

UNIVERSITÉ DE LILLE
Faculté des Sciences

THÈSE DE 3^e CYCLE
de Physique du **Solide**



É T U D E
de la
Relaxation diélectrique
du Succinonitrile
dans sa phase plastique

Membres du Jury : M. LEBRUN, Président
M. FOURET, Examineur
M. MESSELYN, Examineur

Présentée à Lille le 8 Mai 1970

par

Willy LONGUEVILLE

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

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

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACHHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. Le Doyen DEFRETIN René	Directeur du Laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DEHORS	Automatique
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LIEBAERT	I.U.T. Lille
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. MORIAMEZ Michel	I.U.T. Valenciennes
M. MARTINOT LAGARDE	Mécanique des Fluides
M. PEREZ Jean-Pierre	Physique
M. PHAM MAU QUAN	Mathématiques
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée E.N.S.C.L.
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale

M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BENABOU Jean	Mathématiques
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. LEBRUN André	C.U.E.E.P.
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODART Marcel	Biologie Végétale
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale Ier Cycle
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCE (et chargés des fonctions)

M. ABBAR	I.U.T. Amiens
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean Paul	Electrotechnique

Mme DRAN Raymonde	Chimie Organique
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. CRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD de la MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY	Biologie Animale
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY YVES	I.U.T. Lille
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONSIGNY Michel	Chimie Biologique
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
Mme MORIAMEZ BOULLET Claude	I.U.T. Valenciennes
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE	C.S.U. Valenciennes
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY	Radioélectrique
M. ROOS Philippe	I.U.T. Lille
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SAADA Georges	Physique
M. SALMER Georges	Electronique
M. SMET Pierre	Physique
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. THOMAS Daniel	C.S.U. Valenciennes
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN Justin Nicole	Mathématiques

A mes parents

A ma femme

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma gratitude et tous mes remerciements à Monsieur le Professeur FOURET qui a bien voulu me confier ce travail et n'a cessé de me conseiller dans sa réalisation.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur le Professeur LEBRUN qui a accepté de me faire bénéficier des installations de son laboratoire et de présider mon jury.

Monsieur MESSELYN a accepté de juger mon travail. Qu'il en soit très sincèrement remercié ici.

Monsieur H. FONTAINE m'a été d'une aide fort compréhensive et souvent précieuse au cours de ce travail et je voudrais le remercier tout particulièrement.

Je remercie par ailleurs les chercheurs du laboratoire de Spectrométrie des Solides et notamment MM. CHAPOTON, VINDEVOGHEL et J.M WACRENIER qui ont assuré avec beaucoup de patience mon initiation aux mesures diélectriques.

Je remercie enfin le personnel du Département de Physique et notamment Monsieur ODOU dont la collaboration technique a été très efficace.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	2
A - <u>Propriétés du succinonitrile</u>	3
a) Propriétés caractéristiques des cristaux plastiques	3
b) Propriétés principales du succinonitrile	4
B - <u>Mesures</u>	11
a) Préparation des échantillons	11
b) Etalonnage de la cellule 0-1 GHz	15
c) Dispositifs de mise en température	16
d) Mesure de ϵ^* de 0 à 500 MHz	18
e) Mesure de ϵ^* de 8 à 26 GHz	20
C - <u>Résultats expérimentaux et discussion</u>	21
a) Courbes $\epsilon' = \varphi_1(\text{Log } f)$ et $\text{Log } \epsilon'' = \varphi_2(\text{Log } f)$	21
b) Diagrammes de Cole et Cole	37
c) Constante diélectrique ϵ_0	38
d) Constante diélectrique ϵ_∞	39
e) Conductivité	39
f) Fréquences critiques et temps de relaxation	40
g) Energie d'activation	42
h) Moment dipolaire	43
i) Discussion	44
CONCLUSION	46
ANNEXE I - Bancs de mesures	47
ANNEXE II - Equations de Debye et Cole	61
BIBLIOGRAPHIE	68

Errata



Page	Ligne	lire:	et non:
3	11	cristaux organiques analogues	
19	4	2 et 5 %	2 à 5 %
42	15	entropie AS*	enthalpie AS*
43	9	A ⁻¹	A
47	2	0 à 26 GHz (21)	
	ss. le schém.	0 < R ₄ < 20 MΩ	0 < R ₃ < 20 MΩ
55	13	supprimer V^2	dans l'équation
56	ds. les équat.	C ₀	C _p
57	21	$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{1}{\lambda c^2} + \frac{1}{\lambda g^2}$	$\frac{1}{\lambda^2} + \frac{1}{\lambda c^2} + \frac{1}{\lambda g^2}$
62	6	$\xi'' = \frac{(\xi_A - \xi_\infty)^2}{\left(\frac{\xi_A - \xi_\infty}{2}\right)^2}$	$\frac{\xi''(\xi_A - \xi_\infty) \frac{fc}{p}}{\left(\frac{\xi_A - \xi_\infty}{2}\right)^2}$
63	9	$\frac{\xi_\infty - \xi_\infty}{\xi_\infty + 2}$	$\frac{E_0(t)'}{3\xi_0(\xi_\infty - 1)}$
	IO	E ₀ (t)'	
	dernière	$\frac{\xi_\infty - \xi_\infty}{\xi_\infty + 2}$	$\frac{3\xi_0(\xi_\infty - 1)}{3\xi_\infty + 2}$
64	14	$\frac{\xi_r^* - \xi_\infty}{\xi_A - \xi_\infty} = \left[1 + i\omega \left(\frac{\xi_A + 2}{\xi_\infty + 2}\right) \tau_\varphi\right]^{-1}$	$\frac{\xi_r^* - \xi_\infty}{\xi_A - \xi_\infty} = \left[1 + i\omega \tau_0\right]^{-1}$

INTRODUCTION



Les cristaux plastiques constituent une catégorie importante de cristaux moléculaires dont l'étude de la dynamique est l'un des thèmes essentiels du laboratoire de cristallographie et Physique du Solide dirigé par M. le professeur R. FOURET à la Faculté des Sciences de Lille.

On a pu montrer que les propriétés de ces cristaux, voisines de celles des liquides, étaient dues aux réorientations dynamiques des molécules et on est amené la plupart du temps à les interpréter comme des systèmes ordre-désordre.

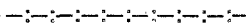
Le problème le plus important qui se pose est la mise en évidence des corrélations entre les mouvements de ces molécules.

Aucune méthode physique particulière ne paraît jusqu'à maintenant bien adaptée à l'étude de ce phénomène. C'est pourquoi on s'adresse à différentes méthodes que l'on espère complémentaires : détermination de la structure, étude des propriétés diélectriques, mécaniques (mesure des vitesses de propagation et plasticité), diffusion Raman et des rayons X.

Parmi ces cristaux plastiques, le succinonitrile, composé organique à structure cubique centrée a été choisi comme sujet d'étude particulier et M. H. FONTAINE se propose d'en déterminer la structure à température ordinaire puis la dynamique du réseau cristallin par l'étude de la diffraction et de la diffusion X.

La molécule par ailleurs étant fortement polaire, l'étude des propriétés diélectriques sur un échantillon mono cristallin identique à ceux utilisés pour l'étude aux R. X, et leur relation avec les mouvements moléculaires s'avérait donc fort utile.

Une étude de ces propriétés dans une large gamme de fréquences et de températures a donc été entreprise dans le service de M. le Professeur A. LEBRUN qui disposait des équipements nécessaires et les a bien volontiers mis à notre disposition.



A - PROPRIETES DU SUCCINONITRILE

a) Propriétés caractéristiques des cristaux plastiques

Le succinonitrile $N \equiv C - CH_2 - CH_2 - C \equiv N$ appartient à la famille des cristaux organiques présentant une phase plastique (1) (2).

Ces composés sont caractérisés par

1 - une valeur très faible de l'entropie de fusion

$$\Delta S_F = \frac{\Delta H_F}{T_F} < 5 \text{ cal. } ^\circ K^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ (pour } \Delta S_{F \text{ normal}} \sim 12)$$

2 - la plasticité des molécules conduisant à

- la consistance plastique des cristaux, au toucher onctueux, susceptibles de fluage sous faible pression
- la possibilité de cristaux mixtes même entre espèces chimiques très différentes.

Leur température de fusion T_F est relativement élevée par rapport aux cristaux organiques non plastiques.

Leurs molécules présentent une symétrie globulaire soit au repos (cas A ; ex : méthane), soit par l'acquisition (même à l'état cristallisé) d'un certain degré de liberté dû à la rotation d'un radical autour d'un axe ou au passage incessant d'un groupement d'une position d'équilibre métastable à une autre (cas B ; ex : cyclohexanol, succinonitrile).

On assiste à une fusion en deux temps et on distingue :

- une température de transition $T_T < T_F$, où les forces de cohésion sont en grande partie vaincues et qui est associée à une entropie de transition ΔS_T relativement élevée.
- une température de fusion proprement dite, où le réseau cristallin disparaît pour donner, avec brusque augmentation de volume, un liquide isotrope contenant des molécules de toutes orientations.

Pour $T < T_T$ le composé cristallise dans un système de symétrie faible (triclinique, monoclinique) La phase est ordonnée.

Pour $T_T < T < T_F$ la symétrie est plus élevée (hexagonal, cubique). La phase est désordonnée : les molécules exécutent des mouvements de réorientation dans leur site et le problème important, non résolu à ce jour, est de savoir si ces mouvements sont indépendants ou corrélés. C'est la phase plastique.

Dans le cas A la chaleur spécifique entre T_T et T_F est faible ainsi que la constante diélectrique.

Dans le cas B, au contraire, la chaleur spécifique augmente brusquement au point de transition et peut être plus importante entre T_T et T_F que pour $T > T_F$. La constante diélectrique subit également une augmentation importante au point de transition puis décroît pour T croissant, sans variation importante au passage par le point de fusion.

La température de fusion élevée entraîne une tension de vapeur importante dans les cristaux avec

tendance à la sublimation.

Il faut par ailleurs noter que les études récentes (3) expliquent la haute plasticité rencontrée par une mobilité moléculaire translationnelle (auto diffusion), par la présence de microrégions désordonnées (amas de lacunes) intéressant de l'ordre de 20 molécules.

b) Propriétés principales du succinonitrile

1 - Propriétés thermodynamiques. Changement de phase

Timmermans (1) donne d'après les travaux de Van de Vloed :

$$T_F = 330,3^\circ \text{ K} ; \Delta H_F = 2790 \text{ cal. mole}^{-1}$$

$$\Delta S_F = 8,5 \text{ cal. mole}^{-1} \text{ }^\circ \text{ K}^{-1}$$

L'appartenance du succinonitrile à la famille des composés à phase plastique est alors contestée malgré les travaux de Bruni qui donne ΔS_F faible et de White et Morgan qui constatent une transition lors de l'étude de la constante diélectrique dans l'état solide.

Toutefois des mesures récentes (4) (5) ne laissent plus aucun doute sur l'existence d'une transition séparant deux phases solides distinctes I ($T_T < T < T_F$) et II ($T < T_T$). On trouve :

$$T_T = 233,3^\circ \text{ K} (-40^\circ \text{ C}) ; \Delta H_T = 1482 \text{ cal. mole}^{-1}$$

$$\Delta S_T = 6,35 \text{ cal. mole}^{-1} \text{ }^\circ \text{ K}^{-1}$$

$$T_F = 331,3^\circ \text{ K} (+58^\circ \text{ C}) ; \Delta H_F = 885 \text{ cal. mole}^{-1}$$

$$\Delta S_F = 2,68 \text{ cal. mole}^{-1} \text{ }^\circ \text{ K}^{-1}$$

La capacité calorifique croît jusqu'à $C_{P_{233-}} \simeq 26 \text{ cal. mole}^{-1} \text{ }^\circ \text{ K}^{-1}$ dans la phase II, passe à la transition à $C_{P_{233+}} \simeq 32 \text{ cal. mole}^{-1} \text{ }^\circ \text{ K}^{-1}$, croît jusqu'à $C_{P_{331-}} \simeq 36,5 \text{ cal. mole}^{-1} \text{ }^\circ \text{ K}^{-1}$ dans la phase I, passe à la fusion à $C_{P_{331+}} \simeq 38,5 \text{ cal. mole}^{-1} \text{ }^\circ \text{ K}^{-1}$ et continue à croître en phase liquide.

2 - Propriétés structurales

Dans la phase II le succinonitrile cristallise dans le système monoclinique (4). Westrum donne pour groupe spatial $P2_1/a$ sans préciser le nombre de molécules par maille, et pour paramètres:

$$a = 9,11 \text{ \AA} \quad b = 8,60 \text{ \AA} \quad c = 5,87 \text{ \AA} \quad \beta = 100^\circ 36'$$

malheureusement sans précision sur la température d'étude.

L'étude de la structure cristalline de la phase I par diffraction X a été entreprise au laboratoire par H. Fontaine.

On sait depuis Finbak (6) que le système est cubique centré. Une détermination préliminaire

du paramètre de la maille à l'aide d'un cliché de cristal tournant à 20 °C a donné au laboratoire $a = 6,345 \text{ \AA}$ (pour $a = 6,40 \text{ \AA}$ par Finbak).

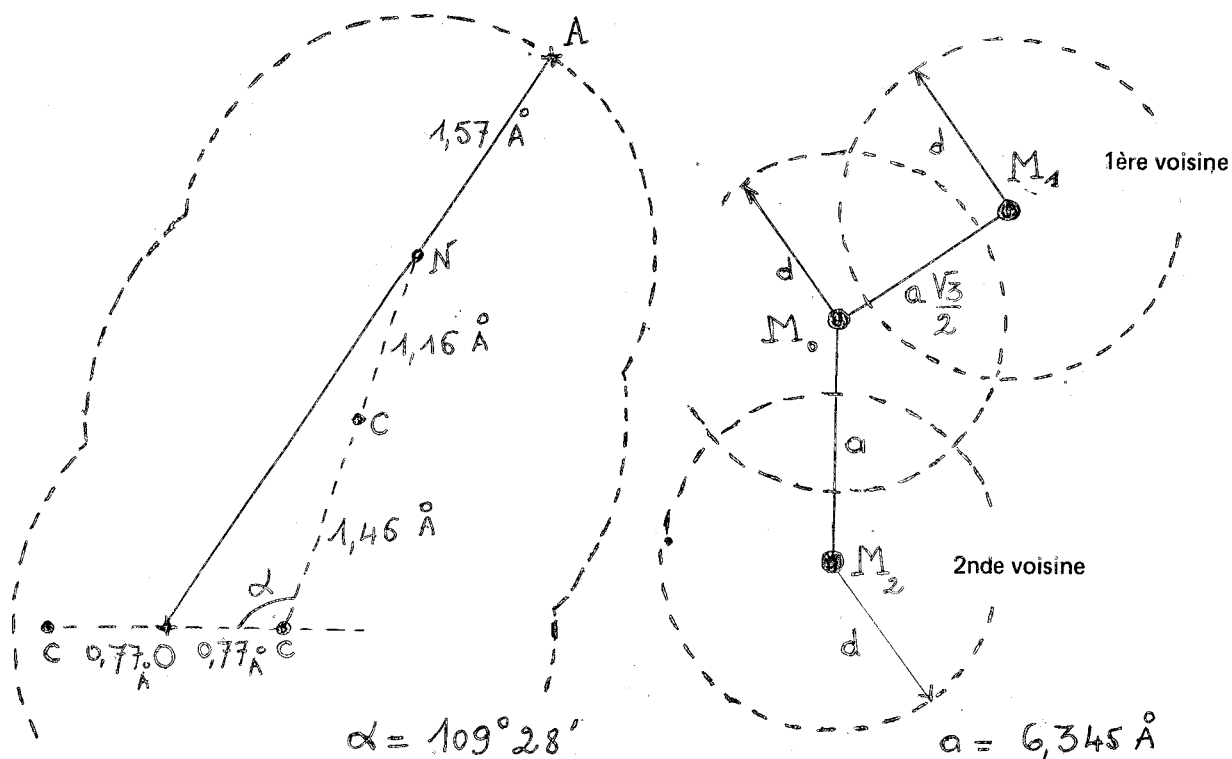
Un groupe spatial correspondant à une configuration moyenne des molécules a pu être avancé ($Im\bar{3}m \cong 14 \frac{3}{2}$)

Westrum explique partiellement l'augmentation d'entropie ΔS_T à la transition par application de la loi empirique $\Delta S = R \text{ Log } Q$ où Q est le nombre d'états statistiquement occupés par la molécule. Il en conclut que l'axe principal $\equiv C - C \equiv$ de la molécule peut s'aligner le long des 4 diagonales du cube et que deux dispositions moléculaires sont possibles par rotation rigide de 180° autour de chacune de ces diagonales mais il faut noter que les travaux de détermination de structure en cours semblent en désaccord avec cette dernière hypothèse.

Finbak admet une rotation libre de la molécule. Toutefois si l'on silhouette la moitié de celle-ci à partir des rayons de Van der Waals :

$\rho_C = 1,80 \text{ \AA}$; $\rho_N = 1,57 \text{ \AA}$; $\rho_H = 1,17 \text{ \AA}$ et des distances interatomiques :
 $- \underset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}} - \underset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}} - 1,54 \text{ \AA}$; $- \underset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}} - C \equiv 1,46 \text{ \AA}$; $- C \equiv N 1,16 \text{ \AA}$; $- \underset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}} - H_* 1,08 \text{ \AA}$;

on obtient le schéma suivant dans le plan contenant les carbones centraux et un groupement CN



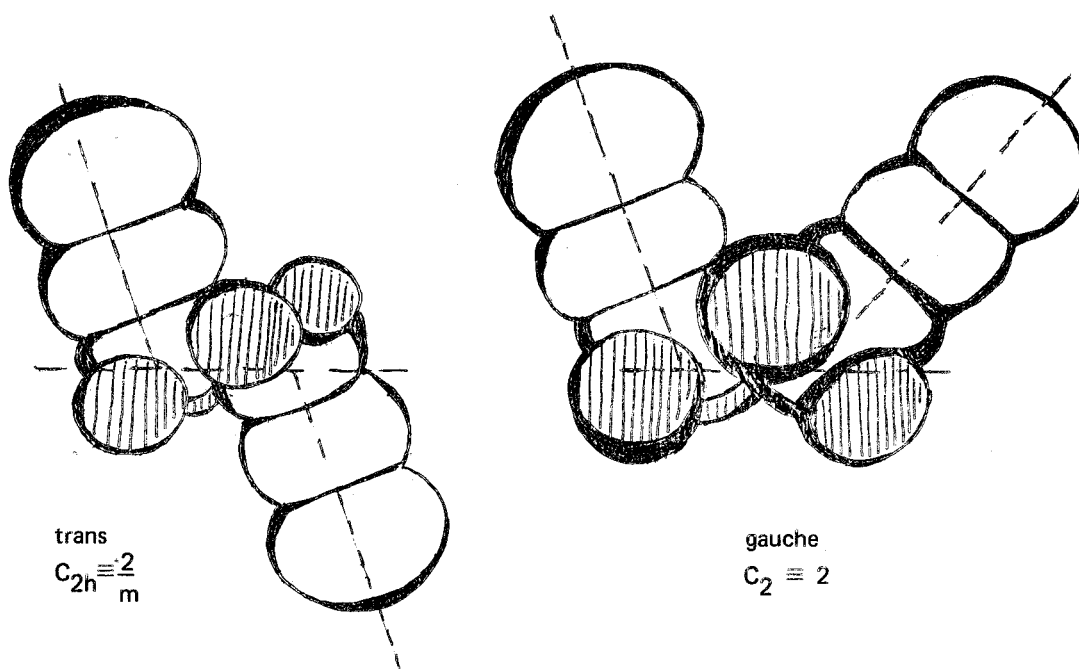
On trouve $OA = d = 4,53 \text{ \AA} > \frac{a}{2} = 3,17 \text{ \AA} > \frac{a\sqrt{3}}{4} = 2,75 \text{ \AA}$

La rotation libre autour du point O, milieu des positions d'équilibre des carbones centraux est donc stériquement impossible.

Une rotation libre de l'un des groupements $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$ autour de la liaison $-\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}-$ centrale n'est pas non plus très probable eu égard à la nature polaire des groupements $-\text{C}\equiv\text{N}$ et à la répulsion électrostatique entre les dipôles.

On voit donc que l'encombrement moléculaire est tel que les mouvements sont nécessairement corrélés.

Les études des spectres I.R et Raman (7) (8) prouvent l'existence de la molécule sous la forme de trois isomères trans, gauche I et gauche II. La configuration cis étant peu probable comme signalé ci-dessus.



Si l'on fait abstraction des atomes d'hydrogène la molécule sous sa forme trans est plane et les configurations gauche I et II s'en déduisent par rotation de $\pm 120^\circ$ d'un groupement $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$ autour de la liaison centrale $-\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}-$

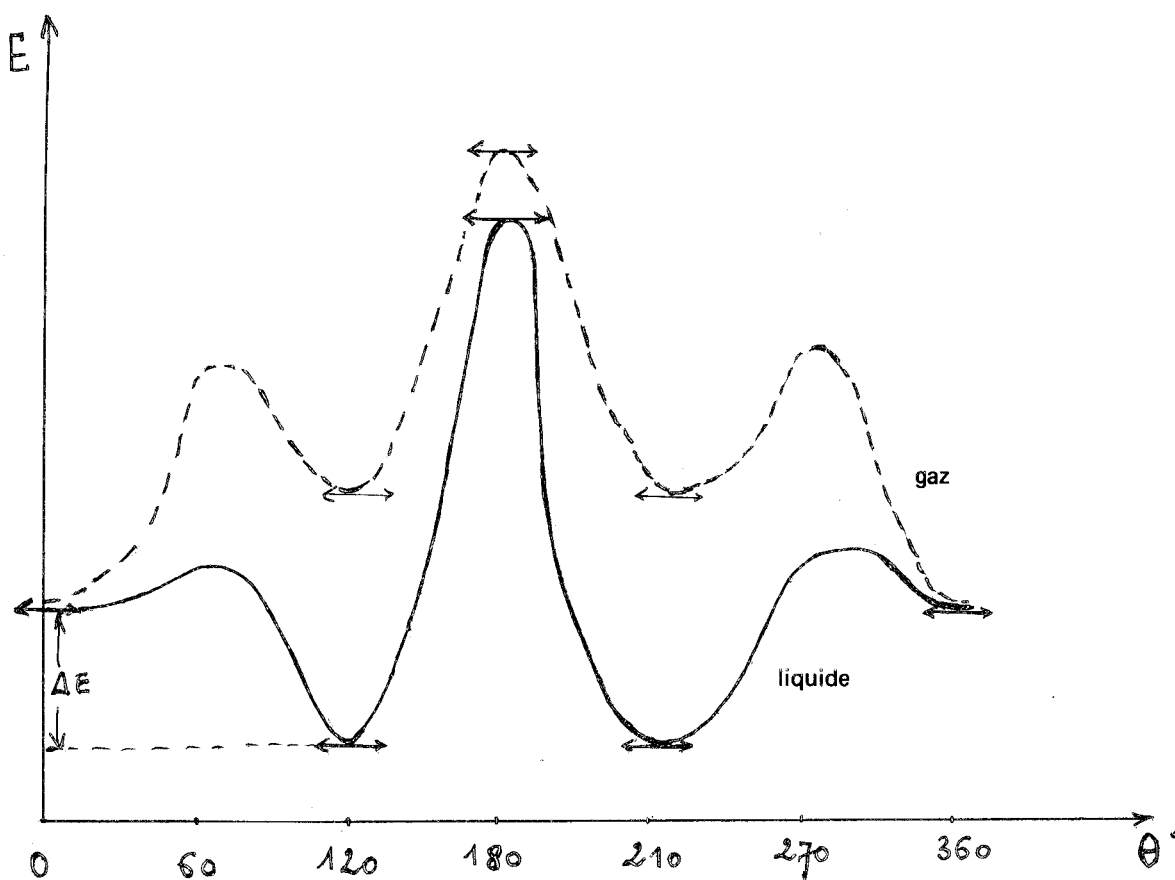
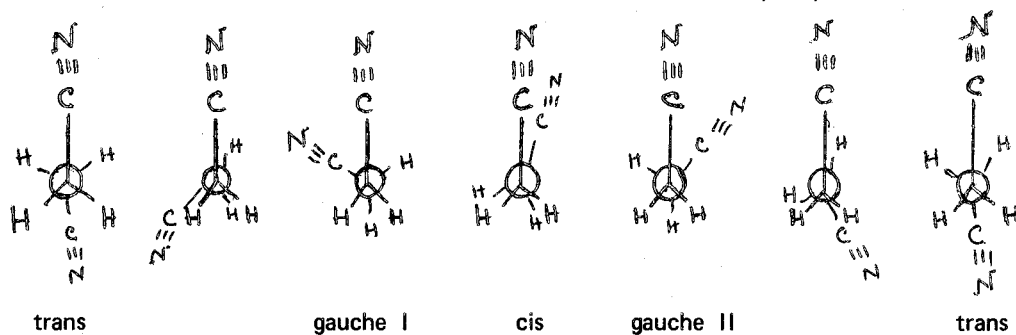
En phase II on a un mélange équiconfiguration des isomères gauche I et gauche II.

En phase gazeuse les trois formes sont présentes, la forme trans étant la plus stable.

En phase liquide et plastique les trois formes sont également présentes, la forme gauche étant devenue la plus stable.

.../...

Les mesures d'intensités I.R en fonction de la température, en phase liquide, conduisent à une différence d'énergie $\Delta E = 360 \pm 50 \text{ cal.mole}^{-1}$ entre la forme trans et la forme gauche et le schéma ci-dessous donne l'énergie potentielle E de la molécule en fonction de l'angle de rotation θ d'un groupement $-\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$ autour de l'axe $-\dot{\text{C}} - \dot{\text{C}} -$ central.



Les données de la littérature (Finbak, Bellstein) concernant la densité à diverses températures sont résumées dans le tableau suivant :

	Températures °C	Densité
Solide Phase I	20	1,0316
	25	1,034
	45	1,023
Liquide	56,7 ?	0,989
	60	0,98669
	63,1	0,9848
	69,4 ?	0,9805
	70	0,98
	70	0,9786
	80	0,97059
	83	0,9765
	83,8	0,9686
	90	0,9642
	107,8	0,9508

Les valeurs à 20°C ont été obtenues au laboratoire

$d_1 = 1,0316$ par la méthode classique du flacon

$d_2 = 1,041 \pm 0,003$ à partir de la mesure du paramètre de la maille cristalline.

Il semble donc bien que l'écart entre d_1 et d_2 soit réel et ceci renforce l'hypothèse de la présence de lacunes.

L'étude (33) des 3 constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} de ce cristal cubique en fonction de la température par une méthode interférométrique ultrasonore montre que la relation de Cauchy $C_{12} = C_{44}$ n'est pas vérifiée. L'hypothèse des forces centrales n'est donc pas applicable au succinonitrile et les rotations des molécules ne sont pas complètement libres à l'intérieur du réseau.

3 - Etudes antérieures des propriétés diélectriques

De nombreuses études des propriétés diélectriques du succinonitrile ont été entreprises.

Le moment dipolaire a été observé lors de mesures sur le produit

- en solution - dans le benzène . à 25°C (9) $\mu_{25} = 3,8 \text{ D}$ ($1 \text{ D} = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$)
 - à 25°C $\mu_{25} = 3,93 \text{ D}$
 - et à 75°C (10) $\mu_{75} = 3,93 \text{ D}$
 - à 25°C (11) $\mu_{25} = 3,90 \text{ D}$
- dans le toluène entre - 90°C et +90°C (12) $\mu_{30} = 3,68 \text{ D}$
- dans le dioxane à 25°C (11) $\mu_{25} = 3,80 \text{ D}$
- en phase vapeur par mesure (11) $\mu_{170} = 3,45 \text{ D}$
- ou par le calcul (12) $\mu_{90} = 4,39 \text{ D}$

White et Morgan (13) à partir d'un échantillon solide polycristalin, obtenu par forte compression ($P = 175 \text{ kgp/cm}^2$), donnent les valeurs de la constante diélectrique statique dans une large gamme de températures, suivis par Madame Robazza - Sohet (14) et par Clemett et Davies (15).

Les valeurs données seront comparées plus loin avec celles résultant du présent travail.

Clemett et Davies (15) procèdent à une étude en fonction de la fréquence (jusqu'à 900 MHz) pour diverses températures des phases I et liquide.

Williams et Smyth (16) étudient par ailleurs un échantillon polycristalin, obtenu par très forte compression ($P = 2800 \text{ kgp/cm}^2$), entre - 36,6°C et +50°C à une seule fréquence $f = 9,4 \text{ GHz}$ ($\lambda = 3,19 \text{ cm}$).

Des valeurs de temps de relaxation, d'enthalpie et d'entropie d'activation sont alors calculées et seront également soumises à comparaison.

Les valeurs de l'indice de réfraction optique (raie D du sodium) tirées de la littérature (Hyde, Bellstein) ou mesurées au laboratoire (à température ambiante et au voisinage du point de fusion) sont résumées dans le tableau :

	Températures °C	n_D
Solide Phase I	20	1,4447
	24,3	1,438
	58 -	1,437
Liquide	58 +	1,422
	60	1,41734
	61,8	1,417
	63,1	1,41645

On voit donc que les mesures diélectriques effectuées sur la phase I du succinonitrile l'ont été sur des échantillons solides polycristallins. Ces derniers présentent toujours du fait de la diminution importante de volume à la solidification de nombreuses inhomogénéités, des fissures entre les faces des micro-cristaux qui peuvent perturber les mesures (15).

Pour éviter cet inconvénient certains auteurs (13) (16) travaillent sur des échantillons obtenus par forte compression du produit ce qui ne va sans doute pas sans modification de la structure du cristal plastique donc sans altération de ses propriétés.

Le laboratoire a su préparer des monocristaux de succinonitrile dans sa phase plastique dont la qualité a été vérifiée aux rayons X. Leur observation au microscope ne révèle aucune inhomogénéité.

C'est sur ces échantillons monocristallins que l'étude des propriétés diélectriques a été entreprise pour $T_T < T < T_F$ et $10_{\text{Hz}} < F < 25 \text{ GHz}$.

B - MESURES

a) Préparation des échantillons

Le succinonitrile très hygroscopique et plastique va imposer, dès la préparation des échantillons, une double nécessité.

- éviter au maximum l'exposition du produit à l'air humide
- assurer le minimum de contraintes.

1 - Purification

Le produit commercial (Eastman-Kodak, Koch et Light, K et K, Aldrich Ch, Fluka) est introduit dans un long tube en verre que l'on connecte à un banc à vide primaire. Sous atmosphère très raréfiée, il est alors fondu et refroidi.

Le tube est ensuite scellé sous vide et la stabilité du succinonitrile de part et d'autre du point de fusion T_F permet enfin une purification par fusion de zone. La zone liquide, où se concentrent les impuretés, se déplace de haut en bas à raison d'environ 3 cm/h.

Une trentaine de passages successifs (environ un mois pour un tube de 70 cm) sont nécessaires à l'obtention dans la partie supérieure du tube d'un produit particulièrement transparent dont la température de fusion a été mesurée au laboratoire à l'aide d'un analyseur enthalpique différentiel Perkin Elmer : $T_F = + 58^\circ\text{C}$. La même technique a permis d'observer un point de transition à $T_T = - 39,5^\circ\text{C}$ par élévation de température. Par abaissement de température on constate un phénomène d'hystérèse (retard au changement de phase).

2 - Fabrication des monocristaux

α) Impératifs liés à la méthode de mesure

Les bancs de mesure du Laboratoire de Monsieur de Professeur LEBRUN, où a été effectuée cette

étude, permettent la mesure de la permittivité relative complexe $\epsilon_r^* = \epsilon' - j\epsilon''$ d'un corps, du continu à 26 GHz à l'aide de seulement deux échantillons ; le premier garnit un condensateur, le second un élément de guide d'onde (bande X : 3 cm).

On sait que l'admittance d'un condensateur rempli de diélectrique de permittivité ϵ_r^* s'écrit :

$$Y = G + jB \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} G &= \omega \cdot Ca \epsilon'' \\ B &= \omega(Ca \epsilon' + Co) \end{aligned}$$

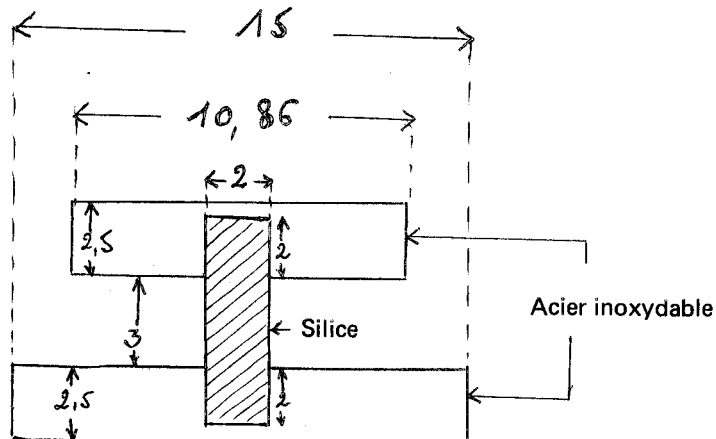
où ω est la pulsation et Ca et Co sont respectivement les capacités active et résiduelle.

Compte tenu d'indications préliminaires sur les valeurs prises par ϵ_r^* on choisira donc Ca et Co en fonction des deux critères suivants

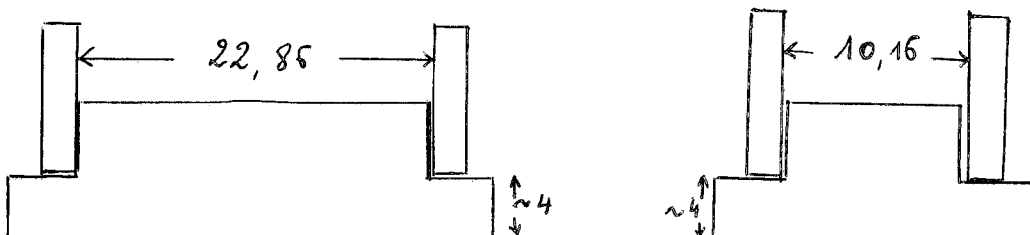
- mesure aussi aisée que possible de G et B
- possibilité de réalisation du monocristal

La nécessité d'obtenir d'excellents contacts électriques a conduit, après divers essais, compte tenu de la plasticité importante du produit, à la réalisation :

- d'un condensateur à armatures en acier inoxydable dont l'écartement est maintenu par un cylindre en silice fondue ($\epsilon' = 3,78$ de 10^2 à 10^{10} Hz ; $\epsilon'' < 2,5 \cdot 10^{-3}$ de 10^2 à 10^{10} Hz)
- (17) à faces planes parallèles en provenance des Ets «l'Optique Scientifique».

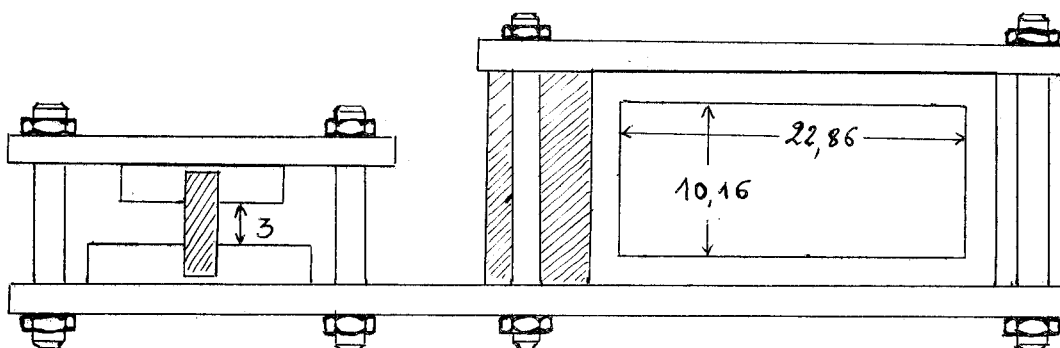


- d'une petite cellule «guide d'onde» court-circuitée (standard X)

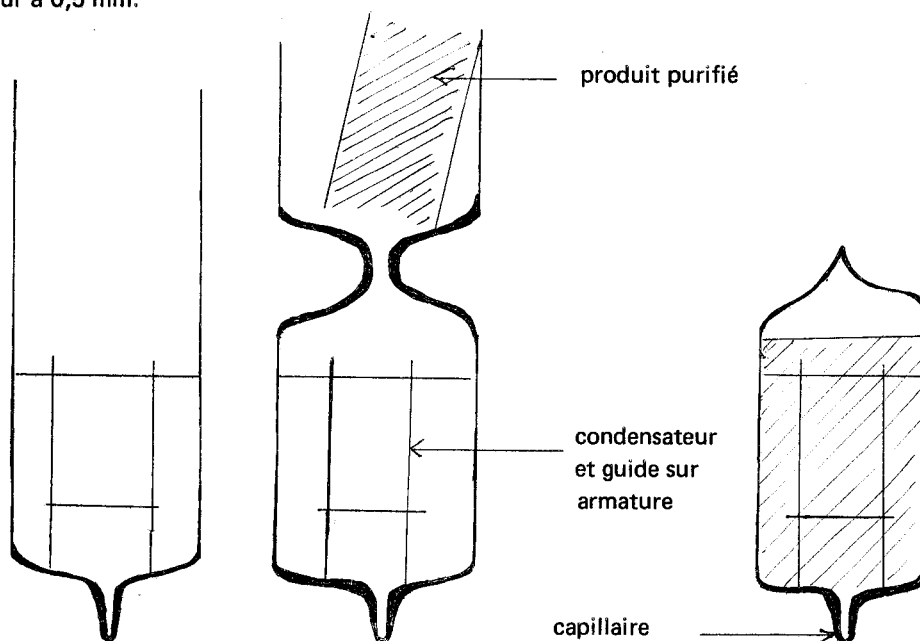


β) Fabrication proprement dite

Les éléments précédemment décrits sont provisoirement montés sur une armature en acier inoxydable suivant la disposition ci-dessous :



L'ensemble est placé dans un tube en verre terminé par un capillaire de diamètre intérieur inférieur à 0,5 mm.



Un étranglement est aménagé à mi-hauteur du tube qui reçoit alors du produit purifié en sa partie supérieure. Fondu sous vide ce dernier emplit la nacelle inférieure et noie condensateur et guide.

Scellée sous vide, cette nacelle est portée à la partie supérieure d'un ensemble comportant, exactement superposés, un four électrique et un réfrigérant.

Là, le succinonitrile, selon la méthode de Bridgman—Stockbarger, cristallisera par franchis-

.../...

sement lent d'un gradient de température stable.

Chauffé au moyen d'une alimentation stabilisée le four atteint en régime stationnaire la température $T_1 = +64^\circ\text{C}$. Le réfrigérant ($T_2 = 23^\circ\text{C}$) est alimenté en eau à partir d'un bain thermostaté.

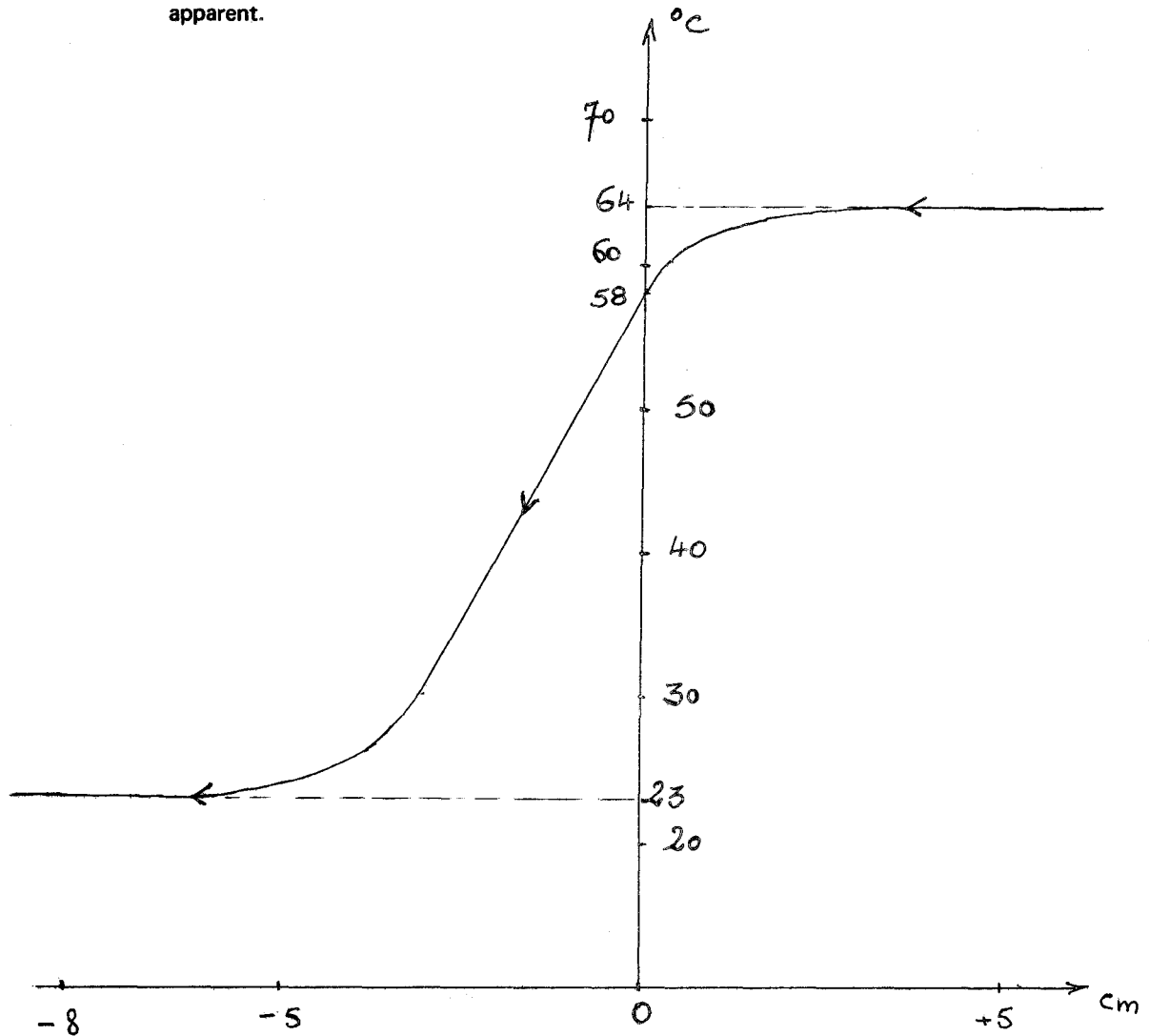
Le graphe représentant le gradient de température le long de l'axe vertical du système est donné ci-après.

La nacelle se déplace le long de cet axe au moyen d'un moteur synchrone.

La vitesse constante de descente est d'un peu plus de 1,5 mm/h.

La monocristallinité a été vérifiée, après démoulage, par découpe à la scie à fil (18) de trois lames à faces parallèles de place en place dans le monocristal.

Les clichés de Laüé obtenus à partir de ces lames n'ont montré aucun dédoublement de tache apparent.



b) Etalonnage de la cellule 0-1 GHz

Pour chaque fréquence les procédés de mesure donneront séparément les parties G et B de l'admittance.

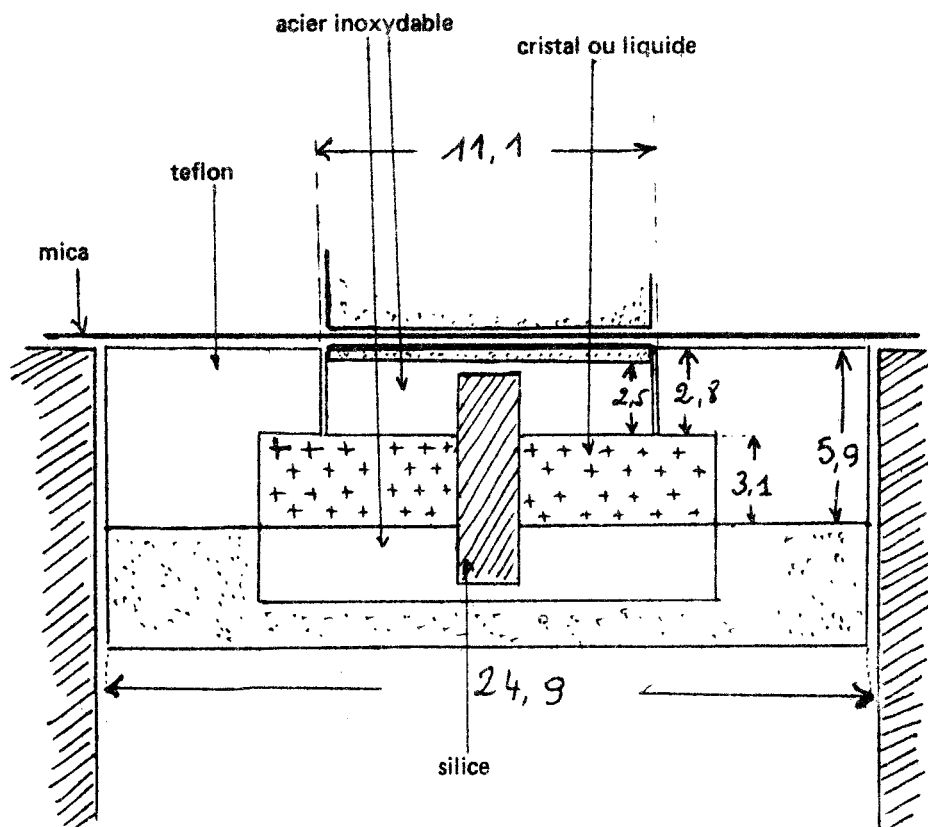
L'accès à ϵ^* passe donc par la détermination de Ca et Co.

Le processus retenu est le suivant : on remplace le diélectrique inconnu successivement par deux diélectriques répondant aux critères :

- α) ϵ' connu avec une bonne précision
- β) ϵ'' très faible.

Des mesures préliminaires sur le succinonitrile montraient qu'il présentait un ϵ' important ; il y avait donc lieu d'utiliser des produits ayant également des ϵ' relativement importants, pratiquement des liquides.

Le monochlorobenzène ($\epsilon'_1 = 5,61$ à 25°C (19)) et le dichloroéthane ($\epsilon'_2 = 10,33$ à 25°C (19)) furent retenus et la cellule de mesure aménagée pour que ces liquides occupent sensiblement le même volume que le futur échantillon.



Les mesures ont été effectuées à différentes fréquences réparties dans la gamme 1 kHz – 400 MHz. Seules ont été retenues celles conduisant à :

- + $\epsilon'_{Ca} + C_o$ sensiblement constant
- + $\epsilon''_{Ca} < 0,1$ pF

Pour chaque produit il a été ainsi possible d'obtenir une vingtaine de valeurs de $\epsilon'_{Ca} + C_o$ conduisant aux moyennes :

$$\epsilon'_2 Ca + C_o = 5 \text{ pF}$$

$$\epsilon'_1 Ca + C_o = 3,1 \text{ pF}$$

d'où

$$Ca = 0,40(2) \text{ pF}$$

$$C_o = 0,84(2) \text{ pF}$$

c) Dispositifs de mise en température

Les mesures ont été effectuées à cinq températures réparties entre la température de transition $T_T = -40^\circ\text{C}$ et la température de fusion $T_F = +58^\circ\text{C}$ soit :

$$T_1 = -37,5^\circ\text{C} ; T_2 = -20^\circ\text{C} ; T_3 = 0^\circ\text{C} ; T_4 = 25^\circ\text{C} ; T_5 = 50^\circ\text{C}$$

Pour les températures inférieures à la température ambiante (T_1, T_2, T_3) le régulateur utilisé (20) compare la température d'affichage à la température d'un capteur placé près de la cellule de mesure et réagit en conséquence sur un système de deux résistances assurant le chauffage, l'une du manchon porte cellule, l'autre d'un bain cryogénique (N_2 liquide) dont l'évaporation forcée permet le refroidissement de la cellule (cf. figures ci-après).

La température a été continuellement vérifiée par un thermocouple au cuivre-constantan placé au voisinage immédiat de la cellule. Celui-ci, étalonné à 0°C (glace fondante) et $-38,89^\circ\text{C}$ (fusion du mercure) et considéré comme « linéaire » entre ces deux températures, était relié à un millivoltmètre enregistreur ($4 \text{ mm}/^\circ\text{C}$). Après une période suffisante de mise en oeuvre (au moins une heure) on constate une bonne stabilité en température, une « ondulation » (de courte période) relativement faible ($< \pm 1,5^\circ\text{C}$) au niveau du thermocouple. A partir de mesures faites en plaçant ce dernier dans du succinonitrile solide remplaçant le cristal, on constate que :

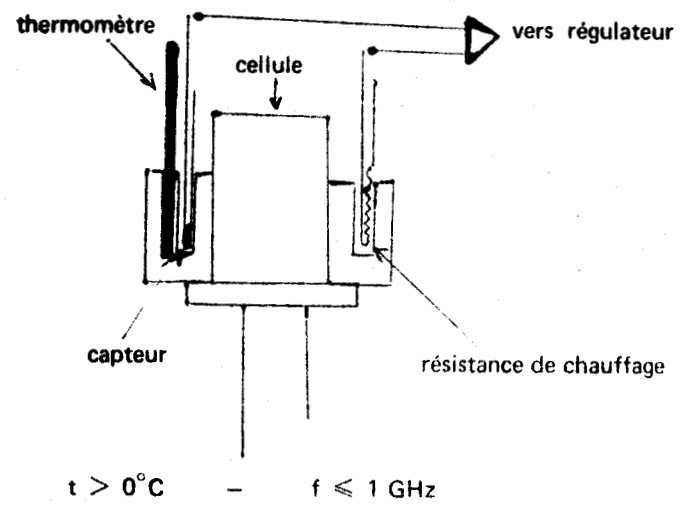
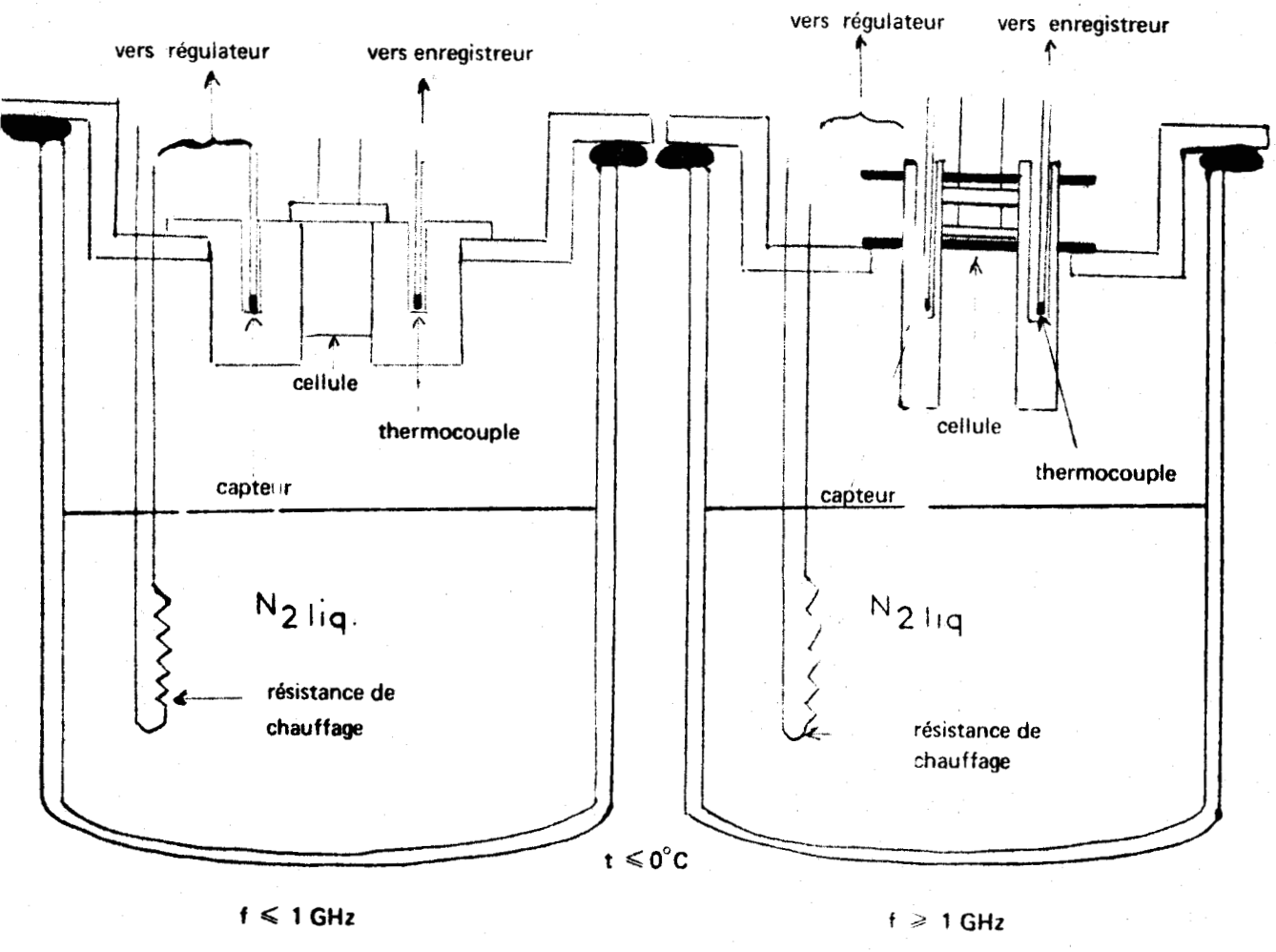
- d'une part cette ondulation diminue ($< \pm 0,5^\circ\text{C}$) par intégration au niveau du cristal
- d'autre part la différence entre les températures moyennes lues sur l'enregistreur pour le thermocouple dans et hors du cristal est inférieure à $0,75^\circ\text{C}$.

Pour les températures T_4 et T_5 le régulateur agit sur la seule résistance du manchon, l'ensemble manchon-cellule étant à l'air libre. La température est alors contrôlée par thermomètre à mercure.

L'isolement thermique de la cellule par rapport à l'appareil de mesure est assuré :

- de 0 à 400 MHz par une transition coaxiale en acier inoxydable (impédance caractéristique adaptée aux appareils de mesure $Z_{TC} = 50 \Omega$, capacité $C_T = 14,8 \text{ pF}$).

.../...



REGULATIONS DE TEMPERATURE

- de 8 à 26 GHz par un élément de guide d'onde en acier inoxydable.

Aux basses températures (T_1, T_2, T_3) un câble coaxial de raccord ($C_C = 38,8 \text{ pF}$) a de plus été utilisé pour des raisons pratiques.

d) Mesure de la permittivité diélectrique complexe ϵ^* d'un monocristal dans la large gamme de fréquences 0 - 500 MHz

L'intérêt de disposer d'appareils de mesure adaptés à la cellule porte échantillon provient de celui de l'utilisation d'un seul monocristal, ce qui amène :

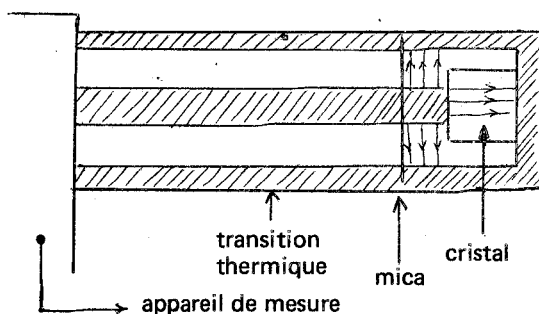
- un seul étalonnage de cellule
- la garantie de la reproductibilité sur une gamme de fréquences aussi large que possible.
- la rapidité d'exploitation pour une précision donnée.

Par ailleurs, l'échantillon doit pouvoir être porté aisément à une température déterminée.

Aussi les méthodes répondant à ces critères ont-elles été systématiquement recherchées.

Malheureusement, plusieurs appareils indépendants seront nécessaires pour couvrir toute la gamme de fréquence envisagée.

La cellule, mise en température, (ou le dispositif de mesure) doit être mobile pour que l'adaptation cellule-appareil soit rapide et efficace.



La cellule et sa transition thermique coaxiale (Schéma ci-contre) sont enfichées sur la fiche coaxiale d'entrée de l'un des appareils utilisés. Une note concernant chacun des dispositifs utilisés et l'exploitation des résultats est donnée dans les annexes.

En B.F. l'admittance $Y_x = G_x + j B_x$ à mesurer est comparée à une admittance étalon Y_e ; C'est le principe des comparateurs d'admittance (0 - 100 kHz).

En H.F. la cellule d'admittance Y_x est connectée :

- à un résonateur parallèle (100 kHz - 100 MHz)
- à une ligne de mesure de T.O.S (100 MHz - 500 MHz)

1 - Ponts comparateurs (0 - 100 kHz) (22)

Deux appareils ont été utilisés. Le premier (pont IR_1), dont le système de détection a été particulièrement soigné, conduit aux équations (Cf annexe) :

$$\epsilon' = \left(\frac{C_{41} - C_{40}}{10} - C_0 \right) \frac{1}{C_a} \quad \text{et} \quad \epsilon'' = \left(\frac{G_{41} - G_{40}}{10} \right) \frac{1}{\omega \cdot C_a}$$

où $\Delta C = C_{41} - C_{40}$ et $\Delta G = G_{41} - G_{40}$ sont respectivement les différences des capacités et des conductances lues pour les équilibres avec et sans cellule.

Les erreurs moyennes sur ΔC et ΔG sont respectivement de l'ordre de 2 à 5 %.

Le second (pont 716 C) donne (Cf annexe) :

$$\epsilon' = \frac{(C_{\delta 0} - C_{\delta 1}) - [(C_0 + C_f(1-\alpha))]}{C_a} \quad \text{et} \quad \epsilon'' = (d_1 - d_0) \frac{f}{f_0} \cdot \frac{C_f}{C_a} \cdot \beta$$

où $\Delta C = C_{\delta 0} - C_{\delta 1}$ et $\Delta D = d_1 - d_0$ sont respectivement les différences des capacités et des facteurs de pertes lues pour les équilibres avec et sans cellule.

C_f est la capacité d'un condensateur étalon.

$1 - \alpha$ et β sont donnés par des graphes en fonction de ΔD .

Les erreurs moyennes sur ΔC et ΔD sont respectivement de l'ordre de 1 et 3 %

L'erreur sur $1 - \alpha$ et β est inférieure à 1 %.

2 - Résonateur (100 kHz - 100 MHz) (23)

Cet appareil à mesures rapides sur une large bande de fréquences convient particulièrement aux matériaux à pertes faibles ou moyennes.

ϵ_r^* est atteint à partir des équations (Cf annexe)

$$\epsilon' = \frac{F_2(f) - C_0}{C_a} \quad \epsilon'' = \left[\frac{G_{x1}}{\omega} - F_1(f) \right] \cdot \frac{F_3(f)}{C_a}$$

où F_1, F_2, F_3 sont des fonctions de la fréquence f données par graphes.

G_{x1} est la conductance lue pour la résonance avec cellule.

Les erreurs moyennes sur $\epsilon'Ca$ et $\epsilon''Ca$ sont respectivement de l'ordre de 2 et 5 %

3 - Ligne de mesure de T.O.S. (100 - 500 MHz) (24)

De tous les appareils utilisés, c'est sans doute celui qui s'adaptait le moins aux mesures envisagées, compte tenu de la difficulté pratique d'évaluer la délocalisation de l'impédance de l'échantillon plan.

Le calcul effectué (Cf annexe) en considérant l'impédance localisée dans le plan d'entrée de la cellule conduit à :

$$\epsilon' = - \left(\frac{\sin 2v}{\text{Ch } 2u - \cos 2v} \cdot \frac{Y_c}{\omega} + C_0 \right) \frac{1}{C_a} \quad \epsilon'' = \left(\frac{\text{Sh } 2u}{\text{Ch } 2u - \cos 2v} \right) \frac{Y_c}{\omega \cdot C_a}$$

où Y_c est l'admittance caractéristique de la ligne et u et v sont déterminés à partir des données expérimentales :

.../...

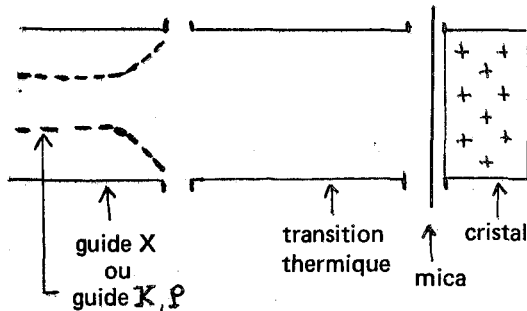
l_m et l_o : positions des minima V_{\min}^2 du carré de la tension avec et sans cellule.

Δl_m et Δl_o : déplacements de la sonde, à partir respectivement de l_m et l_o , pour atteindre $2V_{\min}^2$.

L'erreur est surtout systématique sans doute de l'ordre de 10 %.

e) Mesure de ϵ^* de 8 à 26 GHz (25)

Dans cette gamme de fréquence la technique des guide d'onde s'impose.



Le méthode des guides surdimensionnés permet d'utiliser sur toute la gamme 8—26 GHz un seul échantillon placé dans un élément de guide du standard X. Le cristal est positionné à l'extrémité d'un guide en acier inoxydable servant de transition thermique, lui-même adapté au banc de mesure.

La hauteur de l'échantillon est constante et l'on procède à fréquence variable pour des températures déterminés.

On recherche systématiquement les fréquences qui donnent les mesures les plus précises et les plus rapides à exploiter.

L'appareillage complet est décrit en annexe.

On a : $\epsilon' = (B^2 - A^2) (1 - d) + d$

où $d = \left(\frac{\lambda}{\lambda_c}\right)^2$ avec λ longueur d'onde dans le vide et λ_c longueur d'onde de coupure du guide.

A et B, grandeurs caractéristiques du matériau, sont déterminées à partir des données expérimentales

Δ atténuation dans le cristal

h hauteur du cristal

Les erreurs moyennes sur ϵ' et ϵ'' sont respectivement de l'ordre de 2 et 5 %.

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

a) Courbes $\epsilon' = \varphi_1 (\text{Log } f)$ et $\text{Log } \epsilon'' = \varphi_2 (\text{Log } f)$

Les résultats expérimentaux sont donnés ci-dessous sous forme de cinq tableaux correspondant aux températures d'étude avec référence aux cristaux utilisés notés C_i et G_{ij} .

Les C_i sont les cristaux formés entre les armatures du condensateur à colonne de silice décrit par ailleurs. Les indices i correspondent aux divers échantillons fabriqués successivement.

Les G_{ij} sont les cristaux formés dans un élément de guide d'onde court-circuité à une extrémité. Les indices j correspondent aux différentes diminutions de hauteur opérées successivement sur le cristal G_i .

Les erreurs expérimentales ont été envisagées lors de la description de chaque appareil utilisé. En pratique on peut estimer qu'elles sont de l'ordre de 2 % sur ϵ'_{Ca} et 4 % sur ϵ''_{Ca} . L'erreur d'étalonnage sur Ca , d'environ 1 %, entraîne en définitive une erreur de 3 % sur ϵ' et 5 % sur ϵ'' .

TABLEAU I

$T_1 = -37,5^\circ\text{C}$

Echantillon	fH_z	ϵ'	ϵ''	Echantillon	fH_z	ϵ'	ϵ''	
C_1	5	94,15	431,25	C_1	$1,678 \cdot 10^6$	78,4	0,625	
	10	90,05	218,5		2,7	78,4	0,915	
	20	85,5	112,5		4,69	78,4	1,615	
	40	81,85	59,05		8,82	77,9	3,035	
	70	80,45	33,85		16,62	77,9	5,87	
	120	79,4	20,55		24,32	77,4	8,22	
	200	78,65	12,85		47,18	75,4	14,6	
	500	78,65	5,4		73	72,9	19,95	
	$1 \cdot 10^3$	78,65	2,7		300	32	33,4	
	2	78,4	1,4		400	23,05	29,15	
	5	78,4	0,55		G_{21} G_{31} G_{32} G_{11} G_{11} G_{22}	$9,94 \cdot 10^9$	7,16	2,78
	10	78,15	0,25			9,94	6,96	2,78
	20	78,15	0,15			11,42	6,86	2,86
	50	78,4	0,075	15,57		6,6	2,29	
	100	78,4	0,05	15,58		6,6	2,17	
	316,5	78,9	0,2	16,87		6,42	2,23	
	672	77,65	0,31					

TABLEAU II

$T_2 = -20^\circ\text{C}$

Echantillon	fH_z	ϵ'	ϵ''	Echantillon	fH_z	ϵ'	ϵ''
C ₁	5	82,05	1210	C ₁	$1,705 \cdot 10^6$	73,9	0,30
	10	79,8	608,75		2,75	73,4	0,367
	20	78,3	302,5		4,78	73,65	0,642
	40	76,5	152		8,95	73,4	1,21
	70	76,45	88,25		16,9	73,4	2,34
	120	74,2	52,9		24,72	73,15	3,28
	200	73,6	32,05		47,7	72,9	6,17
	500	74	14,1		73,4	71,9	9
	$1 \cdot 10^3$	73,5	7,4		300	51,75	27,25
	2	73,35	3,6		400	45,1	33,85
	5	73,25	1,5	G ₂₁ G ₂₁ G ₂₁ G ₃₂ G ₁₁ G ₁₁ G ₂₂ G ₂₂	$8,84 \cdot 10^9$	8,4	5,95
	10	73,4	0,725		9,12	8	5,26
	20	73,25	0,35		9,15	7,93	5,27
	50	73,4	0,15		10,53	7,8	4,46
	100	73,4	0,1		14,75	7,3	2,8
	321	74,65	0,1175		14,77	7,33	2,57
	682,5	72,9	0,15		16,10	6,97	2,8
					16,22	6,91	2,58

TABLEAU III

$T_3 = 0^\circ\text{C}$

Echantillon	fH_z	ϵ'	ϵ''	Echantillon	fH_z	ϵ'	ϵ''	
C ₁	5	80,8	3182,5	C ₁	$1,733 \cdot 10^6$	69,65	0,1675	
	10	74,35	1590		2,8	68,4	0,1825	
	20	71,65	792,5		4,87	69,15	0,3375	
	40	70,85	399		9,14	68,35	0,6575	
	70	70,3	227,5		17,22	69,15	1,225	
	120	69,35	134,25		25,1	69,4	1,77	
	200	68,75	84,4		48,6	68,35	2,79	
	500	69,65	36,15		76,1	70,15	4,2	
	$1 \cdot 10^3$	69,15	18,3		G ₁₁ G ₂₂	$13,71 \cdot 10^9$	7,35	6,96
	2	68,4	9,525			14,72	7,29	6,75
	5	68,4	3,85					
	10	68,4	1,95					
	20	68,15	1					
	50	68,4	0,4					
	100	68,4	0,25					
	327	68,9	0,137					
	693,5	67,9	0,115					

TABLEAU IV

$T_4 = + 25^\circ\text{C}$

Echantillon	fH_2	ϵ'	ϵ''	Echantillon	fH_2	ϵ'	ϵ''	
C ₁	5	106,3	6729	C ₁	$1,777 \cdot 10^6$	62,6	0,0622	
	10	76,85	3366		2,86	62,6	0,087	
	20	68,15	1683		4,97	63,6	0,137	
	40	65,2	841		9,33	63,6	0,254	
	70	64,7	480,5		17,59	62,6	0,507	
	120	64,2	280,3		25,72	63,6	0,719	
	200	64	169,7		49,7	63	1,315	
	500	64,3	73		78	63,6	2,05	
	$1 \cdot 10^3$	63,1	37,45					
	2	62	18,75					
	5	62	7,8					
	10	61,9	3,78					
	20	61,7	2					
	50	61,6	0,8					
	100	61,6	0,4					
	143	62,6	0,249					
	707	63,07	0,0647					

TABLEAU V

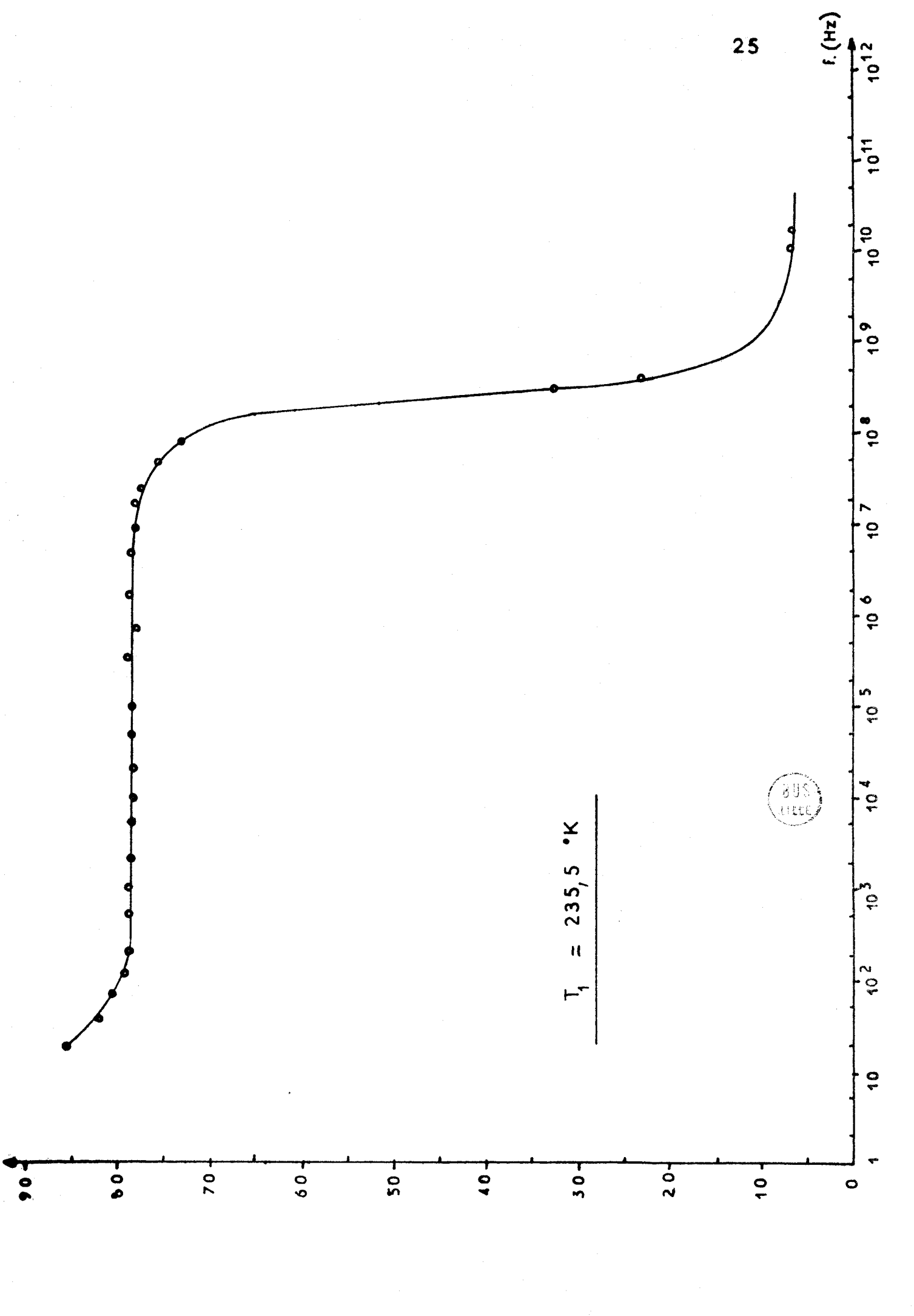
$T_5 = + 50^\circ\text{C}$

Echantillon	fH_2	ϵ'	ϵ''	Echantillon	fH_2	ϵ'	ϵ''	
C ₂	500	59,1	83,2	C ₂	$1,8 \cdot 10^6$	56,6	0,08	
	$1 \cdot 10^3$	57,4	41,8		2,89	56,4	0,087	
	2	57,5	19,65		5,04	56,6	0,119	
	5	57,25	8,3		9,44	56,6	0,216	
	10	57,1	4,23		17,75	56,1	0,393	
	20	57	2,08		26,33	56,85	0,589	
	50	56,9	0,895		79,4	56,4	1,93	
	100	56,7	0,448					
	146	57,1	0,336					
	337	56,2	0,172					
	707	56,2	0,209					



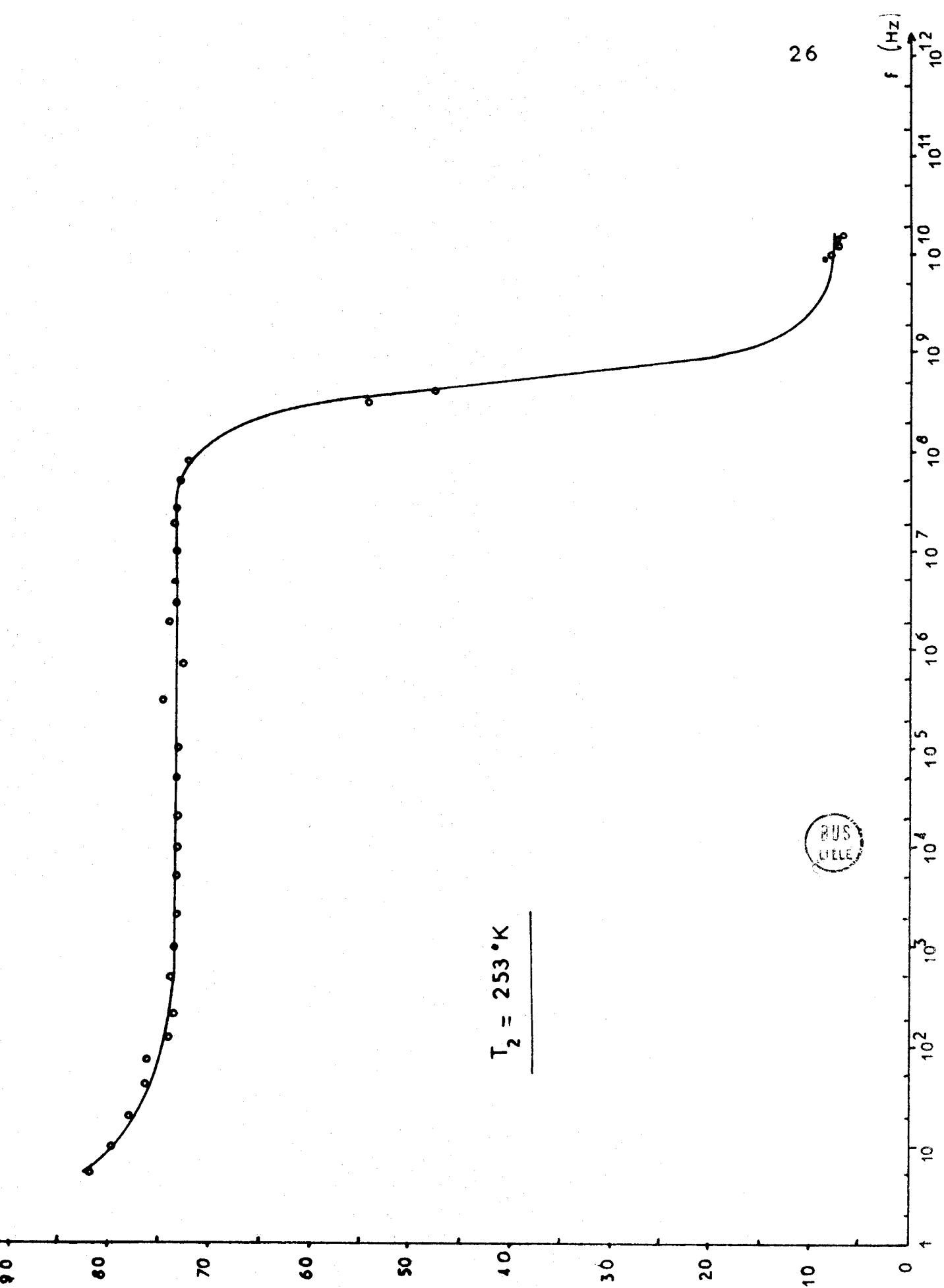
Ces résultats permettent, pour chaque température, de tracer les courbes expérimentales $\epsilon' = \varphi_1 (\text{Log } f)$ et $\text{Log } \epsilon'' = \varphi_2 (\text{Log } f)$ données ci-dessous. On constate que, la conductivité mise à part, elles sont du type Debye (voir annexe I).

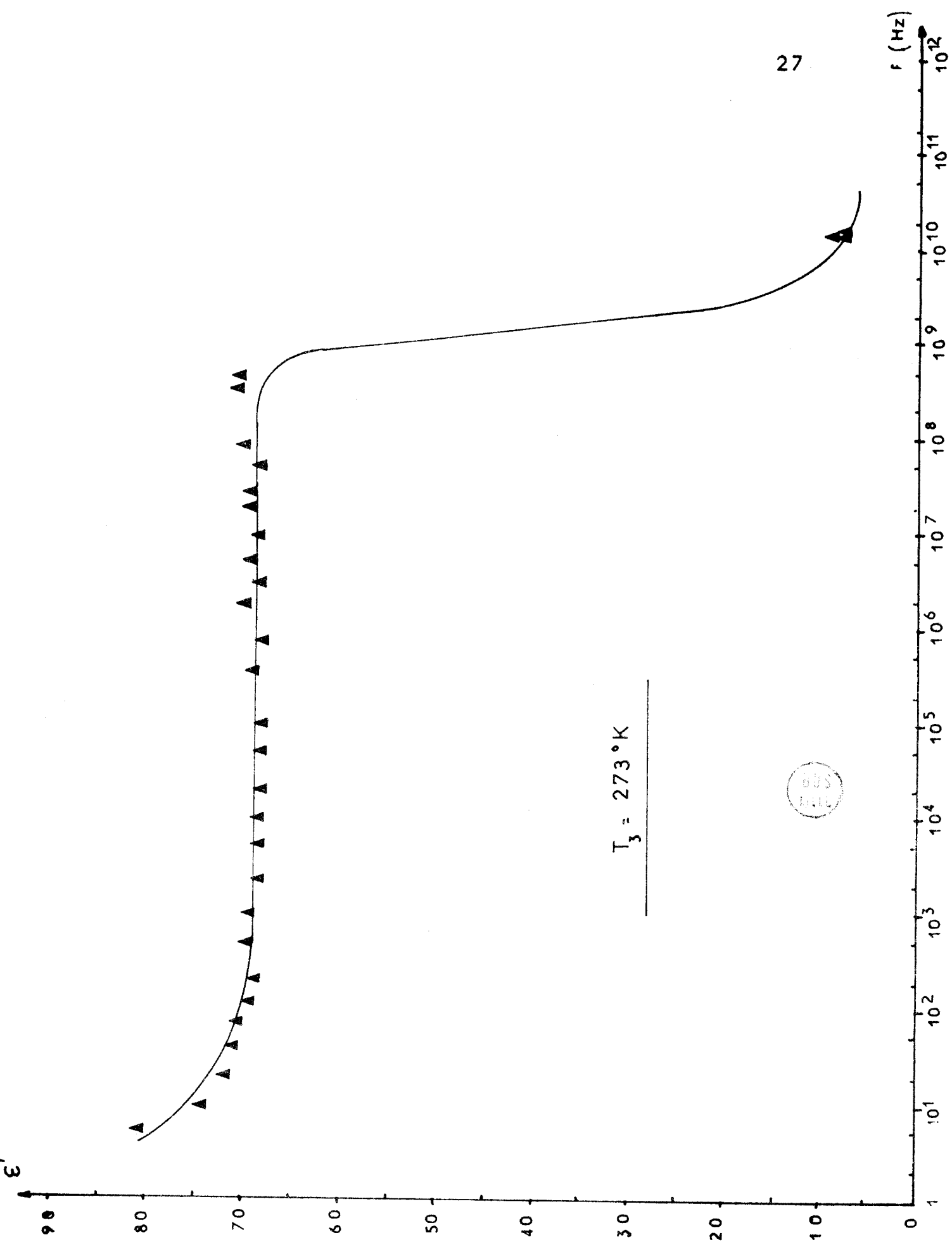
Du côté des basses fréquences, loin de la fréquence critique f_c , la pente de φ_2 est égale à + 1 et l'indétermination concernant la phase de ρ en guide d'onde a été levée en faisant l'hypothèse que la pente de φ_2 devient - 1, loin de f_c du côté des très hautes fréquences.



$T_1 = 235,5 \text{ }^\circ\text{K}$

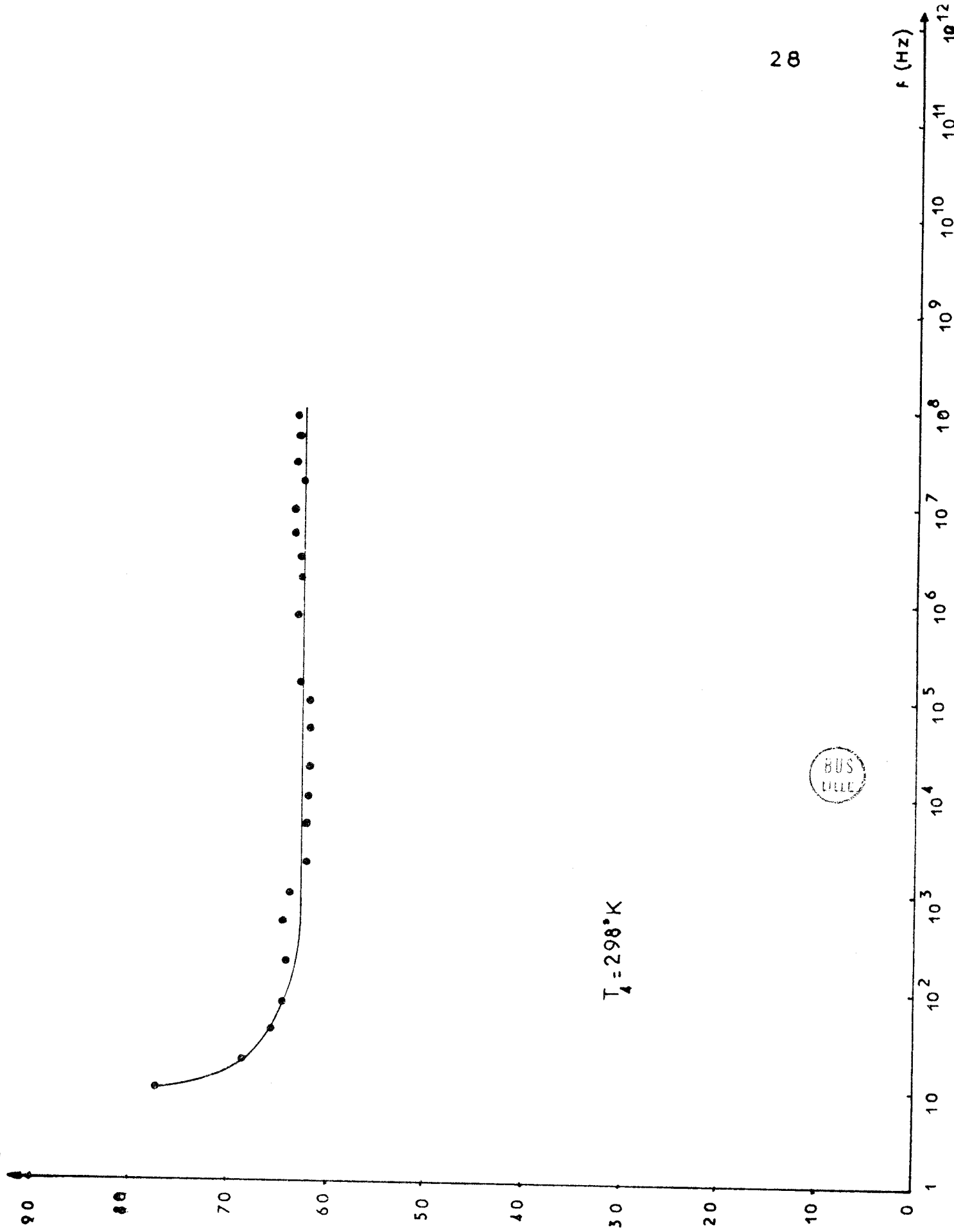






$T_3 = 273^\circ K$

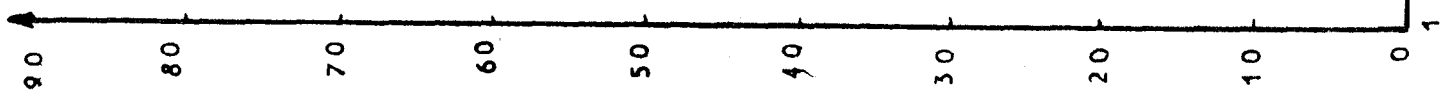




$T_1 = 298^\circ\text{K}$



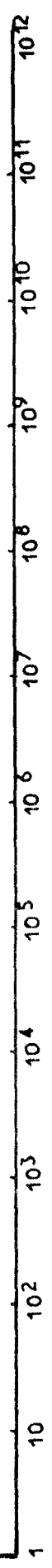
ϵ'

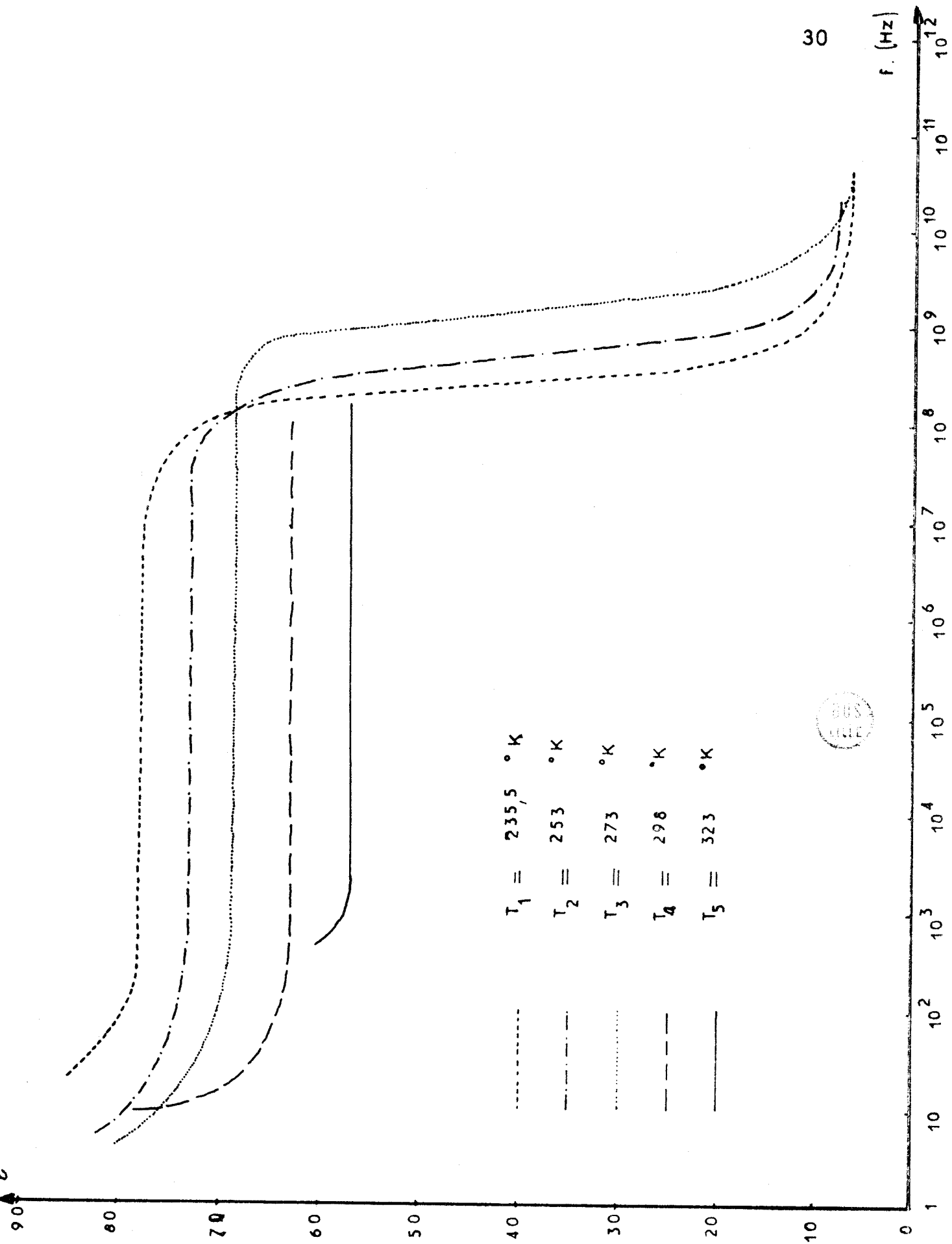


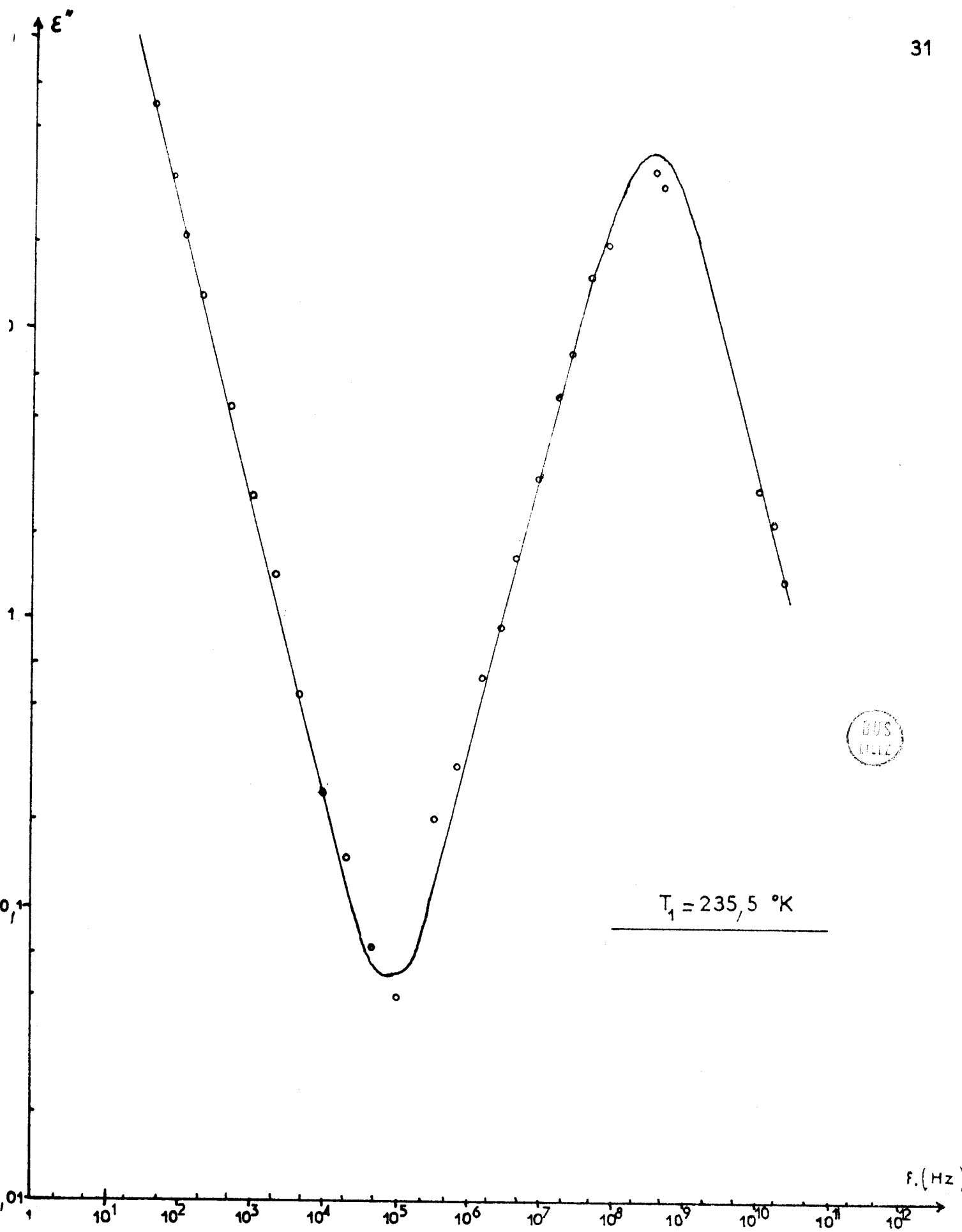
$T_s = 323^\circ\text{K}$

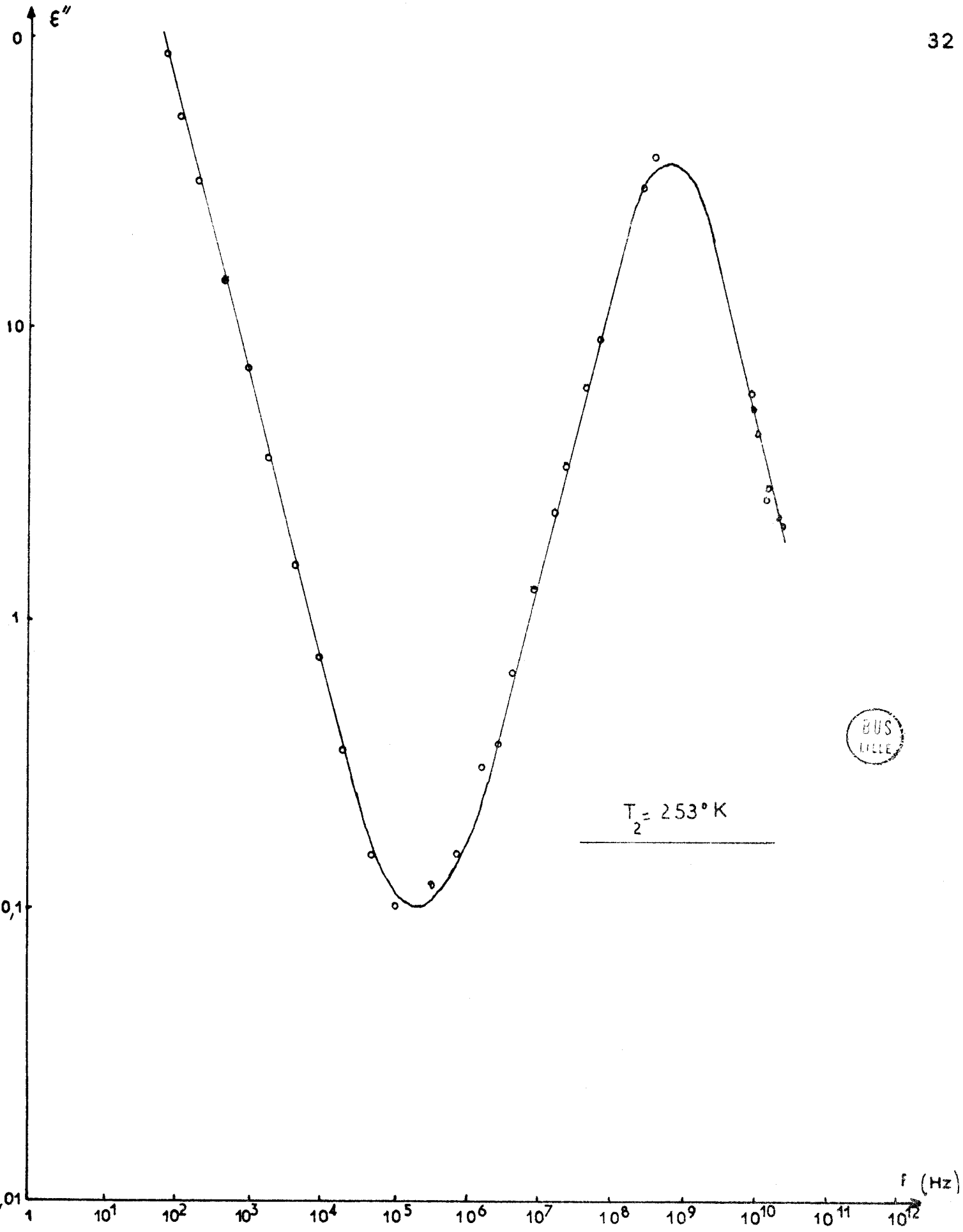


f. (Hz)

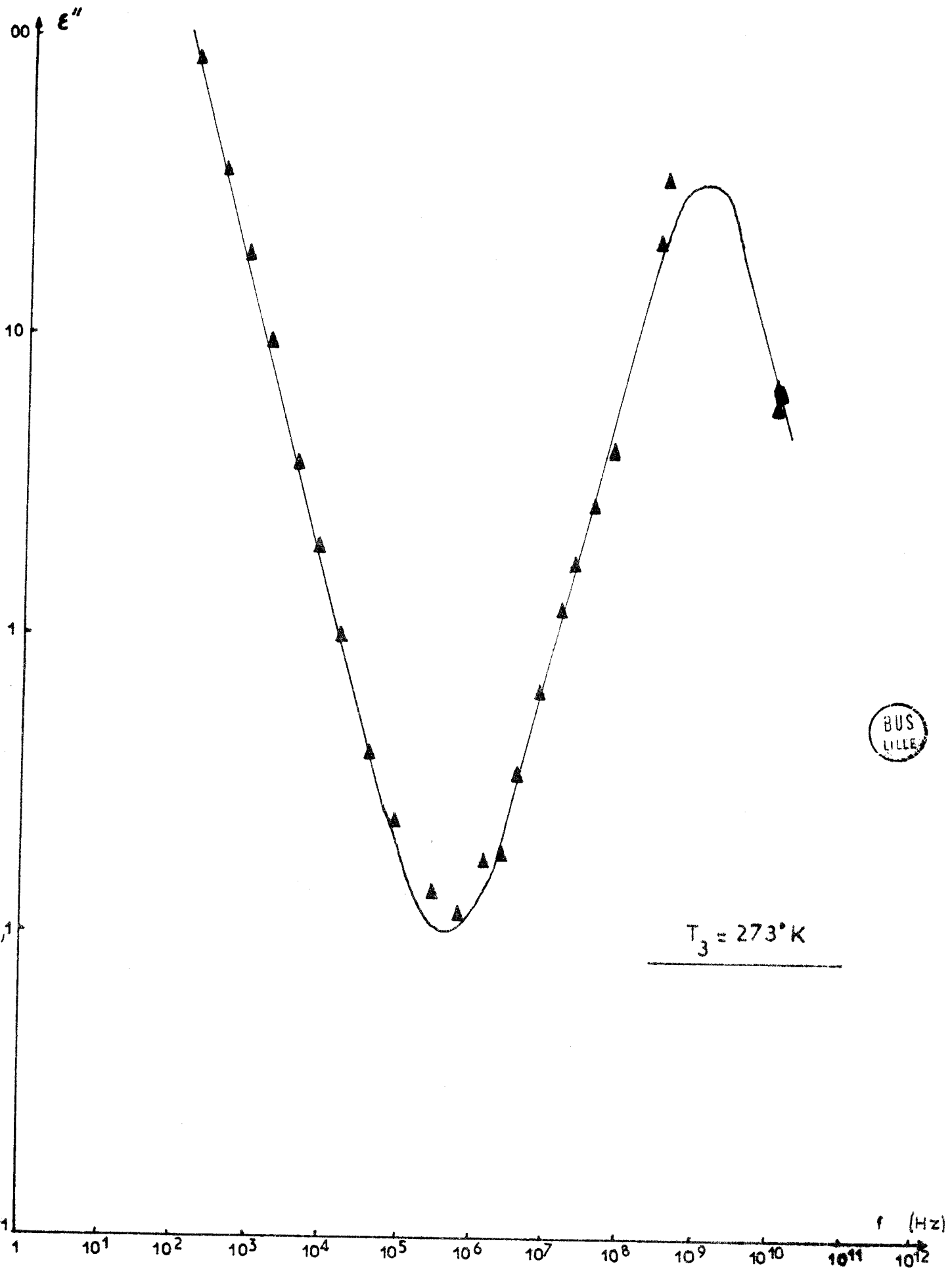




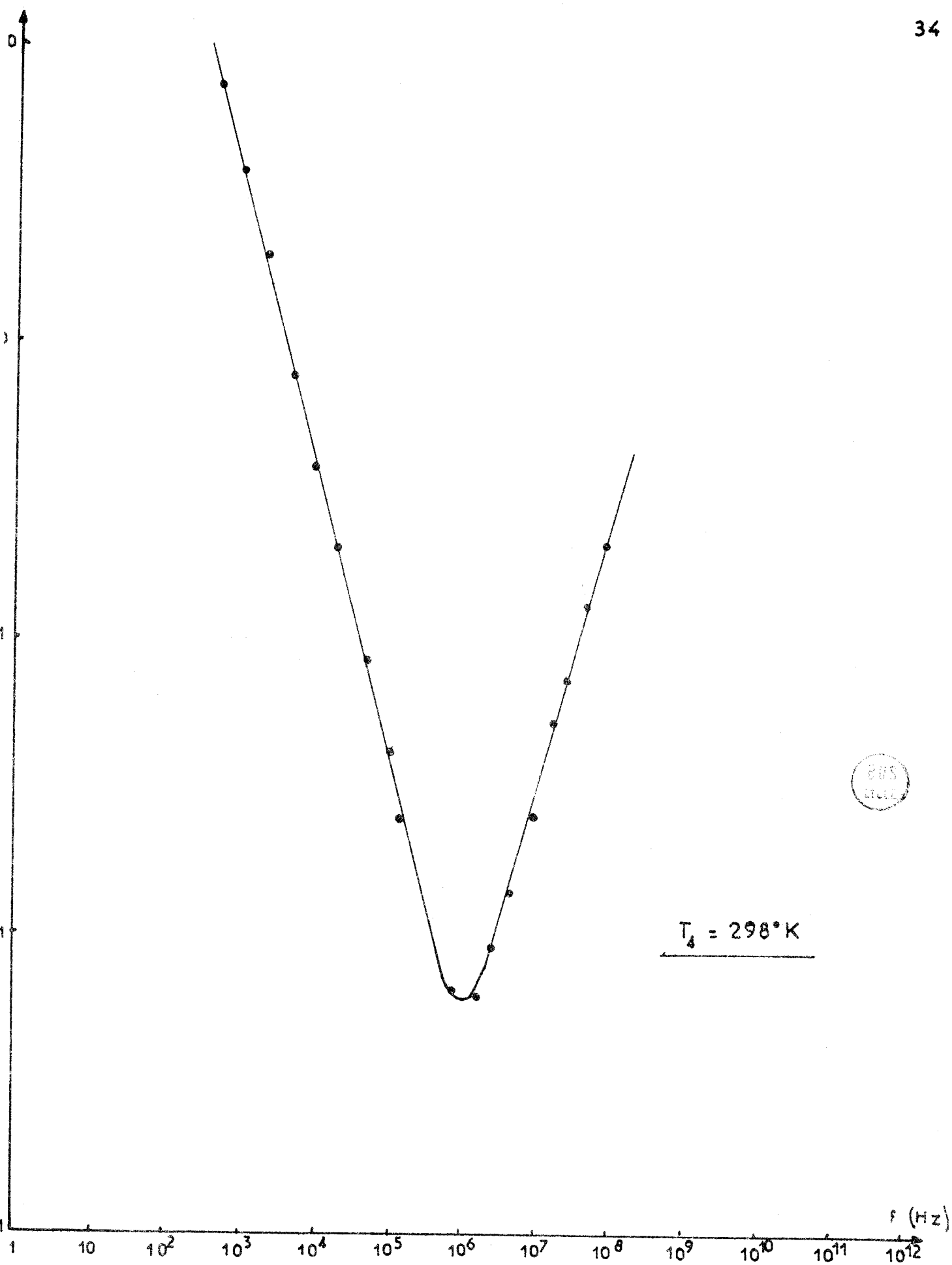


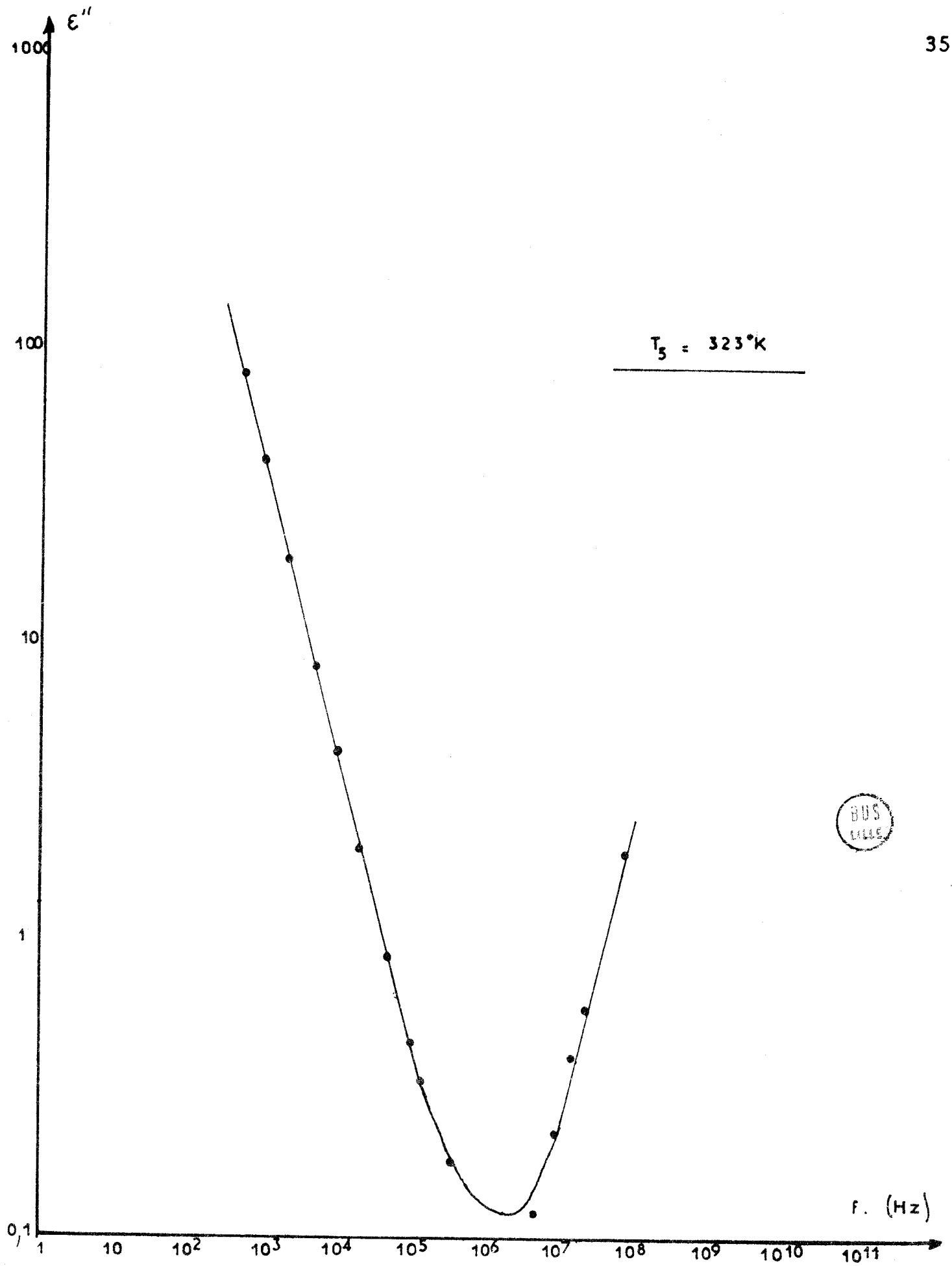


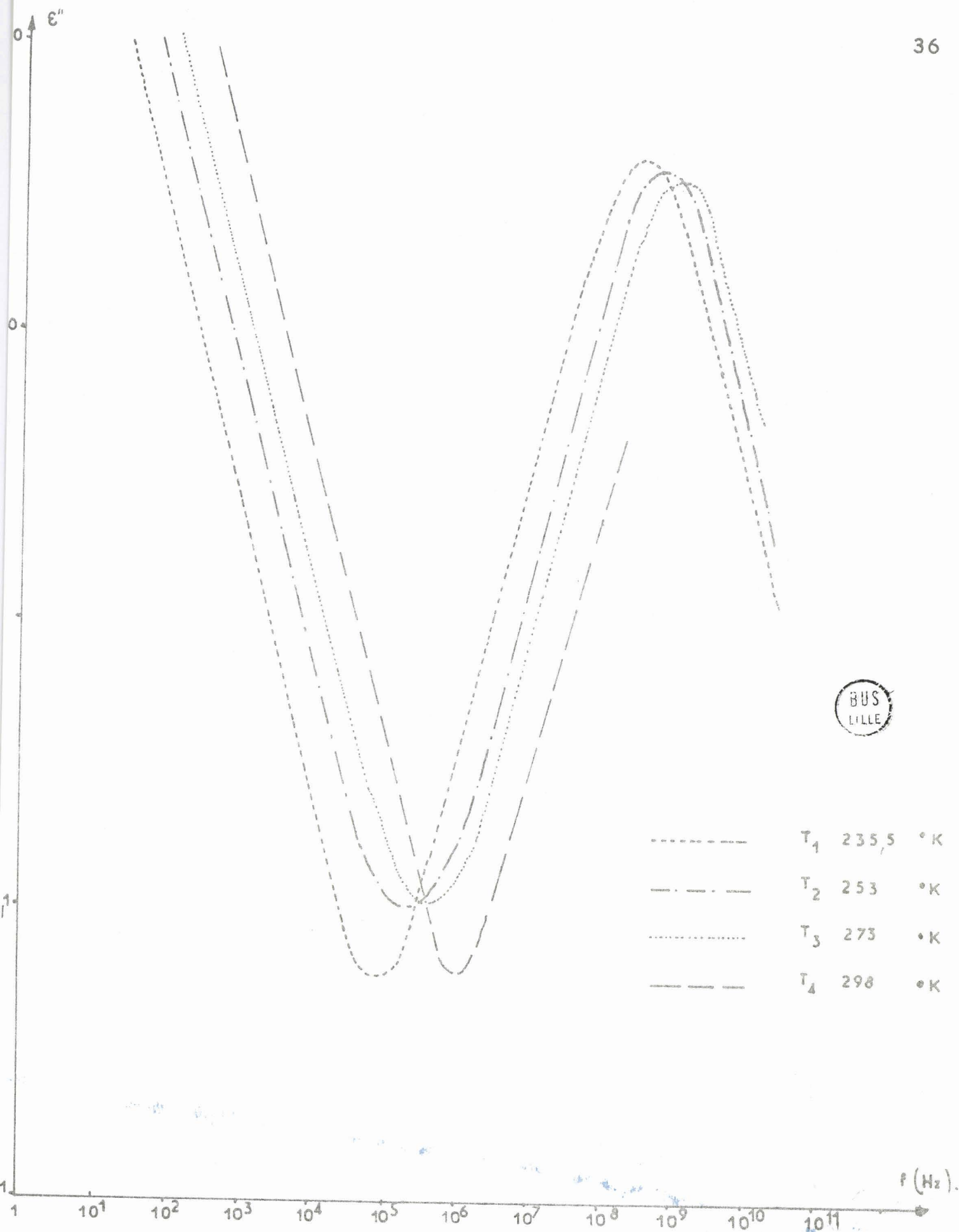
$T_2 = 253^\circ\text{K}$



$T_3 = 273^\circ K$



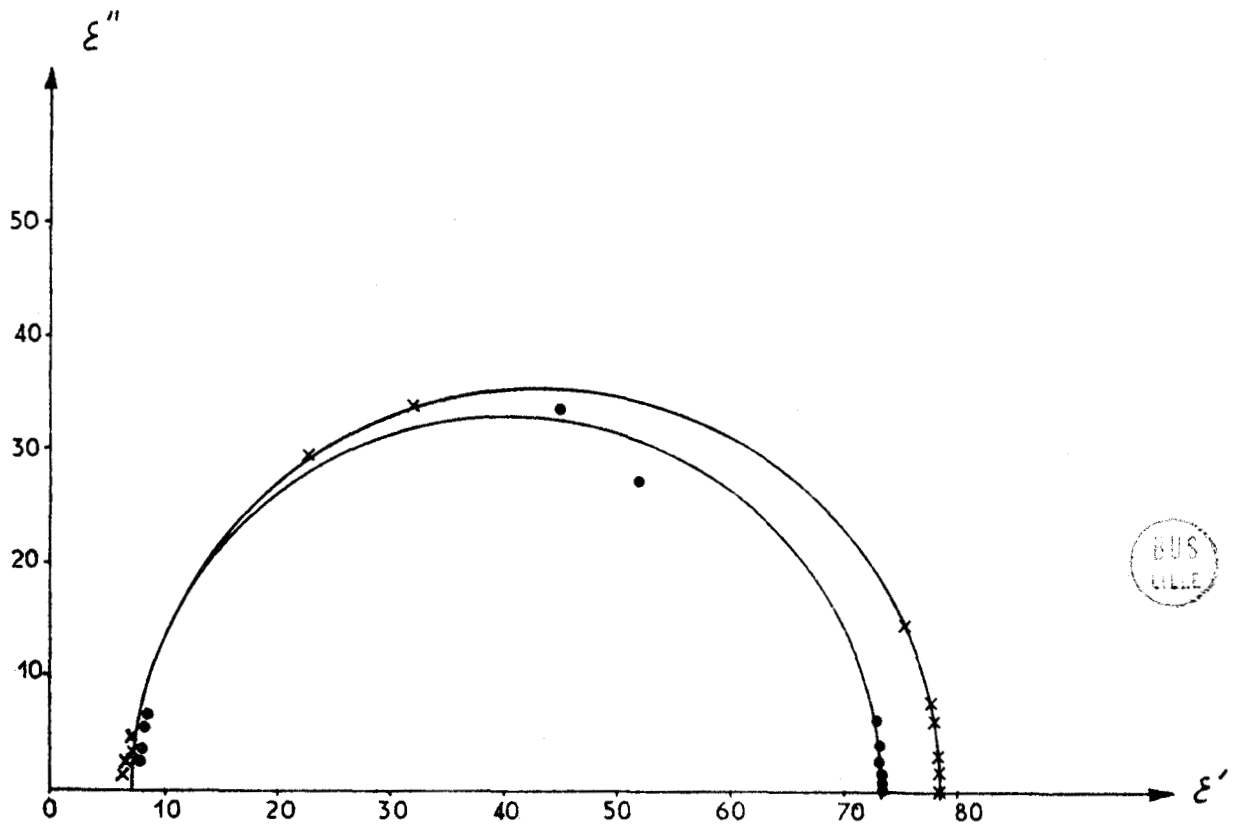




b) Diagrammes de Cole et Cole

On peut tracer la courbe expérimentale définie par $g(\epsilon', \epsilon'') = 0$ pour ϵ' et ϵ'' positifs. Du point de vue théorique, à partir des équations de Debye, c'est, pour chaque température, un demi cercle centré sur l'axe des ϵ' appelé diagramme de Cole et Cole.

Les courbes expérimentales sont données ci-après pour $t_1 = -37,5^\circ\text{C}$ et $t_2 = -20^\circ\text{C}$.



+ $t_1 = -37,5^\circ\text{C}$

• $t_2 = -20^\circ\text{C}$



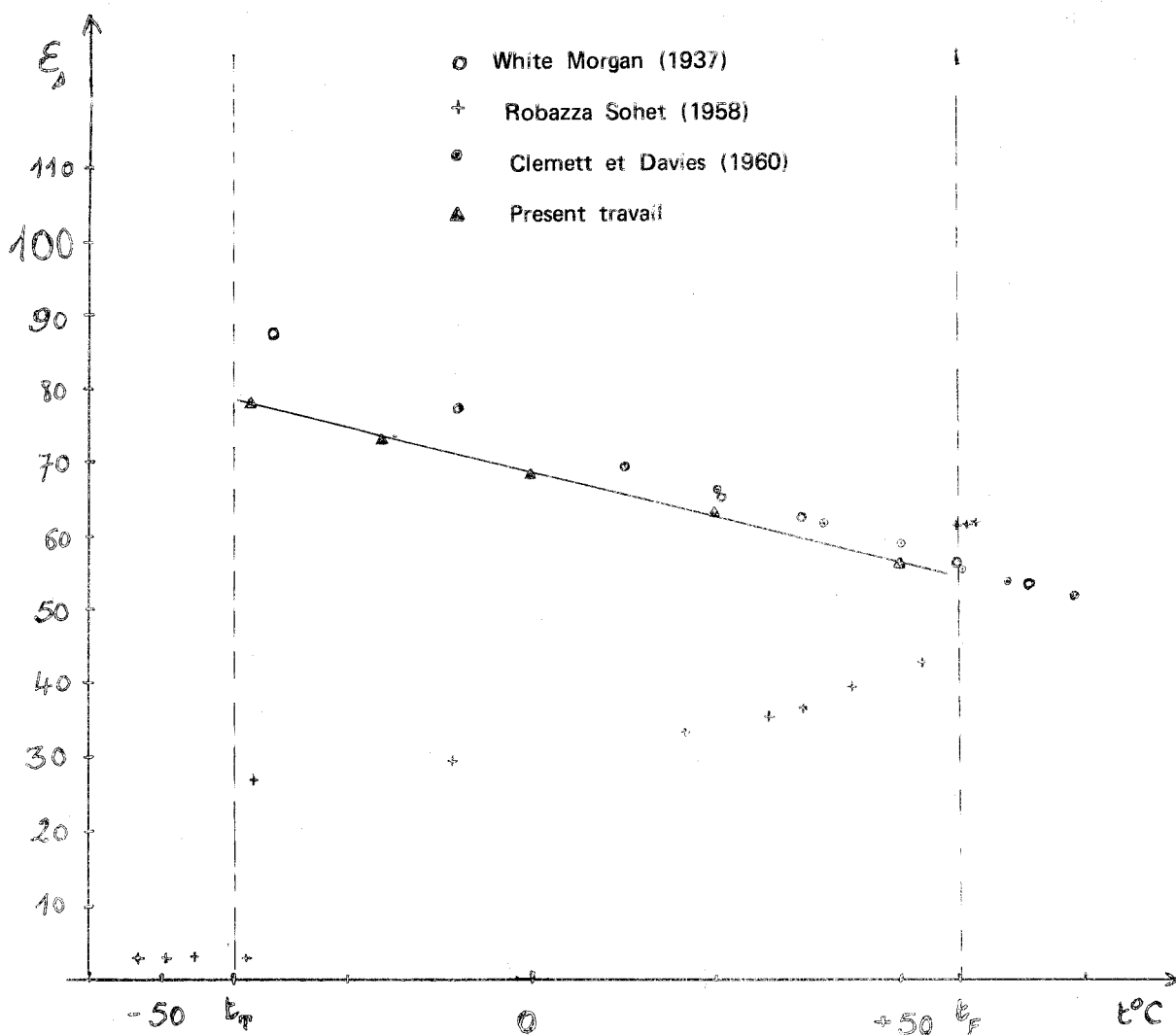
c) Constante diélectrique statique ϵ_s

Les paliers basse fréquence de $\epsilon' \approx \varphi_1(\text{Log } f)$ (et les diagrammes de Cole et Cole) conduisent aux valeurs de la constante diélectrique statique ϵ_s suivantes pour les températures utilisées.

$t^\circ\text{C}$	-37,5	-20	0	+25	+50
ϵ_s	78,3 ₈	73,4 ₄	68,6 ₄	62,6	56,4 ₄

Ces valeurs sont obtenues par moyenne sur une quinzaine de mesures et l'on peut estimer qu'elles sont entachées d'une erreur inférieure à 2 %.

La courbe expérimentale donnant ϵ_s en fonction de T est donnée ci-dessous et comparée à celles obtenues par White et Morgan (13), Madame Robazza Sohet (14) et Clemett et Davies (15).



d) Constante diélectrique ϵ_{∞} pour les très hautes fréquences

La gamme balayée dans la zone des très hautes fréquences ne permet pas un étalement suffisant des points du graphe $g(\epsilon', \epsilon'') = 0$

Les erreurs expérimentales ne semblent cependant pas devoir expliquer seules la variation apparente de ϵ_{∞} avec la température.

L'ordre de grandeur de ϵ_{∞} ($\simeq 7$) n'est par ailleurs pas comparable au carré de l'indice pour la raie D du sodium ($n_D^2 = 2,11$).

L'existence d'un ou plusieurs autres domaines correspondants à des valeurs de ϵ' comprises entre 7 et 2,1 ne fait donc aucun doute mais leur origine reste indéterminée.

Aussi, dans l'attente des résultats de mesures en ondes millimétriques (en cours) et si possible entre 100 MHz et 10 GHz avec un dispositif différent de la ligne de mesure de T.O.S, utilisera-t-on la valeur moyenne $\epsilon_{\infty} \simeq 7$, supposée indépendante de la température.

e) Conductivité

Les pertes observées ϵ''_T peuvent se mettre sous la forme :

$$\epsilon''_T = \epsilon''_C + \epsilon''_{A,D}$$

où ϵ''_C sont les pertes par conductivité
et $\epsilon''_{A,D}$ celles par absorption dipolaire.

Les pertes par conductivité peuvent s'écrire :

$$\epsilon''_C = \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} = \frac{\sigma}{2\pi f \epsilon_0}$$

où σ est la conductivité (porteurs libres)

$$\text{d'où : } \text{Log } \epsilon''_C = - \text{Log } f + \text{Log } \frac{\sigma}{2\pi \epsilon_0}$$

or la courbe $\text{Log } \epsilon'' = \varphi_2(f)$ correspondant aux mesures effectuées en basses fréquences est une droite de pente -1 d'où l'existence d'une conductivité liée à des porteurs de charges libres.

Les valeurs des conductivités obtenues à partir des premières mesures sur les échantillons sont données dans le tableau suivant :

t(°C)	-37,5	-20	0	+25	+50
$\sigma (10^{-6} \Omega^{-1} . m^{-1})$	0,18	0,46	1,11	2,08	3,33

ce qui par application de la formule :

$$\sigma = K . e \frac{-U}{kT}$$

.../...

correspondrait à une énergie U d'activation

- de 0,279 eV entre $-37,5$ et -20°C
- de 0,156 eV entre 25 et 50°C .

Il y a toutefois lieu de se montrer très prudent à ce sujet. En effet des mesures répétées quatre mois après le démoulage des cristaux et les premières mesures donnent des valeurs de ϵ'' inférieures aux précédentes ($\times 0,4$ environ) sans variation correspondante de ϵ' et ce uniquement en basses fréquences : le domaine de relaxation n'est pas atteint par ce phénomène qui pourrait peut-être s'expliquer par une migration de défauts vers la surface du cristal au cours du temps.

f) Fréquences critiques et temps de relaxation

Les courbes $\text{Log } \epsilon'' = \varphi_2 (\text{Log } f)$ présentent un maximum pour les températures $t_1 = -37,5^\circ\text{C}$, $t_2 = -20^\circ\text{C}$ et $t_3 = 0^\circ\text{C}$.

Ces maxima ont lieu pour des fréquences f_c dites fréquences critiques auxquelles correspondent des temps de relaxation de Debye T_D tels que $T_D = \frac{1}{2\pi f_c}$

La théorie de Cole (voir annexe II) définit un temps de relaxation moléculaire τ relié à T_D par :

$$\tau = \frac{2\epsilon_s + \epsilon_\infty}{3\epsilon_s} \cdot T_D$$

d'où le tableau :

$t(^\circ\text{C})$	$f_c(\text{GHz})$	$T_D(10^{-12}\text{s})$	$\tau(10^{-12}\text{s})$
-37,5	0,32	497,3	346,3
-20	0,64	248,7	173,7
0	1,29	123,4	86,5

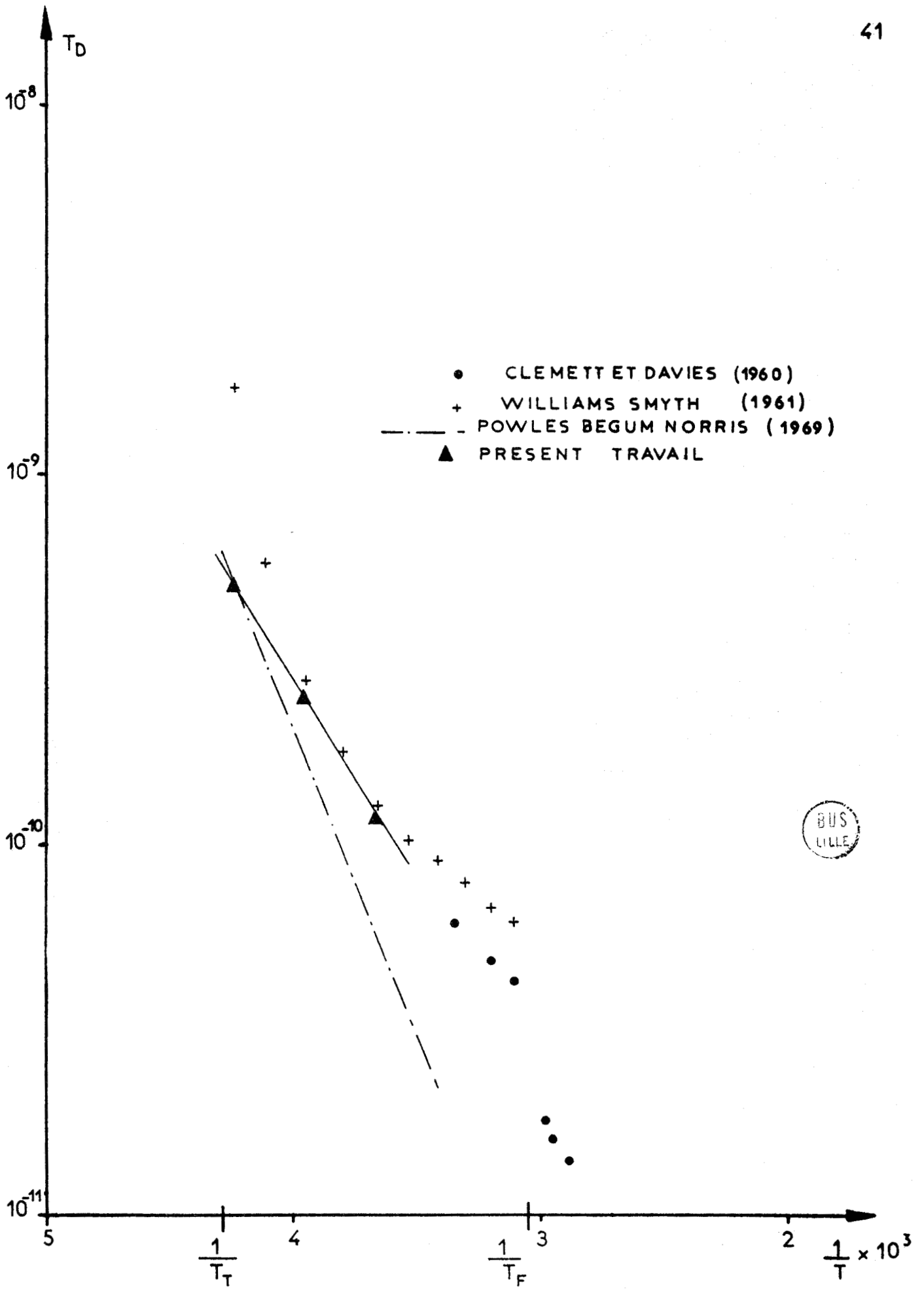
on peut estimer que l'erreur sur f_c donc sur T_D est de l'ordre de 5%.

La courbe expérimentale donnant $1/\text{Log } T_D$ en fonction de $1/T$ est donnée ci-dessous et comparée avec celles obtenues par Clemett et Davies(15) et Williams et T Smyth (16) en absorption dipolaire d'une part et Powles, Begum et Norris (32) en résonance magnétique nucléaire d'autre part.

L'accord est très bon avec les résultats de Williams pour -20°C et 0°C . Pour une température de l'ordre de -37°C l'écart est important mais la valeur de Williams est mise en doute par Powles.

Le parallèle avec les résultats de Powles est délicat dans la mesure où les phénomènes observés en A.D.D. et en R.M.N ne sont pas nécessairement comparables.

.../...



g) Energie d'activation

On peut définir une énergie d'activation ΔH par :

$$T_D = A \exp \frac{\Delta H}{RT}$$

où A est homogène à un temps

et R est la constante des gaz parfaits

$$(R = 8,317 \text{ J. mole}^{-1} \cdot \text{°K}^{-1})$$

Il vient :

$$\text{Log } T_D = \text{Log } A + \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

La courbe précédente, une droite, permet d'atteindre pour des températures inférieures à 0°C

$$A = 1,95 \cdot 10^{-14} \text{ s}$$

$$\Delta H = R \cdot \frac{d(\text{Log } T_D)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = 19883,2 \text{ J. mole}^{-1}$$

$$\Delta H = 4,75 \text{ kcal. mole}^{-1} \quad (\text{à } 8 \text{ \% près})$$

soit $\Delta H = 0,206 \text{ eV}$ pour une molécule.

Pour des températures supérieures à 0°C Clemett et Davie, trouvent

$$A = 60 \cdot 10^{-14} \text{ s} \quad \text{et} \quad \Delta H = 2,7 \text{ kcal. mole}^{-1}$$

on peut aussi définir l'enthalpie ΔH^* et l'enthalpie ΔS^* de relaxation par :

$$T_D = \frac{h}{kT} \exp \left(\frac{\Delta H^*}{RT} - \frac{\Delta S^*}{R} \right)$$

où h est la constante de Planck ($h = 6,6252 \cdot 10^{-34} \text{ J. s}$)

et k la constante de Boltzmann ($k = 1,35 \cdot 10^{-23} \text{ J. °K}^{-1}$)

on en tire :

$$\Delta H^* = R \frac{d(\text{Log } T_D)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} - RT$$

d'où le tableau :

t(°C)	T(°K)	ΔH^* (kcal.mole ⁻¹)	ΔS^* (cal.mole ⁻¹ .°K ⁻¹)
-37,5	235,5	4,284	2,69
-20	253	4,249	2,53
0	273	4,209	2,39

.../...

L'enthalpie de relaxation obtenue pour ces températures inférieures à 0°C est relativement élevée (environ 0,185 eV par molécule).

Pour des températures supérieures à 0°C Clemett et Davies trouvent :

$$\Delta H^* = 2,08 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1} ; \quad \Delta S^* = -4,8 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{°K}^{-1} \text{ et Williams et Smyth}$$

$$\Delta H^* = 2,5 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1} ; \quad \Delta S^* = -6 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{°K}^{-1}$$

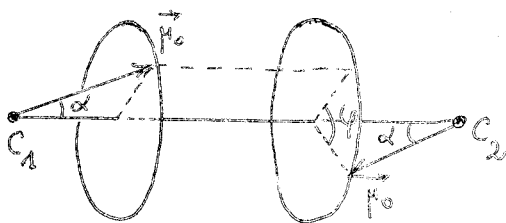
On peut écrire :

$$T_D = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{-\Delta S^*}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta H^*}{RT}\right) = A' \exp\left(\frac{\Delta H^*}{RT}\right)$$

Les valeurs expérimentales de T_D conduisent à :

$$A' \approx 0,529 \cdot 10^{-13} \text{ s} \quad \text{d'où} \quad A^{-1} = 1,89 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \quad (630 \text{ cm}^{-1})$$

h) Moment dipolaire



C_1 et C_2 : carbones centraux
 $\vec{\mu}_c$: moment dipolaire d'un groupement
 - CH_2 - $\text{C} \equiv \text{N}$

Du point de vue du moment dipolaire la molécule de succinonitrile peut se schématiser de la façon ci-contre d'où $\mu = 2 \mu_c \sin \alpha \cdot \cos \varphi/2$

Pour $\alpha = 70^\circ 32'$ et en prenant pour μ_c (valeur du moment de $\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$) la valeur du moment dipolaire de l'acétonitrile ($\mu_c = 3,94 \text{ D}$) on trouve

- pour la forme trans ($\varphi = \pi$) $\mu_T = 0 \text{ D}$
- pour la forme gauche ($\varphi = \frac{\pi}{3}$) $\mu_G = 6,43 \text{ D}$
- pour la forme cis ($\varphi = 0$) $\mu_C = 7,43 \text{ D}$

Ce moment dipolaire est évidemment perpendiculaire à l'axe de la molécule.

Le moment dipolaire apparent mesuré pour des solutions dans différents solvants est de l'ordre de $3,8 - 3,9 \text{ D}$. Dans la phase gazeuse on trouve $3,5 \text{ D}$ (cf A-b)3).

L'équation d'Onsager-Cole (cf annexe II) :

$$\langle \vec{\mu}(\cdot) \cdot \vec{f}_0 \rangle = 9 \cdot \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) (2\epsilon_s + \epsilon_\infty) \cdot V \cdot k \cdot \epsilon_0 \cdot T}{\epsilon_s (\epsilon_\infty + 2)^3 \cdot N}$$

où $\frac{V}{N}$ est le volume par dipole et ϵ_0 la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,842 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$),

appliquée aux résultats du présent travail conduit pour $\langle \vec{\mu}_0^2 f_0 \rangle = \mu^2$ et pour $\epsilon_\infty \cong 7$ à $\mu = 2,34 \text{ D}$, valeur alors peu sensible aux variations de température.

i) Discussion

L'absorption dipolaire observée correspond à un phénomène de relaxation par réorientation. Or, il résulte de l'étude de la structure en cours que deux mouvements de réorientation au moins de la molécule sont nécessaires pour que chaque type d'atomes occupe toutes les positions équivalentes correspondant au groupe spatial :

+ rotation « empêchée » de l'un des groupements $-\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$ par rapport à l'autre autour de l'axe de la molécule.

+ rotation de la molécule complète autour d'un axe d'ordre 4 qui fait passer l'axe de la molécule d'un axe d'ordre 3 à un autre axe d'ordre 3.

Les domaines de relaxation sont du type Debye pur (temps de relaxation unique) et la valeur de A^{-1} ($\cong 630 \text{ cm}^{-1}$) peut se comparer à la valeur attendue pour la fréquence de torsion du groupement $-\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$ en I.R. (de l'ordre de 400 cm^{-1}).

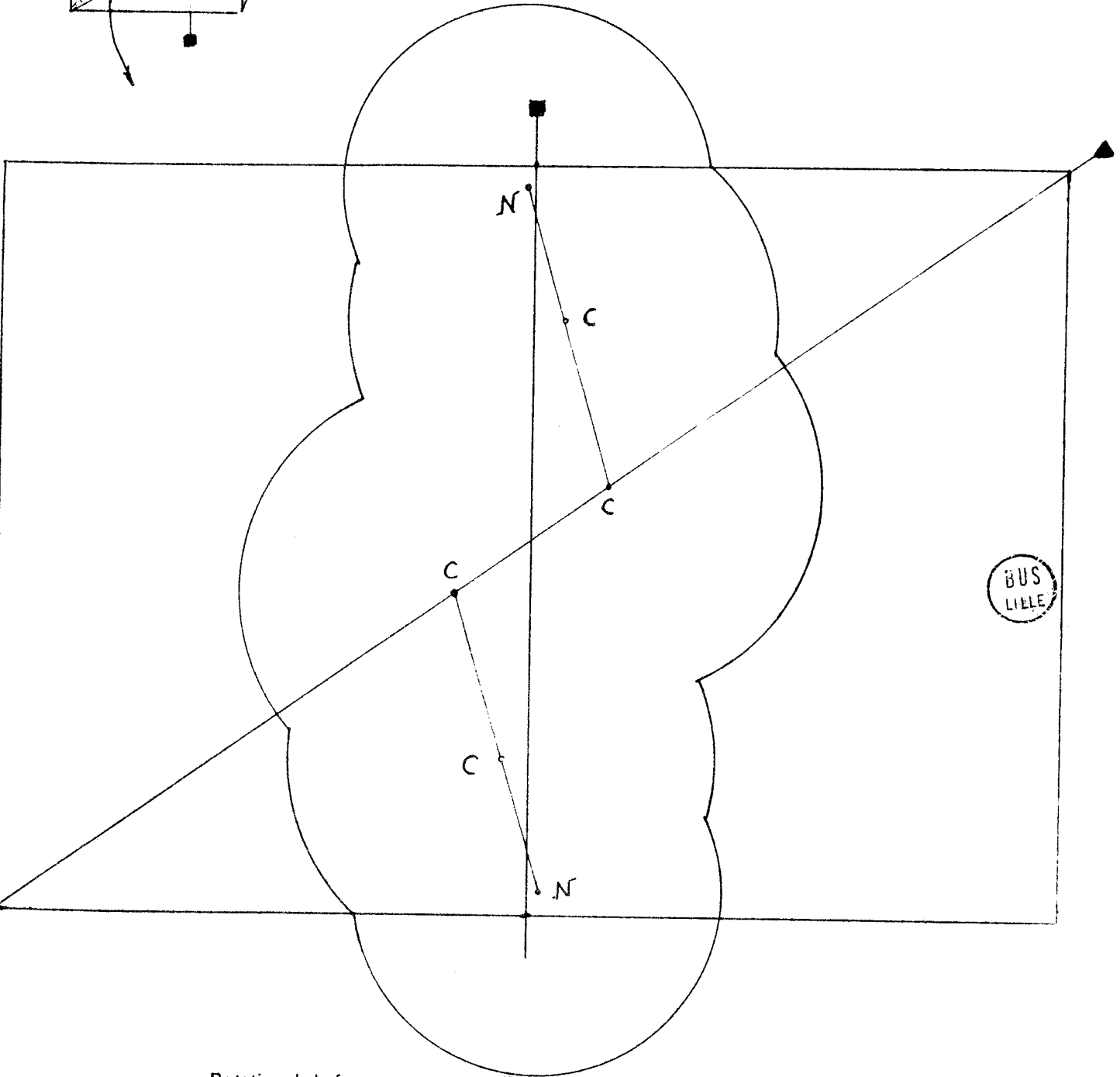
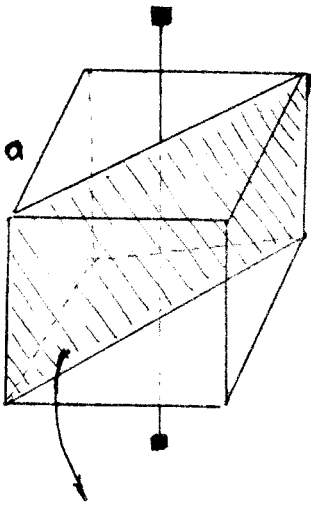
Ces résultats laissent à penser que ces domaines de relaxation pourraient peut-être être attribués à une rotation intra-moléculaire « empêchée » autour des axes d'ordre 3 de la maille cubique cristalline.

Les mouvements d'une molécule, compte tenu de l'encombrement stérique et du caractère très fortement polaire des groupements $\text{C} \equiv \text{N}$, entraînent très probablement le mouvement des molécules voisines ; c'est en cela que consiste la corrélation entre les mouvements des molécules.

La complexité du problème incite certes à la prudence et l'étude du (ou des) domaine(s) de relaxation correspondant aux fréquences de l'I.R. lointain permettra peut-être de savoir s'il y a ou non combinaison de rotations inter et intra-moléculaires à ces températures et d'en préciser le mécanisme.

Toutefois, un argument supplémentaire qui milite en faveur de l'attribution des domaines de relaxation étudiés à une rotation intra-moléculaire est de supposer que la molécule passe d'un axe d'ordre 3 à un autre axe d'ordre 3, par rotation autour d'un axe d'ordre 4, lorsqu'elle est sous la forme trans. En effet l'étude de la structure, montre que lorsque la molécule est sous sa forme trans elle est quasi linéaire et orientée pratiquement suivant un axe d'ordre 4. Son moment d'inertie par rapport à cet axe est donc très petit et elle peut passer facilement d'un axe d'ordre 3 à un autre axe d'ordre 3.

Or, ce mouvement autour de l'axe d'ordre 4 n'intervient pas dans le phénomène de relaxation diélectrique puisque pour la forme trans le moment dipolaire de la molécule est nul.



Rotation de la forme trans autour d'un axe d'ordre 4.

CONCLUSION

-:-:-:-:-

L'obtention de monocristaux de succinonitrile entre les armatures de condensateurs ou dans des éléments de guide d'onde court-circuités, directement adaptables aux bancs de mesure, a permis une étude des propriétés diélectriques de ce composé dans sa phase plastique en fonction de la fréquence de 0 à 25 GHz et pour les températures suivantes $t_1 = -37,5^\circ\text{C}$; $t_2 = -20^\circ\text{C}$; $t_3 = 0^\circ\text{C}$; $t_4 = +25^\circ\text{C}$; $t_5 = +50^\circ\text{C}$.

Les domaines de relaxation observés sont du type de Debye à temps de relaxation unique et sont suivis d'autres domaines correspondant à des temps de relaxation plus faibles non encore étudiés.

La constante diélectrique statique ϵ_s varie de 79 à 55 sur l'ensemble de la gamme de température envisagée.

La valeur moyenne de la constante ϵ_∞ est de 7.

Le moment dipolaire déduit de la formule d'Onsager a par ailleurs pour valeur $\mu = 2,34\text{D}$.

Les temps de relaxation expérimentaux sont de l'ordre de 10^{-10}s ; l'enthalpie et l'entropie de relaxation tirés de :

$$\tau = \frac{h}{kT} e^{-\frac{\Delta S^*}{R}} e^{\frac{\Delta H^*}{RT}} = A' e^{\frac{\Delta H^*}{RT}}$$

sont respectivement $\Delta H^* \simeq 4,2 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ et $\Delta S^* \simeq 2,5 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$ pour une valeur de A' de l'ordre de $0,5 \cdot 10^{-13} \text{ s}$.

Les résultats expérimentaux nous ont permis d'attribuer les domaines observés à une rotation intra-moléculaire «empêchée» : rotation d'un groupement $\text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$ autour de la liaison centrale $\text{C} - \text{C}$ de la molécule qui coïncide avec un axe d'ordre 3 de la maille cristalline cubique à corps centré, ce mouvement étant corrélé avec celui des molécules voisines.

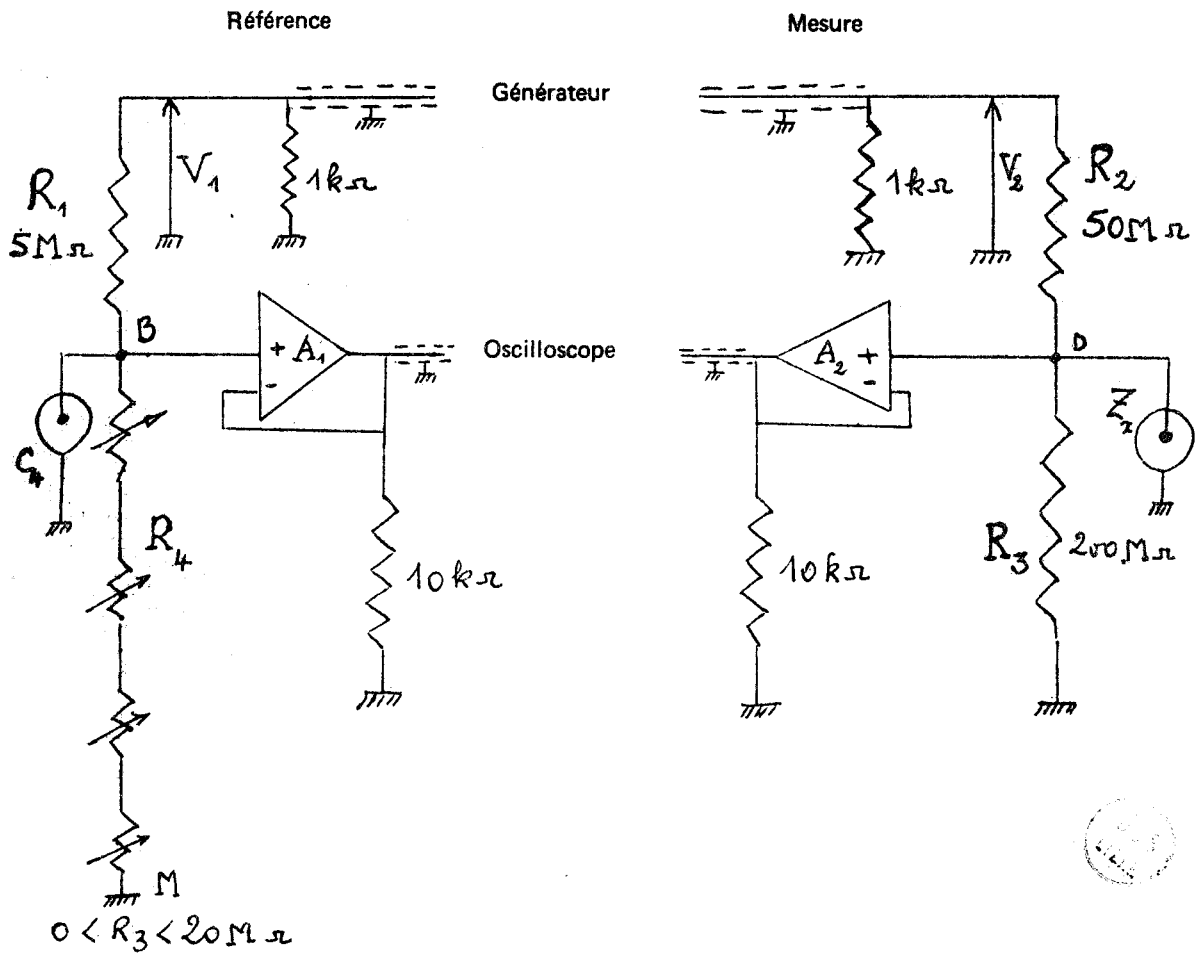
La valeur de la constante ϵ_∞ pour les différents domaines étudiés reste cependant à préciser et l'étude en I.R. lointain des domaines suivants permettra peut-être de mieux cerner les divers mouvements de rotation mis en oeuvre et leur corrélation. Ce dernier problème n'a pas encore été abordé et reste entier.

-:-:-:-:-

ANNEXE I

Appareils de mesure de ϵ^* de 0 à 26 GHz

1 - PONT COMPAREUR I.R₁ (1-500 Hz) (22)



L'équilibre du pont $V_B - V_M = V_D - V_M$ conduit à :

$$R_1 G_4 + j\omega R_1 C_4 = R_2 (G_3 + G_2) + j\omega R_2 (C_3 + C_x) \text{ d'où}$$

$$G_x = G_4 \cdot \frac{R_1}{R_2} - G_3 \quad C_x = C_4 \cdot \frac{R_1}{R_2} - C_3$$

.../...



Echantillon no	$C_a =$ $C_o =$
PONT I.R. 1	
	Date Température

	f	C ₄₁	C ₄₀	C _o + ε' C _a	ε' C _a	ε'	R ₄₁	G ₄₁	R ₄₀	G ₄₀	ΔG	ε'' C _a	ε''
1 Hz													
2													
5													
10													
20													
40													
70													
120													
200													

Indice 1 : grandeurs avec diélectrique $C_o + \epsilon' C_a = \frac{C_{41} - C_{40}}{10}$ $\Delta G = G_{41} - G_{40}$

Indice 0 : grandeurs à vide $\epsilon'' C_a = \frac{\Delta G}{10 \cdot \omega}$

Si l'on utilise les indices 1 et 0 respectivement pour les mesures avec et sans la cellule contenant le diélectrique, il vient :

$$G_{x1} = G_{41} \frac{R_1}{R_2} - G_3$$

$$C_{x1} = G_{41} \frac{R_1}{R_2} - C_3$$

$$G_{x0} = G_{40} \frac{R_1}{R_2} - G_3$$

$$C_{x0} = C_{40} \frac{R_1}{R_2} - C_3$$

d'où pour la cellule seule

$$G_x = (G_{41} - G_{40}) \frac{R_1}{R_2} = \omega \epsilon'' Ca \quad \text{et}$$

$$C_x = (C_{41} - C_{40}) \frac{R_1}{R_2} = Co + \epsilon' Ca$$

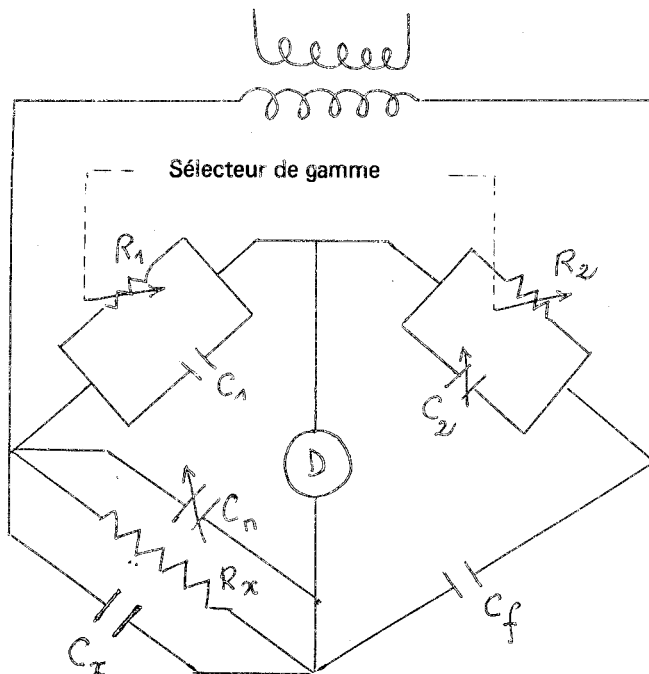
et pour $R_1/R_2 = 1/10$

$$\epsilon' = \frac{C_{41} - C_{40} - Co}{10} \cdot \frac{1}{Ca}$$

$$\epsilon'' = \frac{G_{41} - G_{40}}{10} \cdot \frac{1}{\omega Ca}$$

Une feuille d'analyse est donnée en exemple.

2 - PONT 716_C G.R. utilisé en admittancemètre (22)



Cf : Condensateur étalon supposé sans pertes

Cn : Condensateur standard interne

La théorie générale du pont 716 est donnée par le constructeur pour la mesure des composantes série de l'admittance inconnue. Elle est reprise ici pour les composantes parallèles.

Soient Y_1, Y_2, Y_f et Y_x les admittances des différentes branches.

L'équilibre s'écrit $Y_1 Y_f = Y_2 Y_x$ soit si l'on pose :

$$Q_1 = \frac{C_1 \cdot \omega}{G_1} \quad (= C^{ste} \text{ à } \omega = C^{ste}) \quad \text{et} \quad Q_2 = \frac{C_2 \cdot \omega}{G_2} \quad (\text{variable par } C_2)$$

avec

$$G_1 = \frac{1}{R_1} \quad G_2 = \frac{1}{R_2}$$

$$-\omega G_1 Q_1 C_f + j \omega G_1 C_f = G_2 G_x - G_2 Q_2 (C_n + C_x) \omega + j [\omega G_2 (C_n + C_x) + G_x G_2 Q_2]$$

avec

$$G_x = \frac{1}{R_x}$$

Le constructeur donne $G_1/G_2 = 1$ et on en tire :

$$G_x = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2^2 + 1} \cdot \omega \cdot C_f \quad \text{et} \quad C_n + C_x = \frac{1 + Q_1 Q_2}{Q_2^2 + 1} \cdot C_f$$

Par ailleurs, on pose :

$$D_x = Q_2 - Q_1 = (C_2 R_2 - C_1 R_1) 2 \pi f = d_o \frac{f}{f_o}$$

Les mesures avec et sans cellule donnent respectivement les indications C_{n1} et C_{n0} d'une part et d_1 et d_0 d'autre part, telles que :

$$(d_1 - d_0) \frac{f}{f_o} = \Delta D \frac{f}{f_o} \approx Q_{21} - Q_{11} = Q_{21} - Q_1$$

où f et f_o sont respectivement la fréquence de mesure et la fréquence affichée sur le sélecteur de gamme.

Le constructeur donne $Q_1 = D_o \cdot \frac{f}{f_o}$ avec $D_o = 0,034$ d'où $Q_{21} = (\Delta D + D_o) \cdot \frac{f}{f_o}$

Or, pour la cellule seule, il vient :

$$C_x \approx (C_{n_o} - C_{n_1}) - C_f \left(1 - \frac{1 + Q_1 Q_{21}}{1 + Q_{21}^2} \right)$$

$$G_x \approx \frac{Q_{21} - Q_1}{Q_{21}^2 + 1} \cdot \omega \cdot C_f$$

.../...



Echantillon No	$C_a =$ $C_o =$ $C_f =$	Date Température
----------------	-------------------------------	---------------------

PONT 716 - C

f	C_{n0}	C_{n1}	$C_f(1-\alpha)$	C_o	$C_o + \epsilon' C_a$	$\epsilon' C_a$	ϵ'	d_o	d_1	$\Delta D_{10} \cdot 2$	$\frac{f}{f_o}$	$\frac{\Delta D}{f_o} \cdot 10^{-2}$	β	$\Delta D_c \cdot 10^{-2}$	$\epsilon'' C_a$	ϵ''
40 Hz																
70																
120																
200																
500																
1 kHz																
2																
5																
10																
20																
50																
100																
200																

Indice 1 : grandeurs avec diélectrique
Indice 0 : grandeurs à vide
 α et β : voir courbes

$$C_c = C_{n1} + C_f(1-\alpha)$$

$$\Delta D_c = \beta \Delta D \cdot f/f_o$$

$$C_o + \epsilon' C_a = C_{n0} - C_c$$

$$\epsilon'' C_a = \Delta D_c \cdot C_f$$

$$C_o + \epsilon' C_a = C_{n0} - C_{n1} - C_f(1-\alpha)$$

On pose :

$$\alpha = \frac{1 + Q_1 Q_{21}}{1 + Q_{21}^2} = \frac{1 + D_o (\Delta D + D_o) \left(\frac{f}{f_o}\right)^2}{1 + (\Delta D + D_o)^2 \left(\frac{f}{f_o}\right)^2} = F_1 \left(\Delta D \frac{f}{f_o}\right) \quad \left(\text{à } \frac{f}{f_o} = C^{ste}\right)$$

$$\beta = \frac{1}{1 + Q_{21}^2} = \frac{1}{1 + (\Delta D + D_o)^2 \left(\frac{f}{f_o}\right)^2} = F_2 \left(\Delta D \frac{f}{f_o}\right) \quad \left(\text{à } \frac{f}{f_o} = C^{ste}\right)$$

Finalement :

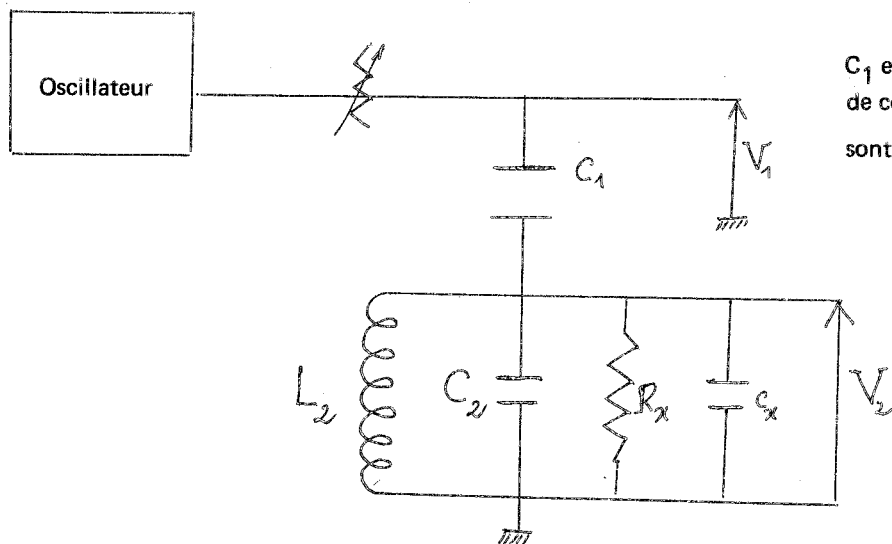
$$C_o + \epsilon' C_a = (C_{n_o} - C_{n_1}) - C_f (1 - \alpha) \quad \text{et} \quad \omega \epsilon'' C_a = \Delta D \cdot \frac{f}{f_o} \cdot \omega \cdot C_f \cdot \beta$$

D'où :

$$\epsilon' = \frac{(C_{n_o} - C_{n_1}) - [C_o + C_f(1 - \alpha)]}{C_a}$$

$$\epsilon'' = \frac{\Delta D f \cdot C_f \beta}{f_o \cdot C_a}$$

3 - RESONATEUR (100 kHz - 100 MHz) (23)



C_1 et C_2 sont fixés. Les bobines de coefficient de self induction L_2 sont interchangeables.

Les d.d.p V_1 et V_2 sont reliées par l'équation : $V_2 = V_1 \frac{j \omega C_1}{G_x + j \left[\omega(C_1 + C_2 + C_x) - \frac{1}{L_2 \omega} \right]}$

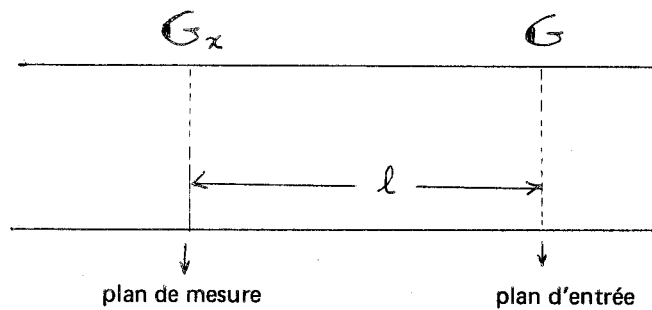
A la fréquence de résonance $f = \frac{\omega}{2\pi}$ correspondant à une bobine donnée

$$\frac{G_{x1}}{\omega} = \frac{V_{11}}{V_{21}} \cdot C_1$$

Pour la même fréquence, $\frac{G_{x_0}}{\omega}$ est donné par interpolation, à partir de la courbe 1 : $\frac{G_{x_0}}{\omega} = F_1(f)$

obtenue simultanément avec la courbe 2 : $C = F_2(f)$ par substitution à la cellule de mesure, pour chaque valeur de L_2 , d'une série de capacités étalon supposées sans pertes.

Il faut noter que la détermination de G_x a lieu dans un plan de mesure distant de l du plan d'entrée de la cellule



La théorie des lignes conduit à :

$$G = \frac{G_x(1 + NA)}{(1 + B_x A)^2 + (AG_x)^2}$$

où l'admittance de la cellule vue du plan de mesure s'écrit :

$$Y = G_x + jB_x \quad \text{avec} \quad B_x = \omega C_x \quad \text{et} \quad N = Y_c \operatorname{tg} \beta l \quad A = Z_c \operatorname{tg} \beta l$$

où $Z_c = \frac{1}{Y_c}$ (impédance caractéristique) et $\beta = \frac{2\pi}{\lambda}$

$$\text{Si } (AG_x)^2 \ll (1 + B_x A)^2 \text{ il vient : } k = \frac{G}{G_x} = \frac{1 + NA}{(1 + B_x A)^2} \text{ et connaissant } Z_c = 50 \Omega \text{ et } l = 25,5 \text{ cm}$$

on peut, pour chaque bobine, tracer la courbe 3 : $k = F_3(f)$ à partir de la courbe 2.

Pour $f < 20 \text{ MHz}$ $k \approx 1$

En définitive :

$$\epsilon' = \frac{F_2(f) - C_0}{C_a}$$

$$\epsilon'' = \left[\frac{G_{x1}}{\omega} - F_1(f) \right] \frac{F_3(f)}{C_a}$$



Echantillon No

C_a

C_o =

Date
Température

ϵ^* Mètre

C₁ = PF

f MHz	F _{2(f)} (1)	ϵ'	V ₁₁	V ₂₁	$\frac{V_{11} C_1}{V_{21}} = \frac{G_{X1}}{\omega}$	$\frac{G_{Xo}}{\omega} = F_{1(f)}$ (2)	$\frac{G'}{\omega} = \frac{G_{X1} - G_{Xo}}{\omega}$	k = F _{3(f)} (3)	$\frac{G'}{\omega}$, k = $\epsilon'' C_a$	ϵ''

Indice 1 : grandeurs avec diélectrique
Indice 0 : grandeurs à vide

4 - LIGNE COAXIALE DE MESURE (100 MHz - 1 GHz) (24)

La cellule contenant le diélectrique est placée à l'extrémité d'une ligne coaxiale.

On considère que l'impédance totale $Z_t = \coth(u_t + jv_t)$ de la cellule est localisée.

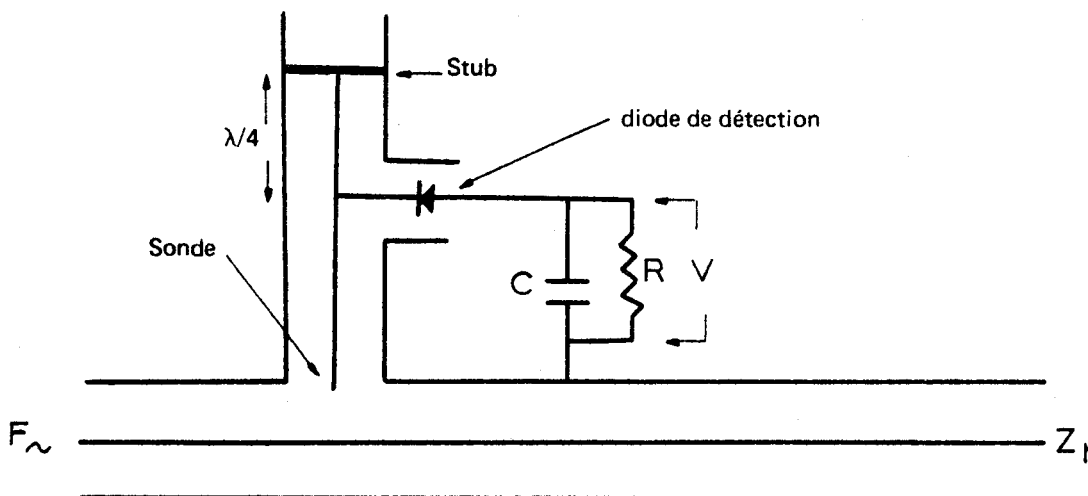
Soit par ailleurs l'admittance : $Y = \epsilon''Ca \omega + j(\epsilon'Ca + Co)\omega$

On peut poser, en faisant intervenir l'admittance caractéristique Y_c (ici $0,02 \Omega^{-1}$)

$$y = \frac{Y}{Y_c} = g + jb = \omega th(u + jv) = \frac{\text{Sh } 2u}{\text{Ch } 2u - \cos 2v} - j \frac{\sin 2v}{\text{Ch } 2u - \cos 2v}$$

La connaissance de u et v (à partir de valeurs de Z_t) conduira à ϵ' et ϵ'' .

On va s'intéresser au carré $|V|^2$ de la tension, détecté à la distance l de Z_t par un système sonde-Stub - diode - RC - Voltmètre électronique. (La diode est pour ce faire utilisée dans la partie quadratique de sa courbe de réponse d'où l'utilisation éventuelle d'un atténuateur).



Soit $\gamma = \alpha + j\beta$ la constante de propagation de la ligne, avec $\beta = \frac{2\pi F}{C}$ la théorie des lignes montre que :

$$|V|^2 = k \left[\text{sh}^2(u_t + \alpha l) + \sin^2(v_t + \beta l) \right] |V|_m^2$$

Les longueurs l_m telles que $|V|^2$ soit minimum ($|V|_m^2$) sont telles que $v_t + \beta l_m = k\pi$

La valeur $2|V|_m^2$ sera atteinte en déplaçant la sonde de $\pm \Delta l_m$ à partir de sa position pour un minimum de $|V|^2$.

On procède à deux mesures successives et on mène les calculs pour $\beta \gg \alpha \simeq 0$ et $u_t = u + u_0$
 $v_t = v + v_0$

a) Cellule ouverte sans diélectrique ($u = 0$ $v = \frac{\pi}{2}$)

$$2|V|_{m(o)}^2 = 2|V|_o^2 = k \left\{ \text{Sh}^2 u_0 + \sin^2 \left[\frac{\pi}{2} + v_0 + \beta(l_0 + \Delta l_0) \right] \right\} = 2k \text{Sh}^2 u_0$$

Mode T.E.M. Coaxial

Feuille de calcul — Mesure de ϵ^* —

Echantillon No

Ligne :

DATE :

TEMPERATURE :

$f =$ $\lambda =$
 $2 \Delta l_m =$

$\beta = \frac{2\pi F}{c} =$

$2 \Delta l_o =$
 $2 \Delta l = 2 \Delta l_m - 2 \Delta l_o =$
 $\Delta l =$

$\beta \Delta l =$

$\sin \beta \Delta l = \text{sh } u =$
 (si $\beta \Delta l \leq 0,25$; $u \neq \beta \Delta l$)

$l_m =$
 $l_o =$
 $(l_o - l_m) =$

$\beta(l_o - l_m) =$
 $2\beta(l_o - l_m) = 2v - \pi =$
 $\sin 2v =$
 $\cos 2v =$

$u =$
 $2u =$
 $\text{sh } 2u =$
 $\text{ch } 2u =$
 $\text{ch } 2u - \cos 2v =$

$b = \frac{\sin 2v}{\text{ch } 2u - \cos 2v} =$

$g = \frac{\text{sh } 2u}{\text{ch } 2u - \cos 2v} =$

$b Y_c = (\epsilon' C_a + C_p) \omega = (\epsilon' C_a + C_p) 2\pi F$

$g Y_c = \epsilon'' C_a \cdot \omega = \epsilon'' C_a \cdot 2\pi F$

$\epsilon' C_a + C_p = \frac{b}{100 \pi F} =$

$\epsilon'' C_a = \frac{g}{100 \pi F} =$

$\epsilon' =$

$\epsilon'' =$

avec $\left(\frac{\pi}{2} + v_0 + \beta l_0\right) = k\pi$ (1) d'où $\sin \beta \Delta l_0 = \text{Sh } u_0$ (2)

b) Cellule avec diélectrique

$$2|V|_m^2 = k \left\{ \text{Sh}^2(u + u_0) + \sin^2 \left[v + v_0 + \beta(l_m + \Delta l_m) \right] \right\} = 2k \text{Sh}^2(u + u_0)$$

avec $(v + v_0 + \beta l_m) = k\pi$ (1') d'où $\sin \beta \Delta l_m = \text{Sh}(u + u_0)$ (2')

(1) et (1') entraînent : $2v = 2\beta(l_0 - l_m) + \pi$ d'où v

(2) et (2') permettent l'accès à $u + u_0$ et u_0 d'où u , mais on voit que pour Δl_0 petit devant

$\frac{\Delta l_m}{2}$ et u_0 petit devant $\frac{u}{2}$

$\sin \beta(\Delta l_m - \Delta l_0) = \sin \beta \Delta l = \text{Sh } u$ et même si $\beta \Delta l$ petit : $u \simeq \beta \Delta l$

5 - GUIDES D'ONDES (8.26 GHz) (25)

α) Rappel théorique sur la mesure de ϵ^* dans un guide d'onde

Les équations de Maxwell appliquées en régime harmonique à la propagation d'une onde transverse dans un guide rempli de diélectrique conduisent à :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{j\omega t} e^{-\gamma_g z} \quad (1)$$

où γ_g est la constante de propagation suivant oz.

De plus :

$$\gamma_g^2 + \omega^2 \epsilon^* \mu^* = \left(\frac{2\pi}{c}\right)^2 \quad (2)$$

où $\omega = \frac{2\pi}{\lambda}$, $\epsilon = \beta \cdot \epsilon$ avec λ longueur d'onde dans l'espace libre. ϵ^* , μ^* , et λ_c sont respectivement la permittivité complexe, la perméabilité complexe et la longueur d'onde de coupure dans le guide pour le mode de propagation envisagé, ici TE_{01}

$$[a \leq \lambda \leq \lambda_c = 2a (= 45,75 \text{ mm en bande X})]$$

telle que $\frac{1}{\lambda^2} + \frac{1}{\lambda_g^2} + \frac{1}{\lambda_c^2}$ avec λ_g longueur d'onde dans le guide vide.

Si on pose : $d = \left(\frac{\lambda}{\lambda_c}\right)^2$ alors $\lambda_g = \frac{\lambda}{\sqrt{1-d}}$

De (2) on tire : $\left(\frac{2\pi}{\lambda_c}\right)^2 = \gamma_g^2 + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_r^* \mu_r^* = \gamma_g^2 + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \epsilon_r^* \mu_r^* = \gamma_g^2 + \beta^2 \epsilon_r^* \mu_r^*$

$$= \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda_c}\right)^2 = \beta^2 \cdot d \quad \text{ce qui entraîne}$$

.../...

$$\gamma_g'^2 = -\beta^2 (\epsilon_r^* \mu_r^* - d) \quad \text{d'où} \quad \gamma_g' = j\beta \sqrt{\epsilon_r^* \mu_r^* - d}$$

Par ailleurs :

$$\gamma_g' = \alpha_g' + j\beta_g' \quad \text{avec} \quad \beta_g' = \frac{2\pi}{\lambda_g'} \quad \text{où } \lambda_g' \text{ est la longueur d'onde dans le diélectrique}$$

dans le guide

$$\text{Par suite : } \frac{\gamma_g'}{\beta_g} = \frac{\alpha_g'}{\beta_g} + j \frac{\beta_g'}{\beta_g} = j \frac{\beta}{\beta_g} \sqrt{\epsilon_r^* \mu_r^* - d} \quad \text{avec} \quad \beta_g = \frac{2\pi}{\lambda_g}$$

$$\text{On pose : } A = \frac{\alpha_g'}{\beta_g} \quad B = \frac{\beta_g'}{\beta_g} \quad \text{et alors} \quad A + jB = j \frac{\sqrt{\epsilon_r^* \mu_r^* - d}}{1 - d} \quad (3)$$

$$\text{Pour un matériau non magnétique } \mu_r^* = 1 \quad \text{et il vient : } \epsilon_r' = (B^2 - A^2) (1 - d) + d \quad (4')$$

$$\epsilon_r'' = 2AB (1 - d) \quad (4'')$$

La détermination de ϵ_r' et ϵ_r'' passe donc par la connaissance de A et B

β) Méthode de mesure

Pour une cellule court-circuitée remplie de diélectrique on montre que le module $R = |\rho|$ du coefficient de réflexion détecté au réflectomètre est minimum pour :

$$\lambda_g' \approx \frac{4h}{2p+1} \quad (5)_{min}$$

où h est la hauteur de la cellule et p un entier positif.

$$\text{Pour les fréquences assurant ce minimum on a donc : } B = \frac{\lambda_g'}{\lambda_c^2} = (\lambda_c^2 - \lambda_g'^2)^{-1/2} \cdot \frac{2p+1}{4h}$$

Compte tenu du court circuit terminal l'admittance réduite d'entrée y_e' s'écrit :

$$y_e' = \frac{Y_c}{Y_c} \coth \gamma_g' h = Y_c \coth \gamma_g' h = (B - jA) \coth \gamma_g' h$$

On montre que y_e' est réelle pour $\lambda_g' \approx \frac{4h}{2p+1}$ également.

$$\text{Dans ce cas : } y_e' = g \approx B \operatorname{th} \alpha_g' h = B \operatorname{th} (2p+1) \frac{\lambda_g'}{2\pi} \alpha_g' \cdot \frac{\pi}{2}$$

$$\text{soit : } g \approx B \operatorname{th} (2p+1) \frac{\pi}{2} \cdot \frac{A}{B}$$

Par ailleurs : $\rho = \frac{1-g}{1+g} = \pm R = \pm \left[\frac{S-1}{S+1} \right]$, où S est le T O S, suivant que, sur l'abaque de Smith, on sera à gauche ou à droite de la charge adaptée ($\rho = 0$).

Deux cas sont donc possibles : $g = \frac{1}{S}$ et $g = S$ où S sera obtenu à partir de l'atténuation

dans le diélectrique

Pour la cellule pleine court-circuitée on détecte au réflectomètre un signal Σ correspondant à une atténuation Δ_1 . Pour un court circuit le même signal Σ sera obtenu pour une atténuation Δ_2

$$\text{et } \Delta = \Delta_2 - \Delta_1 = 20 \log_{10} R = 20 \log_{10} \left[\frac{S-1}{S+1} \right]$$

Une table ou une courbe donne alors $S = f(\Delta)$

L'indétermination concernant la phase de ρ pourra être levée si :

- soit l'on observe au moins deux minima pour ρ
- soit on a une idée de la loi $\text{Log } e'' = f(\text{Log } \omega)$.

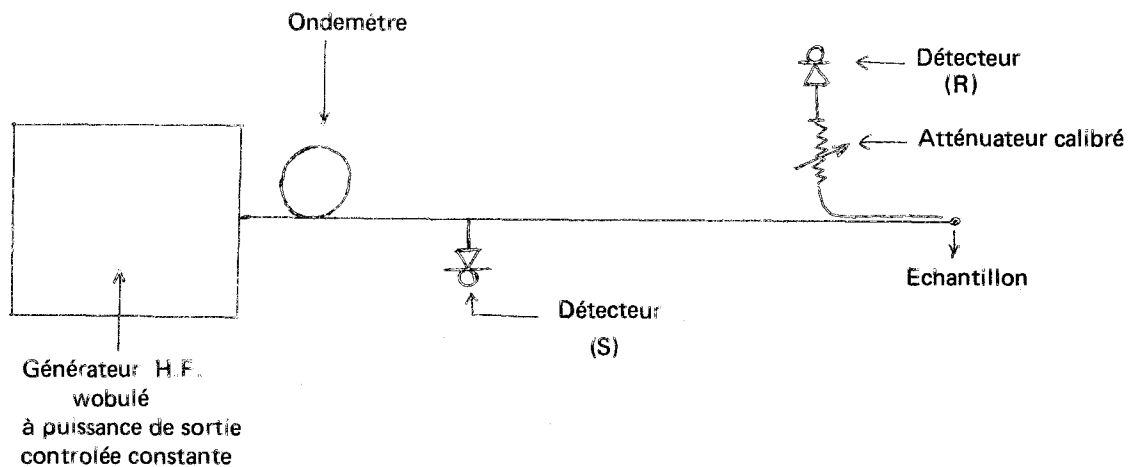
Il faut noter que la valeur de $n = 2\rho + 1$ est choisie également à partir des mesures à fréquences plus basses.

Du point de vue pratique on procède en deux temps.

1) La wobulation permet la visualisation, pour une bande de fréquence donnée (8-12 ; 12-18 ; 18-26 GHz)

- de R et de S donc le repérage, par marqueurs, des fréquences donnant un minimum pour R.
- des anomalies éventuelles.

2) L'arrêt de la wobulation conduit au repérage précis des fréquences correspondant aux minima de R et à la mesure de l'atténuation introduite par le diélectrique.



MESURE DE ϵ^* CELLULE CC MODE TE

Echantillon No

Date :

Température :

Cellule h : mm

Déterminer la fréquence f pour laquelle la cellule de profondeur h donne un coefficient de réflexion minimum.

f =

atténuation CC
Produit : $\Delta_{dB} = \rightarrow S =$ $\lambda_g =$ $1 - d =$

$$B = \frac{\lambda_g}{\lambda'_g} = \quad B^2 =$$

Gauche

$$g = \frac{1}{S}$$

n =

 $\lambda'_g =$ $\epsilon'' =$

$$\frac{g}{B} = \text{th } n \frac{\pi}{2} \frac{A}{B} =$$

$$n \frac{\pi}{2} \frac{A}{B} =$$

$$\frac{A}{B} =$$

$$\epsilon''_f = 2 \frac{A}{B} B^2 =$$

$$\epsilon'' = \epsilon''_f (1 - d) =$$

Droite

$$g = S$$

n

 $\lambda'_g =$ $\epsilon'' =$

$$\frac{g}{B} = \text{th } n \frac{\pi}{2} \frac{A}{B} =$$

$$n \frac{\pi}{2} \frac{A}{B} =$$

$$\frac{A}{B} =$$

$$\epsilon''_f = 2 \frac{A}{B} B^2 =$$

$$\epsilon'' = \epsilon''_f (1 - d) =$$

ANNEXE II

Quelques aspects de la théorie des diélectriques

1 - EQUATIONS DE DEBYE

Du point de vue macroscopique l'induction D dans un diélectrique s'écrit en fonction du champ appliqué E :

$$D = \epsilon^* E = \epsilon_0 \epsilon_r^* E$$

Si E est sinusoïdal [$E(t) = E e^{j\omega t}$] D et E ne sont généralement pas en phase et on peut écrire de façon formelle (26)

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_\infty + \int_0^\infty \alpha(t) e^{-j\omega t} dt$$

où $\alpha(t)$, facteur de décroissance exprime le retard de la polarisation par rapport au champ appliqué et ϵ_∞ est une constante réelle telle que $\epsilon_\infty = \epsilon_r^*(\infty)$.

Debye a proposé pour $\alpha(t)$ la forme

$$\alpha(t) = \alpha(0) e^{-\frac{t}{T_D}}$$

où T_D , fonction de la température mais non du temps, est un temps de relaxation caractéristique du diélectrique.

Une telle hypothèse conduit à :

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_\infty + \int_0^\infty \alpha(0) e^{-\frac{(j\omega+1)t}{T_D}} dt = \epsilon_\infty + \frac{\alpha(0)}{\frac{1+j\omega}{T_D}}$$

Pour un champ statique $\omega = 0$ et :

$$\epsilon_r^*(0) = \epsilon_s = \epsilon_\infty + T_D \cdot \alpha(0)$$

Par suite :

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1+j\omega T_D} = \left[\epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1+\omega^2 T_D^2} \right] - j \left[\frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega T_D}{1+\omega^2 T_D^2} \right]$$

d'où (27) :

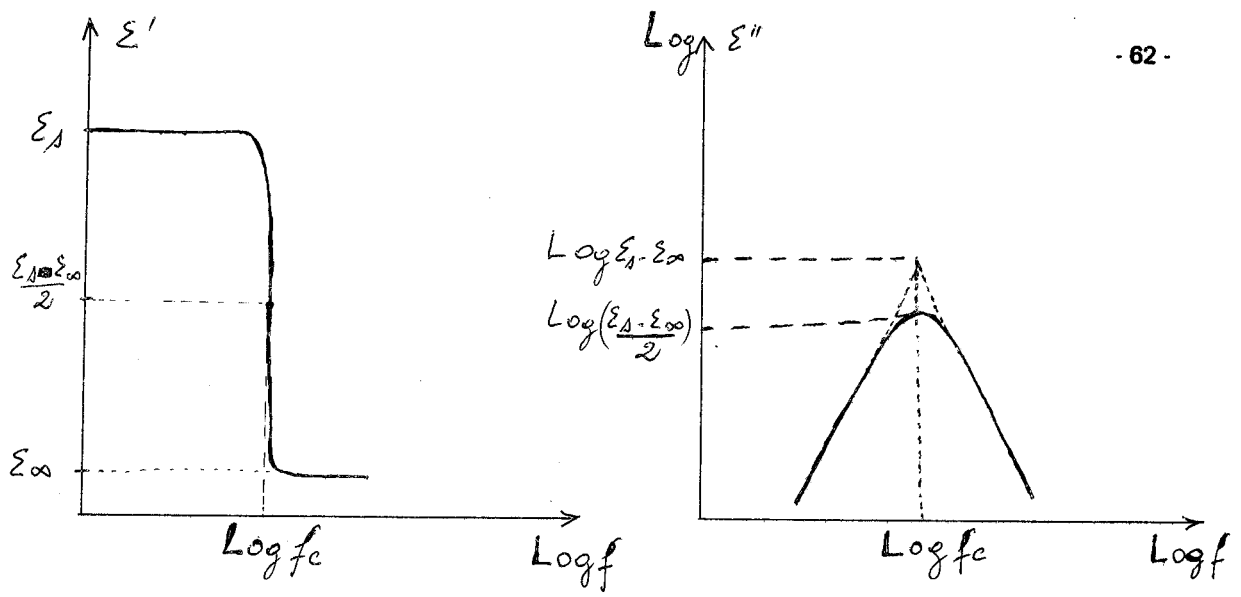
$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1+\omega^2 T_D^2} \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega T_D}{1+\omega^2 T_D^2} \quad (2)$$

La fréquence f , lors des mesures, varie sur une très large gamme et ϵ'' pourra prendre des valeurs très différentes ; la représentation des variations de ϵ' et ϵ'' en fonction de f se fera donc par des courbes du type

$$\epsilon' = \varphi_1 (\text{Log } f) \quad \text{et} \quad \text{Log } \epsilon'' = \varphi_2 (\text{Log } f)$$

.../...



La courbe $\text{Log } \epsilon'' = \varphi(\text{Log } f)$ présente un maximum pour la fréquence critique $f = f_c = \frac{1}{2\pi T_D}$ et c'est là un moyen d'atteindre le temps de relaxation T_D .

Par ailleurs, cette courbe est symétrique par rapport à la droite $f = f_c$

Puisque $\omega T_D = \frac{f}{f_c}$ $\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{f/f_c}{1 + (f/f_c)^2}$ et pour $\frac{f}{f_c} \ll 1$ $\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{f}{f_c}$

d'où $\text{Log } \epsilon'' = \text{Log } (\epsilon_s - \epsilon_\infty) - \text{Log } f_c \oplus \text{Log } f$

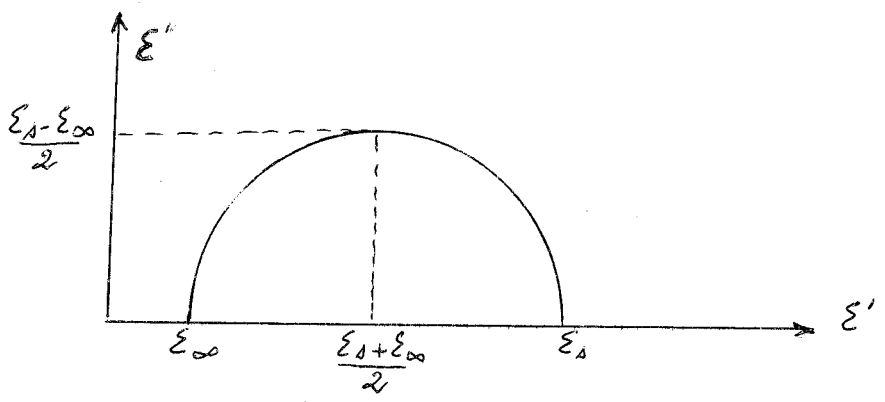
pour $\frac{f}{f_c} \gg 1$ $\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{f_c}{f}$

d'où $\text{Log } \epsilon'' = \text{Log } (\epsilon_s - \epsilon_\infty) + \text{Log } f_c \ominus \text{Log } f$

Loin de $f = f_c$ la courbe sera donc une droite de pente ± 1 . Les équations (1) et (2) conduisent à :

$$\left\{ \epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2} \right\}^2 + \epsilon''^2 = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)^2}{2}$$

C'est l'équation du cercle de Cole & Cole dans le cas d'un temps de relaxation unique.



.../...

2 - EQUATIONS DE COLE (28) (29)

Soit un échantillon diélectrique sphérique de volume V contenant N molécules chacune ayant un moment permanent $\vec{\mu}(t)$

Soit $\vec{M}(t)$ le moment diélectrique total de cette sphère.

Si le champ extérieur est alternatif sinusoïdal $\vec{E}_0(t) = E_0 e^{i\omega t} \vec{e}$ L'hamiltonien du système s'écrit :

$$H = H_0 - \vec{M}(t) \cdot \vec{E}_0(t)$$

On va s'intéresser au moment électrique observé en présence et en l'absence de \vec{E}_0 soit respectivement $\langle \vec{M}(t) \cdot \vec{e} \cdot f \rangle$ et $\langle \vec{M}(t) \cdot \vec{e} \cdot f_0 \rangle$ valeurs moyennes de $\vec{M}(t)$ prises sur l'espace des phases avec les fonctions de distribution f et f_0 telles que $f = f_0 + \Delta f$. Kubo évalue Δf par une méthode de perturbation et donne :

$$\langle \vec{M}(t) \cdot \vec{e} \cdot f \rangle = \langle \vec{M}(t) \cdot \vec{e} \cdot f_0 \rangle - \frac{N \langle \vec{\mu}(\circ) \cdot \vec{M}(\circ) \cdot f_0 \rangle}{3 kT} \int_{-\infty}^t E_0(t') \frac{d\phi(t-t')}{dt'} dt'$$

$$\text{avec } \phi(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(\circ) \cdot \vec{M}(t) \cdot f_0 \rangle}{\langle \vec{\mu}(\circ) \cdot \vec{M}(\circ) \cdot f_0 \rangle} \text{ fonction de corrélation pour une région macroscopique}$$

Si on pose $u = t-t'$ alors :

$$\langle \vec{M}(t) \cdot \vec{e} \cdot f \rangle = \langle \vec{M}(t) \cdot \vec{e} \cdot f_0 \rangle + \frac{N \langle \vec{\mu}(\circ) \cdot \vec{M}(\circ) \cdot f_0 \rangle}{3 kT} E_0 e^{i\omega t} \int_0^{+\infty} e^{-i\omega u} \left(-\frac{d\phi}{du} \right) du$$

$$\text{soit avec } \int_0^{\infty} e^{-i\omega u} \left(-\frac{d\phi}{du} \right) du = \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \left(-\frac{d\phi}{dt} \right) dt = L(-\dot{\phi}(t))$$

$$\langle \vec{M}(t) \cdot \vec{e} \cdot f \rangle = \langle \vec{M}(t) \cdot \vec{e} \cdot f_0 \rangle + \frac{N \langle \vec{\mu}(\circ) \cdot \vec{M}(\circ) \cdot f_0 \rangle}{3 kT} E_0 e^{i\omega t} \cdot L(-\dot{\phi}(t))$$

Le champ interne (champ macroscopique appliqué) s'écrit : $E(t) = E e^{i\omega t} = \frac{3}{\epsilon_r^* + 2} E_0 e^{i\omega t}$

et $\vec{D} = \epsilon^* \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ entraîne :

$$\langle \vec{M}(t) \cdot \vec{e} \cdot f \rangle = V \cdot \vec{P}(t) \cdot \vec{e} = (\epsilon^* - \epsilon_0) E \cdot V = \frac{3(\epsilon^* - \epsilon_0)}{\epsilon_r^* + 2} V \cdot E_0 e^{i\omega t}$$

$$\text{soit } \frac{3(\epsilon^* - \epsilon_0)}{\epsilon_r^* + 2} V \cdot E_0 e^{i\omega t} = \langle \vec{M}(t) \cdot \vec{e} \cdot f_0 \rangle + \frac{N \langle \vec{\mu}(\circ) \cdot \vec{M}(\circ) \cdot f_0 \rangle}{3 kT} E_0 e^{i\omega t} L(-\dot{\phi}(t))$$

$$\text{or } \lim_{\omega \rightarrow \infty} \int_0^{\infty} e^{-i\omega u} \frac{d\phi}{du} du = 0 \quad \text{d'où } \frac{3\epsilon_0(\epsilon_{\infty} - 1)}{3\infty + 2} \cdot V \cdot E_0 e^{i\omega t} = \langle \vec{M}(t) \cdot \vec{e} \cdot f_0 \rangle \text{ soit :}$$

$$\frac{3\epsilon_r (\epsilon_r^* - 1) V}{\epsilon_r^* + 2} = \frac{3\epsilon_s (\epsilon_\infty - 1) V}{\epsilon_\infty + 2} + \frac{N \langle \vec{\mu}(\circ) \cdot \vec{M}(\circ) f_o \rangle}{3 kT} L(-\dot{\phi}(t))$$

et

$$\frac{3(\epsilon_r^* - \epsilon_\infty)}{(\epsilon_r^* + 2)(\epsilon_\infty + 2)} = \frac{N}{V} \frac{\langle \vec{\mu}(\circ) \cdot \vec{M}(\circ) f_o \rangle}{3 kT \times 3 \epsilon_o} L(-\dot{\phi})$$

On sait par la théorie des fonctions de corrélation que $\phi(\circ) = 1$ et $\phi(\infty) = 0$; pour $\omega = 0$ il vient donc :

$$\frac{3(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{(\epsilon_s + 2)(\epsilon_\infty + 2)} = \frac{N \langle \vec{\mu}(\circ) \cdot \vec{M}(\circ) f_o \rangle}{9 kT V \epsilon_o}$$

Il vient donc

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \left(\frac{\epsilon_s + 2}{3} \right) \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right) \frac{N \langle \vec{\mu}(\circ) \cdot \vec{M}(\circ) f_o \rangle}{3 kT V \epsilon_o}$$

et

$$\frac{\epsilon_r^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_r^* + 2} = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_s + 2} L(-\dot{\phi})$$

soit en définitive

$$\frac{\epsilon_r^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \left\{ 1 + \left(\frac{\epsilon_s + 2}{\epsilon_\infty + 2} \right) \left[(L(-\dot{\phi}))^{-1} - 1 \right] \right\}^{-1}$$

De façon générale on peut poser : $L(-\dot{\phi}) = \sum_{j=1}^N \frac{A_j}{1 + i\omega\tau_{\phi_j}}$

où τ_{ϕ_j} est un temps de relaxation macroscopique

Pour un seul temps de relaxation : $\Phi(t) = e^{-t/\tau_\phi}$ et :

$$\frac{\epsilon_r^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} \left[1 + i\omega \left(\frac{\epsilon_s + 2}{\epsilon_\infty + 2} \right) \tau_\phi \right]^{-1} \text{ que l'on peut comparer à : } \frac{\epsilon_r^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} \left[1 + i\omega\tau_\phi \right]^{-1}$$

d'où :

$$\tau_\phi = \left(\frac{\epsilon_s + 2}{\epsilon_\infty + 2} \right) \tau_\phi$$

On peut maintenant diviser $\vec{M}(t)$ en trois parties : $\vec{M}(t) = \vec{m}(t) + \vec{M}'(t) + \vec{\Delta}(t)$

où $\vec{m}(t)$ est le moment dipolaire d'une région sphérique microscopique entourant la molécule de moment permanent $\vec{\mu}(t)$. $\vec{M}'(t)$ et $\vec{\Delta}(t)$ sont respectivement les parties de $\vec{M}(t) - \vec{m}(t)$ qui sont corrélées et non corrélées avec $\vec{\mu}(t)$.

.../...

Il en résulte :

$$\langle \vec{\mu}(\circ), \vec{M}(t) f_o \rangle = \langle \vec{\mu}(\circ), \vec{m}(t) f_o \rangle + \vec{\mu}(\circ) \cdot \vec{M}'(t) f_o \rangle$$

Kirkwood (30) a montré que

$$\vec{M}'(t) = A \int_{-\infty}^t \vec{m}(t') \frac{d\phi(t-t')}{dt} dt \quad \text{avec} \quad A = \frac{2(\epsilon_s - 1)^2}{(2\epsilon_s + 1)(\epsilon_s + 2)}$$

$$\text{d'où : } \vec{M}(t) = \vec{m}(t) + \vec{M}'(\circ) \phi(t) + A \int_0^t \vec{m}(t') \frac{d\phi(t-t')}{dt} dt + \vec{\Delta}(t)$$

$$\text{et } \langle \vec{\mu}(\circ), \vec{M}(t) f_o \rangle = \langle \vec{\mu}(\circ), \vec{m}(t) f_o \rangle + \langle \vec{\mu}(\circ), \vec{M}'(\circ) f_o \rangle \phi(t) + A \int_0^t \langle \vec{\mu}(\circ), \vec{m}(t') f_o \rangle \frac{d\phi(t-t')}{dt} dt'$$

$$\text{mais } \langle \vec{\mu}(\circ), \vec{M}'(\circ) f_o \rangle = -A \langle \vec{\mu}(\circ), \vec{m}(\circ) f_o \rangle$$

$$\langle \vec{\mu}(\circ), \vec{M}(\circ) f_o \rangle = \langle \vec{\mu}(\circ), \vec{m}(\circ) f_o \rangle - A \langle \vec{\mu}(\circ), \vec{m}(\circ) f_o \rangle = (1-A) \langle \vec{\mu}(\circ), \vec{m}(\circ) f_o \rangle$$

d'où

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \left(\frac{\epsilon_s + 2}{3} \right) \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right) (1-A) \frac{N \langle \vec{\mu}(\circ), \vec{m}(\circ) f_o \rangle}{3 k T V \epsilon_o}$$

$$\text{et } \boxed{\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_s(\epsilon_\infty + 2)}{2\epsilon_s + 1} \cdot \frac{N \langle \vec{\mu}(\circ), \vec{m}(\circ) f_o \rangle}{3 k T V \epsilon_o}}$$

$$\text{Par ailleurs } \phi(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(\circ), \vec{M}(t) f_o \rangle}{\langle \vec{\mu}(\circ), \vec{M}(\circ) f_o \rangle} = \frac{1}{1-A} \frac{\langle \vec{\mu}(\circ), \vec{m}(t) f_o \rangle}{\langle \vec{\mu}(\circ), \vec{m}(\circ) f_o \rangle} - \frac{A}{1-A} \phi(t)$$

$$+ \frac{A}{1-A} \int_0^t \frac{\langle \vec{\mu}(\circ), \vec{m}(t') f_o \rangle}{\langle \vec{\mu}(\circ), \vec{m}(\circ) f_o \rangle} \cdot \frac{d\phi(t-t')}{dt} dt'$$

$$\text{et, en posant } \varphi(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(\circ), \vec{m}(t) f_o \rangle}{\langle \vec{\mu}(\circ), \vec{m}(\circ) f_o \rangle} \quad \text{fonction de corrélation microscopique :}$$

$$\phi(t) = \varphi(t) + A \int_0^t \varphi(t') \frac{d\phi(t-t')}{dt} dt'$$

La dérivation de cette équation intégrale conduit à : $L(\dot{\phi}) = L(\dot{\varphi}) [(1-A) + A L(\dot{\varphi})]^{-1}$

$$\text{et par suite : } \frac{\epsilon_r^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \left\{ 1 + (1-A) \left(\frac{\epsilon_s + 2}{\epsilon_\infty + 2} \right) \left[(L(-\dot{\varphi}))^{-1} - 1 \right] \right\}^{-1}$$

$$\text{soit : } \boxed{\frac{\epsilon_r^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \left\{ 1 + \frac{9 \epsilon_s}{(2\epsilon_s + 1)(\epsilon_\infty + 2)} \left[(L(-\dot{\varphi}))^{-1} - 1 \right] \right\}^{-1}}$$

.../...

On peut écrire de façon générale $L(-\dot{\varphi}) = \sum_{j=1}^N \frac{a_j}{1+i\omega\tau_{\varphi_j}}$ où τ_{φ_j} est un temps de relaxation microscopique.

Pour un seul temps de relaxation on a alors :

$$\frac{\epsilon_r^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \left[1 + i\omega \left[\frac{9\epsilon_s}{(2\epsilon_s+1)(\epsilon_\infty+2)} \right] \tau_\varphi \right]^{-1}$$

d'où
$$T_D = \frac{9\epsilon_s}{(2\epsilon_s+1)(\epsilon_\infty+2)} \tau_\varphi \leq \frac{3}{2} \tau_\varphi$$

Ousager (31) traite le voisinage d'un dipôle polarisable comme un milieu continu extérieur à une cavité sphérique de rayon a contenant une seule molécule d'où $\frac{N}{V} = \frac{4}{\pi} \frac{1}{a^3}$.

Dans ce cas : $\langle \vec{m}^{(o)} f_o \rangle = \langle \vec{\mu}^{(o)} f_o \rangle + \alpha \vec{R}$ où \vec{R} est le champ de réaction de la polarisation du milieu due à $\vec{\mu}^{(o)}$ et α (polarisation atomique et électronique) est telle que : $\frac{N\alpha}{3V\epsilon_o} = \frac{\epsilon_\infty-1}{\epsilon_\infty+2}$

On a : $\vec{R} = \frac{2(\epsilon_s-1)}{(2\epsilon_s+1)} \cdot \frac{1}{4\pi a^3 \epsilon_o} \langle \vec{m}^{(o)} f_o \rangle = \frac{2(\epsilon_s-1)}{(2\epsilon_s+1)} \cdot \frac{N}{3V\epsilon_o} \langle \vec{m}^{(o)} f_o \rangle = g \langle \vec{m}^{(o)} f_o \rangle$

D'où : $\langle \vec{m}^{(o)} f_o \rangle = \frac{\langle \vec{\mu}^{(o)} f_o \rangle}{1-\alpha g} = (1+B) \langle \vec{\mu}^{(o)} f_o \rangle$ avec $1+B = \frac{(2\epsilon_s+1)(\epsilon_\infty+2)}{3(2\epsilon_s+\epsilon_\infty)}$

et $\langle \vec{\mu}^{(o)} \cdot \vec{m}^{(o)} f_o \rangle = (1+B) \langle \vec{\mu}^{(o)} \cdot \vec{\mu}^{(o)} f_o \rangle$ qui entraîne :

$$(\epsilon_s - \epsilon_\infty) = \frac{\epsilon_s(\epsilon_\infty+2)}{2\epsilon_s+1} (1+B) \frac{N \langle \vec{\mu}^{(o)} \cdot \vec{\mu}^{(o)} f_o \rangle}{3kT V \epsilon_o}$$

soit
$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_s(\epsilon_\infty+2)^2}{3(2\epsilon_s+\epsilon_\infty)} \frac{N \langle \vec{\mu}^{(o)2} f_o \rangle}{3kT V \epsilon_o}$$

Par analogie avec ce qui précède on peut séparer $\vec{m}(t)$ en :

- $\vec{\mu}(t)$ moment dipolaire de la molécule à l'instant t
- $\vec{\mu}_R(t)$ moment dipolaire induit par le champ de réaction, (ce dernier champ relaxe au cours du temps avec la fonction $\varphi(t)$)

et on trouve :

$$\langle \vec{\mu}^{(o)} \cdot \vec{m}(t) f_o \rangle = \langle \vec{\mu}^{(o)} \cdot \vec{\mu}(t) f_o \rangle + B \langle \vec{\mu}^{(o)} \cdot \vec{\mu}^{(o)} f_o \rangle \Phi(t) - B \int_0^t \langle \vec{\mu}^{(o)} \cdot \vec{\mu}(t') f_o \rangle \frac{d\varphi(t-t')}{dt} dt'$$

soit en posant $\gamma(t) = \frac{\langle \vec{\mu}^{(o)} \cdot \vec{\mu}(t) f_o \rangle}{\langle \vec{\mu}^{(o)} \cdot \vec{\mu}^{(o)} f_o \rangle}$, fonction de corrélation moléculaire :

$$\varphi(t) = \gamma(t) - B \int_0^t \gamma(t') \frac{d\varphi(t-t')}{dt} dt \quad \text{et} \quad L(-\dot{\varphi}) = L(-\dot{\gamma}) \left[(1+B) - BL(-\dot{\gamma}) \right]$$

.../...

$$\text{d'où : } \frac{\epsilon_r^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \left\{ 1 + (1+B) \frac{9 \epsilon_s}{(2\epsilon_s + 1)(\epsilon_\infty + 2)} \left[(L(-\dot{\gamma}))^{-1} - 1 \right] \right\}^{-1}$$

$$\text{soit : } \boxed{\frac{\epsilon_r^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \left\{ 1 + \frac{3 \epsilon_s}{2\epsilon_s + \epsilon_\infty} \left[(L(-\dot{\gamma}))^{-1} - 1 \right] \right\}^{-1}}$$

On peut écrire de façon générale :

$$L(-\dot{\gamma}) = \sum_{j=1}^N \frac{m_j}{1 + i\omega\tau_j} \quad \text{où } \tau_j \text{ est un temps de relaxation moléculaire.}$$

soit pour un seul temps de relaxation :

$$\frac{\epsilon_r^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \left[1 + i\omega \left[\frac{3 \epsilon_s}{2\epsilon_s + \epsilon_\infty} \right] \tau \right]^{-1}$$

$$\text{d'où } \boxed{T_D = \frac{3 \epsilon_s}{2\epsilon_s + \epsilon_\infty} \tau} \quad \text{avec } \tau \leq T_D \leq 3/2 \tau$$

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - Timmermans - J. Chim. Phys. T. 35 331-344 (1938)
- 2 - Timmermans - J. Phys. Chem. Solids Vol 18 No 1 1-8 (1961)
- 3 - Hyde, Kevorkian, Sherwood - Colloque de la Société Faraday (1969)
- 4 - Wulff, Westrum - J. Phys. Chem 67 2376-2381 (1963)
- 5 - Westrum - J. Chem. Phys. T.62 46-52 (1966)
- 6 - Fin Bak - Arch. Math. Natur videnskab B 42 51 (1938)
- 7 - Janz, Fitzgerald - J. Appl. Spectroscopy 9 4 (1955)
- 8 - Fitzgerald, Janz - J. of Molecular Spectroscopy 1 49-60 (1957)
- 9 - Williams - Zeits. f. Physik. Chemie 138 A, 75 (1928)
- 10 - Trunel - C.R Acad. Sc. 236-8 (Juillet 1937)
- 11 - Bloom, Sutton - J. Chem. Soc 727-42 (1941)
- 12 - Lewis, Smyth - J. Chem. Physics Vol 7 1085-1093 (1939)
- 13 - White, Morgan - J. Chem. Physics Vol 5 655-665 (1937)
- 14 - Lafontaine - Bull. Soc. Chim. Belg. 67 153-166 (1958)
- 15 - Clemett, Davies - J. Chem. Phys. 32 316-317 (1960)
- 16 - Williams, Smyth - J. Am. Chem. Soc. Vol 84 1808-1812 (1961)
- 17 - Von Hippel - Les diélectriques et leurs applications - Dunod (1961)
- 18 - Deprez, Fontaine - Bull. Soc. Fr. Min. Crist. LXXXVIII 523-524 (1965)
- 19 - Debye, Sack - Tables annuelles de constantes diélectriques - Hermann (1937)
- 20 - Debliqui - Mémoire CNAM Lille(1968)
- 21 - Lebrun - Rapport contrat DGRST 62-Fr-107
- 22 - Journal - DES Lille (1958)
- 23 - Nenin - Mémoire CNAM Lille (1966)
- 24 - Wacrenier - Mémoire CNAM Lille (1965)
- 25 - Vindevoghel - Thèse 3e cycle Lille (1968)
- 26 - Anderson - Diélectriques - Dunod (1966)
- 27 - Debye - Polar Molecules (1929)
- 28 - Cole - J. Chem. Physics Vol 42 No 2 (1965)
- 29 - Fouret - Séminaire : Fonction de corrélation et relaxation diélectrique (1970)
- 30 - Kirkwood - J. Chem. Physics Vol 7 (1939)
- 31 - Onsager - J. Am. Chem. Soc. 58 1486 (1936)
- 32 - Powles, Begum, Norris - Molecular Physics (à paraître)
- 33 - Fontaine, Moriamez - J. Chim. Phys. 65 5 969 (1968)

