$

La solution fondamentale de l'équation (A 30) est de la forme

$$G_{11}(|\vec{r} - \vec{r}''|) = \frac{1}{4\pi D |\vec{r} - \vec{r}''|} = \frac{1}{D} \sum_{\ell, m} \frac{1}{2^{\ell+1}} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} Y_{\ell}^{m*}(\theta'', \phi'') Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (\text{A } 32)$$

La fonction de Green  $G_{11}(\vec{r}, j\omega; \vec{r}'')$  doit avoir la même singularité que  $G_{11}(|\vec{r} - \vec{r}''|)$ . Elle doit vérifier de plus la condition (A 31). Nous pouvons la prendre de la forme :

$$G_{11}(\vec{r}, j\omega; \vec{r}'') = G_{11}(|\vec{r} - \vec{r}''|) + F_{11}(\vec{r}, j\omega; \vec{r}'') \quad (\text{A } 33)$$

où  $F_{11}(\vec{r}, j\omega; \vec{r}'')$  est solution de l'équation de Laplace.

$$\Delta F_{11} = 0$$

La solution de cette équation est de la forme :

$$F_{11}(\vec{r}, j\omega ; \vec{r}'') = \sum_{\ell, m} C_{\ell} r^{\ell} Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (A 34)$$

En reportant (A 32) et (A 34) dans (A 33) nous obtenons :

$$G_{11}(\vec{r}, j\omega ; \vec{r}'') = \frac{1}{4 \pi D |\vec{r} - \vec{r}''|} + \sum_{\ell, m} C_{\ell} r^{\ell} Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (A 35)$$

Les constantes  $C_{\ell}$  sont déterminées par la condition (A 31). Nous obtenons finalement :

$$G_{11}(\vec{r}, j\omega ; \vec{r}'') = \frac{1}{D} \sum_{\ell, m} \frac{1}{2\ell + 1} \left[ \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} + \frac{B_{\ell}}{a^{2\ell+1}} r^{\ell} r''^{\ell} \right] Y_{\ell}^{m*}(\theta'', \phi'') Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (A 36)$$

avec

$$B_{\ell} = \frac{a \hat{n} \hat{\tau} a (\sigma_1 K_{\ell} + j\omega) - D n (\ell + 1) (1 + j\omega \hat{\tau})}{a \hat{n} \hat{\tau} a (\sigma_1 K_{\ell} + j\omega) + D n \ell (1 + j\omega \hat{\tau})} \quad (A 37)$$

où  $r_{<}$  = la plus petite des longueurs  $r$  et  $r''$

$r_{>}$  = la plus grande des longueurs  $r$  et  $r''$

### b) Calcul de $G_{12}$

La fonction  $G_{12}(\vec{r}, j\omega ; \vec{a}'')$  obéit à l'équation (135-2)

$$\Delta G_{12}(\vec{r}, j\omega ; \vec{a}'') = 0 \quad (A 38)$$

et vérifie, de plus, la condition aux limites inhomogène (143) qui s'écrit :

$$\begin{aligned} \sum_{\ell, m} \frac{a \hat{n} \hat{\tau} (e K_{\ell} + \frac{j\omega}{n\mu})}{n(1 + j\omega \hat{\tau})} \left[ G_{12}(\vec{a}, j\omega ; \vec{a}'') \right]_{\ell, m} + \frac{kT}{en} \left[ \frac{\partial}{\partial r} G_{12}(\vec{r}, j\omega ; \vec{a}'') \right]_{r=a} &= \\ = \sum_{\ell, m} \frac{1}{e^2} \left[ \frac{1}{n\mu} - \frac{\hat{\tau} (e K_{\ell} + \frac{j\omega}{n\mu})}{1 + j\omega \hat{\tau}} \right] Y_{\ell}^{m*}(\theta'', \phi'') Y_{\ell}^m(\theta, \phi) & \quad (A 39) \end{aligned}$$

La solution de (A 38) est de la forme

$$G_{12}(\vec{r}, j\omega; \vec{a}'') = \sum_{\ell, m} D'_{\ell} r^{\ell} Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (\text{A } 40)$$

Les constantes  $D'_{\ell}$  sont déterminées en portant (A 40) dans la condition (A 39).

Nous obtenons finalement :

$$G_{12}(\vec{r}, j\omega; \vec{a}'') = \frac{n}{g \hat{n}} \sum_{\ell, m} \frac{D_{\ell}}{a^{\ell+2}} r^{\ell} Y_{\ell}^m(\theta'', \phi'') Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (\text{A } 41)$$

avec

$$D_{\ell} = \frac{g \hat{n} a (1 + j\omega \hat{\tau}) - g \hat{n} a \hat{\tau} (\sigma_1 K_{\ell} + j\omega)}{D n \ell (1 + j\omega \hat{\tau}) + g \hat{n} a \hat{\tau} (\sigma_1 K_{\ell} + j\omega)} \quad (\text{A } 42)$$

ANNEXE 4CALCUL DU POTENTIEL  $\phi_1(\vec{r}', \vec{r})$ 

Pour calculer  $\phi_1(\vec{r}', \vec{r})$  il faut résoudre le système d'équations (159) (162) :

$$\Delta \phi_1(\vec{r}', \vec{r}) - \gamma_0^2 \phi_1(\vec{r}', \vec{r}) = 0 \quad (\text{A } 51)$$

$$\Delta \phi_2(\vec{r}', \vec{r}) = 0 \quad (\text{A } 52)$$

avec les conditions aux limites (160) et (161')

$$\phi_1(\vec{a}', \vec{r}) = \phi_2(\vec{a}', \vec{r})$$

$$\epsilon_1 \left( \frac{\partial \phi_1}{\partial r'} \right)_{r'=a} - \epsilon_2 \left( \frac{\partial \phi_2}{\partial r'} \right)_{r'=a} = - \frac{e^2 \hat{n}}{kT} \cos \hat{r} \phi_1(\vec{a}', \vec{r}) \quad (\text{A } 53)$$

Notons que l'opérateur  $\Delta$  porte sur les coordonnées  $\vec{r}'$ . La solution générale de l'équation (A 51) qui comporte une singularité au point  $\vec{r}' = \vec{r}$  est de la forme :

$$\phi_1(\vec{r}', \vec{r}) = K \frac{\exp(-\gamma_0 |\vec{r}' - \vec{r}|)}{|\vec{r}' - \vec{r}|} + F(\vec{r}', \vec{r})$$

A l'intérieur de la sphère nous avons :

$$\gamma_0 |\vec{r}' - \vec{r}| \ll 1$$

L'exponentielle peut être développée en série et on obtient au premier ordre :

$$\phi_1(\vec{r}', \vec{r}) = \frac{K}{|\vec{r}' - \vec{r}|} + F(\vec{r}', \vec{r})$$

La constante K est déterminée en remarquant que le champ au point  $\vec{r}$  tend vers le champ de Coulomb créé par la charge e située au point considéré. Nous avons donc :

$$K = \frac{e}{4 \pi \epsilon_1}$$

d'où

$$\phi_1(\vec{r}', \vec{r}) = \frac{e}{4 \pi \epsilon_1 |\vec{r}' - \vec{r}|} + F(\vec{r}', \vec{r}) \quad (A 54)$$

La fonction  $F(\vec{r}', \vec{r})$  obéit à l'équation

$$(\Delta - \gamma_0^2) F(\vec{r}', \vec{r}) = 0$$

Elle doit être régulière à l'origine. On obtient (en négligeant les termes en  $\gamma_0$ ) :

$$F(\vec{r}', \vec{r}) = \sum_{\ell, m} C_{\ell}(\vec{r}) r'^{\ell} Y_{\ell}^m(\theta', \phi')$$

d'où, en reportant dans (A 54)

$$\phi_1(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{e}{4 \pi \epsilon_1 |\vec{r}' - \vec{r}|} + \sum_{\ell, m} C_{\ell}(\vec{r}) r'^{\ell} Y_{\ell}^m(\theta', \phi') \quad (A 55)$$

D'autre part, la solution générale de (A 52) est de la forme

$$\phi_2(\vec{r}', \vec{r}) = \sum_{\ell, m} \left[ A_{\ell}(\vec{r}) r'^{\ell} + \frac{B_{\ell}(\vec{r})}{r'^{\ell+1}} \right] Y_{\ell}^m(\theta', \phi')$$

à l'infini ( $|\vec{r}'| \rightarrow \infty$ )

$$\phi_2(\vec{r}', \vec{r}) \rightarrow 0$$

d'où

$$\phi_2(\vec{r}', \vec{r}) = \sum_{\ell, m} \frac{B_\ell(\vec{r})}{r'^{\ell+1}} Y_\ell^m(\theta', \phi') \quad (\text{A } 56)$$

En reportant (A 55) et (A 56) dans les conditions aux limites (A 53) nous pouvons déterminer les constantes  $C_\ell(\vec{r})$  et  $B_\ell(\vec{r})$ , ce qui donne finalement en portant la valeur de  $C_\ell(\vec{r})$  dans (A 55) :

$$\phi_1(\vec{r}', \vec{r}) = \frac{e}{\epsilon_1} \sum_{\ell, m} \frac{1}{2\ell + 1} \left[ \frac{r_c^\ell}{r^{\ell+1}} + \frac{G_\ell}{a^{2\ell+1}} r^\ell r'^\ell \right] Y_\ell^m(\theta, \phi) Y_\ell^m(\theta', \phi') \quad (\text{A } 57)$$

avec

$$G_\ell = \frac{(\ell + 1)(\epsilon_1 - \epsilon_2) - \frac{e^2 \hat{n} a}{kT} \beta \hat{\tau}}{\ell \epsilon_1 + (\ell + 1) \epsilon_2 + \frac{e^2 \hat{n} a}{kT} \beta \hat{\tau}}$$

BUS  
LILLE

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

- (1) ARNOULT R., Rapport D.G.R.S.T. (Juillet 1964)
- (2) ARNOULT R., SIXOU P., DANSAS P., Rev. Gen., Elect., 74, n°11, p.944 (1965)
- (3) BARRIOL J., CANALES-CABRERA C., ROBERT A.M., J. Chim. Phys., 59, 2, p. 154-160 (1962)
- (4) BARRIOL J., Les moments dipolaires, Gautier Villars (1957)
- (5) CHAPOTON A., Thèse 3ème cycle Lille (1966)
- (6) CHAPOTON A., WACRENIER J.M., LEBRUN A., C.R. Acad. Sc. Paris, 265, p. 989 (1967)
- (7) CHAPOTON A., WACRENIER J.M., Colloque Lannion (Mai 1967)
- (8) COLE R.H., COLE K.S., J. Chem. Phys. U.S.A., 9, p. 341, (1941)
- (9) " " J. Chem. Phys. U.S.A., 10, p. 98, (1941)
- (10) COLE R.H., J. Chem. Phys., 42, n° 2, p. 637-643, (1965)
- (11) DANIEL V.V., Dielectric Relaxation, Academic Press, London and New-York (1967)
- (12) DANSAS P., Thèse Paris (1964)
- (13) FONTAINE J., CHAPOTON A., Proc. 12 Colloque A.M.P.E.R.E., Bordeaux (1963)  
North Holland Publish. Cy. Amsterdam p. 367-373
- (14) FONTAINE J., LEBRUN A., C.R. Acad. Sc. Paris, 266, p. 1227-1229 (1968)
- (15) FOWLER R.H., GUGGENHEIM E.A., Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press (1965)
- (16) FROHLICH, Théorie of Dielectrics Oxford, Clarendon Press (1957)
- (17) GLARUM S.H., J. Chem. Phys. 33, n° 5, p. 1371-1375 (1960)
- (18) KIRKWOOD J.G., J. Chem. Phys. 7, 911, (1939)
- (19) KUBO R., J. Phys. Soc. Japan, 12, 570, (1957)
- (20) LANDAU L., LIFCHITZ E., Phys. Statistique, Editions de Moscou (1967)

- (21) LAX M., Rev. Mod. Phys., 32, n°1, p. 25-64, (1960)
- (22) LAX M., MENGERT P., Phys. Chem. Solids, 14, p. 248-267, (1967)
- (23) LEBRUN A., LIEBAERT R., FONTAINE J., RISBOURG A., C.R. Acad. Sc. Paris 256, p. 5334 (1963)
- (24) LEBRUN A., LIEBAERT R., RISBOURG A., Proc. 12 Colloque A.M.P.E.R.E. Bordeaux (1963), North Holland Publish Cy Amsterdam p. 359-366
- (25) LEBRUN A., Contrat D.G.R.S.T. 62 F.R. 107, Rapport interne I.R.E.L. 64-1(1964)
- (26) LEBRUN A., Colloque D.G.R.S.T., Rapport interne I.R.E.L., 64-2 (1964)
- (27) LEBRUN A., Rev. Gen. Elect. 74, n°11, p. 948-54, (1965)
- (28) Mc. DONALD J.R., Phys. Rev. 92, n°1, p. 4-17, (1953)
- (29) NENIN M., Mémoire Ing. C.N.A.M., Lille (1966)
- (30) SCHOUTHEER, D.E.S., Lille (1964)
- (31) SEITZ F., Théorie moderne des solides Masson (1949)
- (32) SIXOU P., Thèse Doctorat d'Etat, Paris (1965)
- (33) TRUKHAN, Fiz. Tverd. vela. U.R.S.S., 4, n°12, p. 3496-3511, (1962)
- (34) VAN VLIET K.M., FASSET J.R., Fluctuation Phenomena in Solids p. 267-354 Academic Press, New-York and London (1965)
- (35) VINDEVOGHEL J., D.E.A., Lille (1966)
- (36) VINDEVOGHEL J., Thèse 3ème cycle (à paraitre)
- (37) WACRENIER J.M., Mémoire Ing. C.N.A.M. (1965)
- (38) WACRENIER J.M., Bull. Soc. Phys. n°5 (1965)
- (39) WACRENIER J.M., D.E.A., Lille (1966)
- (40) WACRENIER J.M., FONTAINE J., CHAPOTON A., LEBRUN A., Rev. Gén. Elect., 76, n° 4, p. 719-725, (1967)
- (41) WAGNER K.W., Arch Electrotechn., 2, p. 371, (1914)

T A B L E   D E S   M A T I E R E S

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>1<sup>ère</sup> PARTIE</u>	3
<u>CHAPITRE I : ETUDE EXPERIMENTALE (EXPOSE DES RESULTATS)</u>	3
I.1. Description des corps poreux	3
I.2. Polarisation dans les corps poreux - Etude expérimentale	3
I.3. Principales caractéristiques des domaines du deuxième groupe	4
I.4. Caractéristiques générales des domaines du 1 <sup>er</sup> groupe	5
I.5. Etude expérimentale du domaine II	6
I.6. Conclusion	7
Spectres hertziens d'une zéolithe 4 A	8
Courbes: $\epsilon''$ fonction de la fréquence (domaine III)	9
Courbes: $\epsilon''$ fonction de la fréquence (domaine II)	9
Courbes: énergie d'activation fonction de la quantité d'eau adsorbée	10
Diagramme de Cole et Cole montrant la dissymétrie du domaine II	10
<u>2<sup>ème</sup> PARTIE</u>	11
Introduction	11
<u>CHAPITRE II : EFFET MAXWELL - WAGNER</u>	11
II.1. Modèle de Wagner	11
II.2. Formule de Wagner	12
II.3. Application à l'étude de la polarisation interfaciale	13

II.4. Etude de la polarisation interfaciale au niveau des granules de matériau poreux	13
II.5. Etude de la polarisation interfaciale au niveau des pores	16
II.6. Discussion et critique du modèle de Wagner	18

Résultats des calculs donnant les permittivités et conductivités à l'intérieur et à l'extérieur des cavités (exemples)

- pour des zéolithes artificielles	19
- pour une alumine activée	20

CHAPITRE III : MODELE DE TRUKHAN 21

III.1. Introduction	21
III.2. Description du modèle de Trukhan	21
III.3. Etude des deux cas limites	26
III.4. Discussion des résultats du modèle de Trukhan	30
III.5. Remarques sur la distribution des charges à l'intérieur d'une sphère	31
III.6. Conclusion	32

CHAPITRE IV. : ETUDE D'UN MODELE TENANT COMPTE DE L'ACTIVITE SUPERFICIELLE DES PORES 33

IV.1. Description du modèle	33
IV.2. Equations générales	33
IV.3. Calcul du champ électrique et de la distribution des charges à l'intérieur de la cavité	38
IV.4. Calcul du moment électrique de la cavité	41
IV.5. Calcul de la permittivité complexe	43
IV.6. Discussion des résultats	44

IV.7. Remarque sur la conductivité apparente $\sigma'_1$	48
IV.8. Etude d'un modèle simplifié (modèle de Barriol)	50
IV.9. Comparaison avec les résultats expérimentaux	54
IV.10 Discussion et critique des résultats obtenus	56

3<sup>ème</sup> PARTIE

<u>CHAPITRE V : THEORIE STATISTIQUE DES PHENOMENES DE POLARISATION INTERFACIALE DANS LES CORPS POREUX</u>	58
V.1. Application des théories de Glarum et Cole à la polarisation interfaciale dans les corps poreux	58
V.2. Modèle statistique d'une cavité d'un corps poreux (modèle continu)	64
V.3. Calcul de la matrice fonction de Green	69
V.4. Etude des corrélations spatiales	74
V.5. Calcul de $\langle \mu^2 \rangle$	78
V.6. Calcul de la fonction de corrélation $\gamma(t)$	81
V.7. Calcul de la permittivité complexe $\epsilon^*$	83
V.8. Discussion - Comparaison des résultats obtenus avec le modèle de Trukhan modifié et avec le modèle déduit de la théorie de Cole	84
V.9. Conclusion	85
<u>CONCLUSION</u>	86

ANNEXES

<u>Annexe 1</u> : Relation entre la fonction de corrélation macroscopique $\Phi(t)$ et la fonction de corrélation microscopique $\gamma(t)$	89
<u>Annexe 2</u> : Calcul du potentiel $\phi_{11}$	93
<u>Annexe 3</u> : Calcul des éléments matriciels $G_{11}$ et $G_{12}$	94
<u>Annexe 4</u> : Calcul du potentiel $\phi_1(\vec{r}', \vec{r})$	97
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	100
<u>TABLE DES MATIERES</u>	102

