

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

Spécialité ELECTRONIQUE

par



CONTRIBUTION A L'ETUDE D'UN MODELE THEORIQUE PERMETTANT L'INTERPRETATION DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES SOLIDES. APPLICATION AUX ZEOLITHES SYNTHETIQUES.

Soutenue le 2 Décembre 1975, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Ε.

Μ.

Membres du Jury : MM. A. LEBRUN

J.M. WACRENIER

CONSTANT

MORIAMEZ

Président Rapporteur Examinateur Invité

50376

1975 148



A tous ceux qui me sont chers.

TABLE DES MATIERES

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

INTRODUCTION

CHAPITRE I : RAPPELS SUR LA RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES ZEOLITHES

I-1- RAPPELS SUR LA RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES ZEOLITHES ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

I-1-1- Généralités

I-1-2- Relaxation diélectrique dans les zéolithes

- I-1-3- Etude du domaine II dans les zéolithes de type A Décomposition du domaine
- I-1-4- Etude du domaine II dans la zéolithe 13X Décomposition du domaine II

I-2- RAPPELS SUR LES THEORIES DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE

I-2-1- Généralités

- I-2-2- Relaxation diélectrique liée à l'orientation de dipôles Théorie de Nee et Zwanzig
- I-2-3- Calcul de la fonction de corrélation Théorie de Hoffman et de Cole
- I-2-4- Application à l'étude de la relaxation diélectrique dans les zéolithes.

CHAPITRE II : ETUDE DU MODELE STOCHASTIQUE

II-1- PRESENTATION DU MODELE

II-2- EQUATIONS GENERALES

- II-3- CAS DES"SYSTEMES SYMETRIQUES" POUR LESQUELS $\vec{\mu}_{0} = 0$
- II-4- CAS DES"SYSTEMES NON SYMETRIQUES" POUR LESQUELS $\vec{\mu}_{o} \neq 0$

II-5- FORME DES PROBABILITES DE TRANSITION

II-6- CAS DE PLUSIEURS CATEGORIES DE DIPOLES

II-7- CONCLUSION

CHAPITRE 111 : APPLICATION A L'ETUDE DE CAS PARTICULIERS

III-1- MODELES A SITES NON IDENTIQUES III-1-1- Modèle à deux positions d'équilibre

III-1-2- Etude du chloropentaméthylbenzène

III-1-3- Modèle à six positions d'équilibre dans l'espace

III-2- MODELES POSSEDANT DES ETATS POUR LESQUELS LE MOMENT DIPOLAIRE EST NUL

III-2-1- Modèle à six positions d'équilibre

III-2-2- Modèle à douze positions d'équilibre

CHARITRE IV : ETUDE DE LA RELAXATION DANS LES ZEOLITHES DE TYPE A

IV-1- ZEOLITHE 4A IV-1-1- Présentation du modèle

IV-1-2- Forme générale des matrices

IV-1-3- Calcul de $\langle \mu^2 \rangle$ et $\gamma(t)$

IV-2- ZEOLITHE 3A

IV-2-1- Etude des dipôles de la catégorie 1

IV-2-2- Etude des dipôles de la catégorie 2

IV-2-3- Etude des dipôles ce la catégorie 3

IV-2-4- Calcul des fonctions $\langle \mu^2 \rangle$ et $\gamma(t)$

IV-3- ZEOLITHE 5A

IV-3-1- Etude d'un système constitué par une cavité a

a) Etude des dipôles de la catégorie l b) Etude des dipôles de la catégorie 2

IV-3-2- Etude d'un système constitué par une cavité β

a) Etude des dipôles de la catégorie l

b) Etude des dipôles de la catégorie 2

IV-3-3- Calcul de $\langle \mu^2 \rangle$ et $\gamma(t)$

CHAPITRE V : ETUDE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES ZEOLITHES 13X

V-1- PRESENTATION DU MODELE

V-2- ETUDE DE LA RELAXATION DES DIPOLES DANS LES SITES S_I V-3- ETUDE DE LA RELAXATION DES DIPOLES DANS LES SITES S_{II} V-4- ETUDE DE LA RELAXATION DES DIPOLES DANS LES SITES S_{III} V-5- CALCUL DE $\langle \mu^2 \rangle$ et $\gamma(t)$ V-6- CALCUL DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DE LA ZEOLITHE 13X

V-7- ETUDE DE L'EVOLUTION DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DE LA ZEOLITHE 13X EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

V-8- ANALYSE DES RESULTATS

INTRODUCTION

-1-

L'étude des propriétés superficielles des corps poreux a pris depuis quelques années une grande extension en raison des applications diverses qu'elle trouve dans l'industrie, en particulier en catalyse hétérogène. Pour cette raison, le Laboratoire de Spectrométrie des Solides s'est intéressé aux états de surface des corps poreux, principalement des zéolithes synthétiques. Cette étude a nécessité des développements sur le plan expérimental et sur le plan théorique.

Sur le plan expérimental, les méthodes d'investigation ont été améliorées et développées. La mise au point de nouveaux dispositifs de mesure de la permittivité complexe des solides a permis d'étudier les propriétés diélectriques des zéolithes dans une large gamme de fréquence. Parallèlement, l'équipe a développé l'étude des mêmes structures par résonance paramagnétique électronique (R.P.E.). Pour interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux, il a été nécessaire de développer de nouveaux modèles théoriques. Les méthodes antérieures, surtout utilisables pour des diélectriques de structure simple, sont en effet peu adaptées aux problèmes posés par des corps poreux aussi complexes que les zéolithes. J.M. Wacrenier a développé deux modèles permettant d'interpréter les phénomènes de relaxation diélectrique observés et d'envisager des corrélations avec d'autres méthodes de mesure. Le premier est basé sur les propriétés des processus de Markoff à variables multiples ; il s'applique chaque fois que le dipôle élémentaire responsable de la polarisation possède un moment permanent pouvant effectuer des transitions entre des positions d'équilibre discrètes. Le second utilise le formalisme des fonctions de Green de la physique statistique ; il est valable dans une gamme de fréquence plus vaste que le précédent mais nécessite, en général, des développements mathématiques beaucoup plus importants. Dans ce travail, nous avons repris le premier de ces modèles.

Celui-ci, dans sa formulation originale ne pouvait être appliqué directement qu'aux cas de dipôles pouvant effectuer des sauts entre puits de potentiel équivalents. La nouvelle méthode que nous avons développée permet d'appliquer ce modèle à des cas très généraux de systèmes comportant des puits non équivalents. Elle ne fait intervenir que des développements mathématiques relativement courts et permet de retrouver très rapidement, dans le cas de diélectriques de structure simple, les résultats obtenus par d'autres auteurs à l'aide de calculs beaucoup plus compliqués. Nous avons ensuite utilisé cette méthode pour interpréter les phénomènes de relaxation intervenant dans différents types de zéolithes. Les informations acquises nous ont permis d'interpréter les résultats d'une étude expérimentale effectuée en fonction de la température de mesure, sur un échantillon de zéolithe J3X.

Dans le premier chapitre de cet exposé, nous rappelons les résultats de l'étude diélectrique effectuée au Laboratoire sur les structures A et X. Nous donnons ensuite les principales théories utilisées jusqu'ici pour interpréter les phénomènes de relaxation diélectrique dans les solides et en particulier dans les corps poreux.

Dans le second chapitre, nous reprenons le modèle phénoménologique markovien introduit par Wacrenier et l'étendons à l'étude des cas très généraux de systèmes à puits non identiques.

Dans le troisième chapitre, nous appliquons cette théorie à l'étude de diélectriques déjà traités dans la littérature. Nous considérons ensuite des cas particuliers dans lesquels les dipôles ne peuvent passer d'une position d'équilibre à une autre que par l'intermédiaire d'un état transitoire caractérisé par un moment dipolaire nul.

Dans le quatrième chapitre, nous appliquons nos résultats à l'étude de la relaxation diélectrique dans les zéolithes de type A. Nous montrons qu'elle permet de tenir compte des corrélations entre les mouvements des cations dans ces structures.

-2-

Enfin, dans le cinquième chapitre, nous appliquons cette méthode à l'étude de la relaxation diélectrique dans la zéolithe 13X. A partir d'une étude expérimentale effectuée pour des températures variant de -75°C à +50°C et dans une gamme de fréquence allant de l Hz à 25 GHz, nous effectuons la décomposition en domaines élémentaires du domaine II des spectres diélectriques. Le modèle théorique permet ensuite, à l'aide de ces résultats expérimentaux, d'étudier l'évolution des grandeurs caractéristiques de la zéolithe en fonction de la température.

-3-

CHAPITRE I : RAPPELS SUR LA RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES ZEOLITHES

Dans ce chapitre, nous exposons les principaux résultats de l'étude diélectrique effectuée au Laboratoire sur les structures A et X. Nous rappelons ensuite les principales théories permettant d'interpréter les phénomènes de relaxation diélectrique intervenant dans ces corps.

I-1- RAPPELS SUR LA RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES ZEOLITHES ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

I-1-1- Généralités

L'étude des propriétés diélectriques des zéolithes synthétiques a fait l'objet de nombreux travaux au Laboratoire de Spectrométrie des Solides de l'Université de LILLE I. Elle a été effectuée en mesurant les composantes réelle ε ' et imaginaire ε " d'échantillons des matériaux considérés. Les mesures ont été faites dans une bande de fréquence allant de l Hz à 25 GHz pour différentes températures de mesure dans la gamme -75°C, +75°C. De nombreux spectres ont été relevés en faisant varier les paramètres suivants : l'hydratation de l'échantillon, le traitement thermique, la nature des cations, etc. Les résultats de cette étude expérimentale ont été publiés⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾.

Dans la suite, nous nous contenterons d'en rappeler les résultats essentiels.

I-1-2- Relaxation diélectrique dans les zéolithes

Les spectres diélectriques ɛ" = f(fréquence) des zéolithes montrent l'existence de plusieurs domaines de relaxation. La figure (I-1) donne un exemple typique du spectre observé à 25°C sur une zéolithe 4A, hydratée.



-5-

L'analyse de ce spectre montre l'existence de cinq domaines : - les domaines I et Ibis en basse fréquence ($F_c < 100 \text{ kHz}$) - les domaines II en moyenne fréquence ($F_c < 100 \text{ MHz}$) - les domaines III et IV en haute fréquence ($F_c > 100 \text{ MHz}$).

Les spectres diélectriques des différents types de zéolithe ainsi que ceux des gels de silice et des alumines activées présentent tous la même allure (fig. I-1). Une étude approfondie des caractéristiques de ces domaines a permis de les attribuer de la façon suivante :

a) Les domaines I et Ibis sont dus à des mécanismes de polarisation interfaciale. Les zéolithes étudiées au Laboratoire sont en effet constituées de granules d'un matériau poreux conducteur plongé dans un milieu inerte. Ces granules sont eux-mêmes constitués de cristaux noyés dans un ciment. Cette structure fait apparaître des régions où les conductivités sont différentes. Des mécanismes de polarisation interfaciale interviennent et peuvent être interprétés à l'aide des modèles de Maxwell-Wagner.

Le domaine I d'amplitude plus grande et de fréquence plus basse que le domaine Ibis est lié aux interfaces "granule-milieu inerte". Le domaine Ibis est lié aux interfaces "cristaux-ciment".

Ces domaines apparaissent en très basse fréquence et sont, en général, masqués par la conductivité. De plus, ils présentent peu d'intérêt puisqu'ils sont liés aux propriétés superficielles des échantillons et non aux propriétés de la surface interne des cavités.

b) Le domaine II est lié au déplacement des cations dans les cavités. Son étude permet donc d'obtenir des informations sur les propriétés superficielles des alvéoles des zéolithes. Dans ce travail nous nous limiterons surtout à l'étude de ce domaine.

c) Le domaine III résulte de la superposition de deux domaines: le domaine IIIa dû à l'orientation partielle des hydroxyles superficiels et le domaine IIIb lié à la durée de vie des liaisons "molécules d'eau-surface". Le domaine IV est lié à la durée de vie des liaisons hydrogène entre molécules d'eau.

L'étude de ces derniers domaines peut apporter également des informations sur les propriétés superficielles des zéolithes. Leur étude n'a cependant pas encore été abordée de façon approfondie en raison de la précision insuffisante des résultats expérimentaux.

-6-

I-1-3- <u>Etude du domaine II dans les zéolithes de type A. Décomposition du</u> <u>domaine</u>.

Le domaine II des zéolithes de type A a fait l'objet d'une étude expérimentale très poussée. Nous rappelons les principaux résultats obtenus par MM. Chapoton et Choquet. Les caractéristiques de ce domaine sont les suivantes :

- une amplitude en première approximation constante en fonction de la température et de l'hydratation.

- une fréquence critique qui varie largement avec la température, l'hydratation et la nature des cations présents dans la zéolithe.

- une énergie d'activation importante.

- une distribution importante.

L'analyse des résultats expérimentaux montre que le domaine II est lié au déplacement des cations dans les cavités. Son allure distribuée est due au fait que le domaine II résulte de la superposition de plusieurs domaines élémentaires non distribués relatifs aux différentes populations de cations présents dans la zéolithe. La décomposition de ce domaine en domaines élémentaires a été obtenue à partir de la méthode développée par Ravalitera⁽³⁾. Sur la figure (I-2) nous donnons les diagrammes de Cole et Cole des échantillons de zéolithe 4A, 3A et 5A renfermant 15 molécules d'eau par cavité et nous indiquons sur chacun d'eux les domaines élémentaires composant le domaine II. Cette méthode montre que dans les zéolithes, ce domaine est toujours décomposable.

Le tableau I-1 résume les caractéristiques des domaines élémentaires II des zéolithes de type A.

Echantillon		4A	3A	5A
Domaine II	Fc	4,5 MHz	22 kHz	0,32 kHz
bomaine IIa	. δ	0,4	0,3	0,7
Domaine II _b	F _c	16 MHz	0,15 MHz	2,2 kHz
	δ	3,4	1,2	3
Domaine II	Fc	0,10 GHz	0,93 MHz	9,8 kHz
	δ	1,6	2,2	2,3
Domaine II.	Fc		6,2 MHz	7,6 kHz
	δ		1,1	0,7

Tableau I-1

 F_c représente la fréquence critique des domaines élémentaires et δ leur amplitude.



Un modèle théorique développé par Chapoton a permis d'interpréter les domaines élémentaires de la façon suivante :

a) Le domaine IIa commun aux trois types de zéolithes est caractérisé par une amplitude faible et la fréquence critique la plus basse. Il est attribué aux cations des cavités périphériques des granules dont le mouvement est gêné par la présence de molécules d'huile de paraffine.

b) Zéolithe 4A

En plus du domaine IIa, la décomposition du domaine II de la zéolithe 4A montre l'existence de deux domaines IIb et IIc. Le domaine IIb est attribué aux 8 cations Na₁ situés dans les sites S_{1A} et le domaine IIc aux 4 cations Na₂ situés dans les sites S_{2A} . La fréquence critique du domaine IIc est plus grande car les Na₂ sont plus mobiles.

c) Zéolithe 5A

Le domaine IIb est attribué aux cations Ca_1 (4, 5 en moyenne par cavité) situés dans les sites S_{1A} et le domaine IIc aux 3 cations Na_1 situés dans les sites S_{1A} . L'étude par diffraction de rayons X a montré que les sites S_{2A} n'étaient pas occupés.

Le domaine IId d'amplitude faible et de fréquence critique la plus élevée est dû à une décationisation partielle de l'échantillon.

d) Zéolithe 3A

Chaque cavité de zéolithe 3A contient 9 cations K et 3 cations Ca. La décomposition en domaines élémentaires a permis de préciser la répartition des cations dans les sites.

Les domaines IIb, IIc et IId sont attribués respectivement aux 5 cations K_1 situés dans les sites S_{1A} , aux 4 cations K_2 situés dans les sites S_{2A} et aux 3 cations Na₁ situés dans les sites S_{1A} .

I-1-4- Etude du domaine II dans la zéolithe 13X. Décomposition du domaine.

Les caractéristiques du domaine II de la zéolithe 13X sont sensiblement les mêmes que celles du domaine II des zéolithes de type A. Une étude expérimentale complète de cette zéolithe a été effectuée au Laboratoire par Ravalitera⁽³⁾. Nous donnons sur la figure I-3 un exemple de décomposition du domaine II en domaines élémentaires d'une zéolithe 13X hydratée à 5 molécules d'eau par cavité.

-9-



Figure I-3 : Zéolithe 13X

Ce domaine est décomposable en trois domaines élémentaires principaux non distribués, ce qui implique l'existence de trois populations de cations. La répartition des cations dans la structure est résumée dans le tableau (I-2).

Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'étude de ce domaine.

Sites	s _{1x}	s _{2x}	s _{3x}
Populations de cations et répartition	16 Na ₁	32 Na ₂	38 Na ₃
Attribution des domaines élémentaires	II _b	II _c	II _d

Tableau (I-2)

-10-

I-2- RAPPELS SUR LA THEORIE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE

I-2-1- Généralités

Les zéolithes représentent un cas particulier de solides cristallins dans lesquels interviennent souvent en basse fréquence des mécanismes de relaxation diélectrique liés à la réorientation de dipôles élémentaires. Ces dipôles élémentaires peuvent être constitués alors par des molécules polaires, des défauts de réseau, des associations cation-site dans le cas des zéolithes, etc. Dans la plupart des cas, les dipôles possèdent plusieurs positions d'équilibre, séparées par des barrières de potentiel, entre lesquelles ils peuvent effectuer des sauts du fait de l'agitation thermique. De nombreux modèles théoriques ont été proposés pour interpréter ces mécanismes. En particulier, Cole⁽⁴⁾ a montré que le calcul de la permittivité complexe ε^* d'un matériau diélectrique polaire pouvait être effectué en deux étapes. Il a d'abord établi une équation reliant ε^* à une fonction de corrélation caractérisant les mouvements des dipôles. Il a ensuite montré que dans le cas des solides, il était possible de calculer cette fonction de corrélation en utilisant les modèles de Hoffman⁽⁵⁾(6).

L'équation de Cole qui relie ε^* à la fonction de corrélation, a été critiquée par différents auteurs⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾ qui ont obtenu une relation légèrement différente. Cette relation a été retrouvée par Nee et Zwanzig⁽¹⁰⁾ au moyen d'une méthode plus simple. Dans ce travail, nous nous contenterons d'exposer brièvement cette dernière théorie. Nous donnerons ensuite quelques indications sur les modèles de Hoffman et sur la méthode de Cole pour le calcul de la fonction de corrélation.

I-2-2- Relaxation diélectrique liée à l'orientation de dipôles Théorie de Nee et Zwanzig

Nee et Zwanzig ont montré à l'aide de la théorie de Kubo⁽¹¹⁾ que la permittivité complexe ε^* d'un matériau diélectrique polaire est relié à la fonction de corrélation $\gamma(t)$ par la relation :

$$\frac{(\varepsilon^* - \varepsilon_{\infty})(2\varepsilon^* + \varepsilon_{\infty})}{3\varepsilon^*} = \frac{(\varepsilon_{\rm s} - \varepsilon_{\infty})(2\varepsilon_{\rm s} + \varepsilon_{\infty})}{3\varepsilon_{\rm s}} \int \left[-\dot{\gamma}(t) \right] \qquad (1)$$

avec :

 $\varepsilon_{s} - \varepsilon_{\infty} = \frac{\varepsilon_{s}}{2\varepsilon_{s} + \varepsilon_{\infty}} \frac{N < \mu^{2} >}{\varepsilon_{o} kT}$

Le détail de la théorie est exposé dans l'annexe I-l.

-11-

(2)

Les équations (1) et (2) montrent que le calcul de la permittivité complexe du diélectrique se ramène au calcul de la fonction de corrélation $\gamma(t)$ et du carré moyen du moment dipolaire $\langle \mu^2 \rangle$.

Nous allons rappeler brièvement les théories de Hoffman et de Cole qui permettent de calculer ces grandeurs.

I-2-3- Calcul de la fonction de corrélation - Théorie de Hoffman et de Cole

Hoffman a étudié les phénomènes de relaxation dans le cas de modèles de diélectriques composés de dipôles ayant plusieurs positions d'équilibre dans un même plan. Pour illustrer cette méthode, nous avons choisi l'exemple simple d'un diélectrique composé de N dipôles de moment $\vec{\mu}$ sans interactions, pour lequel chaque dipôle a deux positions d'équilibre correspondant à des orientations du moment $\vec{\mu}$ séparées par un angle de 180°. Le détail des calculs est exposé dans l'annexe I-2 et montre que la méthode de Hoffman permet de calculer facilement les temps de relaxation dipolaire. Cependant le calcul de la polarisation est compliqué par l'existence de termes déterminés par les conditions initiales. Ces termes ne peuvent être obtenus qu'en résolvant un système d'équations établi en présence du champ électrique. Ce calcul est en général très compliqué et de ce fait cette méthode ne permet pas d'obtenir facilement l'amplitude des domaines élémentaires.

 $\operatorname{Cole}^{(4)}$ a développé une théorie permettant de calculer la fonction de corrélation dipolaire $\gamma(t)$ et le carré moyen du moment dipolaire $\langle \mu^2 \rangle$ sans faire intervenir le champ électrique appliqué. Nous donnons dans l'annexe I-2 quelques indications sur cette méthode en l'appliquant à l'exemple précédent. La théorie est basée sur le calcul des probabilités d'occupation des puits de potentiel par le dipôle et ne fait pas appel aux conditions initiales établies en présence du champ électrique. Elle est donc d'un emploi plus facile que la méthode de Hoffman. Cole a montré de façon plus générale que la fonction de corrélation se met sous la forme :

$$\gamma(t) = \sum_{i=1}^{n} a_i \exp(-k_i t)$$
(3)

avec

 $\sum_{i=1}^{\infty} a_i = 1$

Pour les modes qui ne sont pas actifs en diélectrique, on a $a_i = o$. La relation (3) montre l'existence de plusieurs temps de relaxation correspondant aux $a_i \neq o$ et donnés par : $\tau_i = \frac{1}{k_i}$ (5)

(4)

Cependant le calcul des a_i est compliqué lorsqu'on étudie des modèles de diélectriques plus complexes et en particulier lorsqu'il existe des interactions entre les dipôles. A. Chapoton a cependant utilisé ces méthodes dans l'étude de la relaxation diélectrique d'une zéolithe de type A.

I-2-4- Application à l'étude de la relaxation diélectrique dans les zéolithes

Le modèle utilisé est basé sur les caractéristiques de la structure des zéolithes (annexe II) et en particulier sur l'existence de cations à la surface des cavités. Ces cations peuvent occuper deux types de sites : les sites S_{1A} limités par un anneau à 6 atomes d'oxygène et les sites S_{2A} limités par un anneau à 8 atomes d'oxygène. Dans un site donné, le cation prend de préférence des positions voisines de celles des Al. Le dipôle associé à l'ensemble "cationsite anionique" peut donc prendre plusieurs positions d'équilibre : 3 pour les sites S_{1A} (fig. I-4) et 4 pour les sites S_{2A} (fig. I-5).





<u>Fig. I-4</u> : Structure d'un site S_{1A} d'une zéolithe A avec indication des 3 positions du cation. Fig. I-5 : Structure d'un site S_{2A} d'une zéolithe A avec indication des 4 positions du cation.

Les sites définis précédemment sont assimilés à des puits de potentiel profonds et les positions d'équilibre à l'intérieur de chaque site à des "souspuits" (fig. I-6).



Fig. I-6 : Diagramme énergétique de la surface d'une zéolithe A.

En raison de la symétrie de la structure, toutes les positions sont équivalentes dans un site donné.

Les positions d'équilibre dans les sites S_{1A} sont plus stables que celles des sites S_{2A} comme l'indique la figure I-7. A. Chapoton admet que la polarisation électrique résulte du saut des cations d'une position à une autre dans un site donné.

Par exemple, la zéolithe 4A qui ne possède que des cations Na, apparaît donc comme un diélectrique constitué de deux populations de dipôles, chaque population étant caractérisée par des cations de même nature occupant un type de site déterminé.

On peut appliquer la méthode d'Hoffman et de Cole à chacune des deux populations. Le diagramme énergétique d'un dipôle dans un site S_{1A} est donné par la figure(I-7).



<u>Fig. 1-7</u> : Diagramme énergétique d'un site S_{1A} d'une zéolithe A.

La probabilité Γ_1 pour qu'un dipôle fasse une transition d'un site à un autre voisin est donnée par :

 $\Gamma_{1} = \eta_{1} \exp \left(\frac{-U_{1}}{kT}\right)$ (6)

où U₁ est la barrière de potentiel séparant deux "sous-puits" voisins et n_1 un terme variant peu avec la température. Le nombre N_i de dipôles, par unité de volume, dans chacune des positions est donné par le système d'équations :

$$\frac{dN_1}{dt} = \Gamma_1 (-2N_1 + N_2 + N_3)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \Gamma_1 (N_1 - 2 N_2 + N_3)$$
(7)
$$\frac{dN_3}{dt} = \Gamma_1 (N_1 + N_2 - 2 N_3)$$

-14-

A. Chapoton a montré que la fonction de corrélation $\gamma_1(t)$ de ce système s'écrit :

$$\gamma_{1}(t) = \exp(-t/\tau_{1})$$
 (8)

où le temps de relaxation $\boldsymbol{\tau}_1$ est donné par :

$$\tau_1 = \frac{1}{3 \Gamma_1}$$
(9)

De même, le diagramme énergétique d'un dipôle dans un site S_{2A} est donné par la figure (I-8).



<u>Fig. I-8</u> : Diagramme énergétique d'un site S_{2A} d'une zéolithe A.

La probabilité Γ_2 pour qu'un dipôle fasse une transition d'un site à un autre voisin est donnée par :

$$\Gamma_2 = \eta_2 \exp(\frac{-U_2}{kT})$$
 (10)

où ${\rm U}_2$ est la barrière de potentiel séparant deux puits voisins et ${\rm n}_2$ un terme dépendant peu de la température.

On montre que la fonction de corrélation $\gamma_2(t)$ de ce système s'écrit :

$$\gamma_2(t) = \exp(-t/\tau_2)$$
 (11)

où τ_2 est donné par :

$$\tau_2 = \frac{1}{2 \Gamma_2}$$

Si on admet qu'il n'y a pas d'interactions entre les deux populations de dipôles, on peut écrire la fonction de corrélation du diélectrique sous la forme :

$$\gamma(t) = \sum_{i=1}^{2} a_i \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right)$$

Le domaine II du spectre des zéolithes 4A résulte donc de la superposition de deux domaines de relaxation non distribués caractérisés par un temps de relaxation τ_i . Chaque domaine étant attribué à une population de cations différente.

Plus généralement, A. Chapoton a montré que le domaine II du spectre des zéolithes A pouvait toujours être attribué aux mouvements des cations dans les cavités. Il interprète la décomposition de ce domaine en domaines élémentaires en attribuant chacun de ces domaines élémentaires à une population de cations différente. La même étude a été effectuée sur les zéolithes 13X par G. Ravalitera. Notons cependant que les méthodes mathématiques utilisées ne permettent pas de tenir compte entièrement du déplacement des cations. C'est par exemple le cas de la zéolithe NaA dont les sites S_{2A} ne sont pas tous occupés. Des déplacements de cations entre les sites S_{2A} sont donc possibles et ces déplacements sont étroitement corrélés.

La nécessité de tenir compte de ces corrélations ainsi que des interactions entre les cations a conduit J.M. WACRENIER⁽¹²⁾ à établir une nouvelle théorie permettant d'étudier les phénomènes de relaxation diélectrique se produisant en moyenne fréquence dans les solides. Cet auteur a appliqué cette méthode à l'étude de la relaxation diélectrique dans les zéolithes 4A. Dans ce travail, nous avons poursuivi cette étude en l'appliquant à d'autres types de zéolithes.

CHAPITRE II : ETUDE DU MODELE STOCHASTIQUE

-:-:-:-:-:-:-:-:-

Dans ce chapitre, nous développons un modèle phénoménologique fondé sur les propriétés des processus de Markoff à variables multiples, et nous l'étendons à l'étude des cas très généraux de systèmes à puits non identiques.

II-1- PRESENTATION DU MODELE

Nee et Zwanzig ont montré (Annexe I-1) à l'aide de la théorie de Kubo que le calcul de la permittivité complexe ε^{*} d'un échantillon de matériau diélectrique polaire pouvait être ramené à celui de la fonction de corrélation :

$$\gamma(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(t), \vec{\mu}(0) \rangle}{\langle u^2 \rangle}$$
(1)

et du carré moyen $\langle \mu^2 \rangle = \langle \dot{\mu}(o), \dot{\mu}(o) \rangle$

où $\vec{\mu}(t)$ est le moment dipolaire au temps t d'un dipôle contenu dans une sphère remplie d'un matériau diélectrique de permittivité ε_{∞} . Le diélectrique entourant la sphère est considéré comme un milieu macroscopique continu de permittivité complexe ε^* (c'est le modèle de cavité de Onsager).

Ce modèle qui représente dans le cas le plus simple une molécule polaire polarisable peut aussi représenter des "systèmes" plus complexes comme par exemple une cavité de zéolithe. Le moment dipolaire $\vec{\mu}$ résulte alors de la superposition des moments des dipôles élémentaires contenus dans chaque système, par exemple les dipôles élémentaires associés aux cations présents dans la cavité. Le calcul de $\gamma(t)$ et $\langle \mu^2 \rangle$ est en général très compliqué à cause des interactions entre les dipôles élémentaires. Wacrenier⁽¹²⁾ a développé une théorie phénoménologique simple permettant de traiter les phénomènes d'absorption existant dans les solides et en particulier dans les zéolithes. Cette théorie est basée sur les propriétés des processus de Markoff à variables multiples⁽¹³⁾. Elle s'applique chaque fois que le dipôle élémentaire possède un moment permanent pouvant effectuer des transitions entre des positions d'équilibre discrètes.

Cette théorie est relative aux phénomènes de relaxation se déroulant pendant des temps longs, c'est-à-dire qu'elle ne fait pas intervenir les effets liés à la libration des dipôles autour de leur position d'équilibre.

Elle suppose de plus que la durée d'un saut est courte vis-à-vis du temps de résidence du dipôle dans une position d'équilibre.

II-2- EQUATIONS GENERALES

Considérons un matériau diélectrique constitué de N "systèmes" identiques par unité de volume, de moment dipolaire permanent $\dot{\vec{\mu}}$.

Ce moment $\vec{\mu}$ résulte de la superposition de N" dipôles élémentaires et peut être représenté par le modèle de cavité sphérique de Onsager.

(2)

Nous supposons que chaque dipôle élémentaire a h positions d'équilibre entre lesquelles il peut effectuer des transitions du fait de l'agitation thermique. Pour effectuer une transition d'une position d'équilibre i à une position d'équilibre j, le dipôle doit franchir la barrière de potentiel U_{ij}. La courbe représentant l'énergie d'un dipôle en fonction de son orientation présente une série de puits de potentiel correspondant aux différentes positions d'équilibre possibles (fig. 1).



L'état d'un système peut être caractérisé par les nombres $n_i(t)$ de dipôles élémentaires qui se trouvent dans la position d'équilibre i et dont le moment dipolaire est égal à $\vec{\mu}_i$. Nous supposons que l'évolution de ce système suit les lois des processus de Markoff stationnaires à variables multiples.

Dans le cas d'un processus quasi-linéaire, pour lequel chaque transition correspond au passage d'un seul dipôle élémentaire du système d'une position d'équilibre à une autre voisine, on peut montrer que les n. obéissent à l'équation d'évolution suivante⁽¹³⁾:

$$\frac{\partial \langle \Delta n_i \rangle_{cond}}{\partial t} = -\sum_{\substack{j=1 \\ j=1}}^{h} R_{ij} \langle \Delta n_i \rangle_{cond}$$

où $\Delta n_i = n_i - n_i^\circ$ représente l'écart du nombre de dipôles n_i de moment $\vec{\mu}_i$ à l'instant t avec la valeur d'équilibre correspondante n_i° .

Le symbole $<_{a>}$ signifie que la moyenne de la grandeur a est prise sur un ensemble avec des conditions initiales fixées.

(3)

Les R. sont les éléments d'une matrice de relaxation **R** donnés par :

$$R_{ij} = \sum_{k=1}^{h} \left(\frac{\partial p_{ik}}{\partial n_j} - \frac{\partial p_{ki}}{\partial n_j} \right)$$
(4)

p_{ij} représente la probabilité par unité de temps pour qu'un dipôle élémentaire effectue une transition de la position d'équilibre i à la position d'équilibre j. Le symbole Σ ' indique une sommation sur tous les k \neq i.

 $(n_i = n_i^{\circ})$ indique que le calcul des R. se fait pour les valeurs d'équilibre $n_i = n_i^{\circ}$.

De même les fluctuations des grandeurs Δn_i caractérisées par les termes $\langle \Delta n_i \rangle$ peuvent être obtenues à l'aide de la relation :

$$\sum_{k} \left[\langle \Delta n_{i} \ \Delta n_{k} \rangle \ \stackrel{\circ}{R}_{kj} + R_{ik} \ \langle \Delta n_{k} \ \Delta n_{j} \rangle \right] = B_{ij}$$
(5)

où les R_{kj} sont les éléments de la matrice **R** transposée de **R** et où les B_{ij} sont les éléments d'une matrice **B** définis par :

$$B_{ii} = \sum_{k} (p_{ik}^{\circ} + p_{ki}^{\circ})$$

$$B_{ij} = - (p_{ij}^{\circ} + p_{ji}^{\circ})$$
(6)

les p°ij sont les valeurs des probabilités de transition p_{ij} pour le "système" à l'équilibre.

Le moment électrique instantané d'un "système" à l'instant t est donné par : h h

$$\vec{\mu}(t) = \sum_{i=1}^{\infty} n_i(t) \vec{\mu}_i = \vec{\mu}_0 + \sum_{i=1}^{\infty} \Delta n_i(t) \vec{\mu}_i$$
(7)

où $\vec{\mu}_{o}$ est le moment dipolaire du "système" à l'équilibre $\vec{\mu}_{o} = \sum_{i=1}^{h} n_{i}^{\circ} \vec{\mu}_{i}^{i}$ (8)

En reportant ces expressions dans les équations (1) et (2) nous pouvons mettre la fonction de corrélation $\gamma(t)$ et le carré moyen du moment dipolaire $\langle \mu^2 \rangle$ sous la forme :

-20-

$$\gamma(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(t) \ \vec{\mu}(0) \rangle}{\langle \mu^2 \rangle} - \frac{1}{\langle \mu^2 \rangle} \begin{bmatrix} \mu_0^2 + \Sigma & \Delta n_i(t) \ \Delta n_j(0) \ \vec{\mu}_i \ \vec{\mu}_j \end{bmatrix}$$
(9)

$$<\mu^{2}> = \mu_{0}^{2} + \Sigma \qquad <\Delta n_{i} \quad \Delta n_{j}> \stackrel{\rightarrow}{\mu}_{i} \quad \stackrel{\rightarrow}{\mu}_{j} \qquad (10)$$

où nous avons posé

$$\langle \Delta n_{i} \Delta n_{j} \rangle = \langle \Delta n_{i}(o) \Delta n_{j}(o) \rangle$$
(11)

La théorie des processus de Markoff permet de calculer les termes ${}^{\langle \Delta n}_{i} \Delta n_{j} \rangle$ et ${}^{\langle \Delta n}_{i}(t) \Delta n_{j}(o) \rangle$ à partir des matrices **R** et **B**. Les premiers sont obtenus à partir de la relation (5). Les seconds peuvent être calculés à l'aide de l'équation (3). Nous obtenons :

$$\langle \Delta n_{i}(t) \Delta n_{j}(o) \rangle = \sum_{k} \left[\exp(-\mathbf{R}t) \right]_{ik} \langle \Delta n_{k} \Delta n_{j} \rangle$$
 (12)

avec

$$\left[\exp\left(-\mathbf{R}t\right)\right]_{ik} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (-1)^{\ell} \frac{t^{\ell}}{\ell!} \left[\mathbf{R}^{\ell}\right]_{ik}$$
(13)

Remarquons que dans le cas de "systèmes" de symétrie^{*} élevée (symétrie cubique par exemple), la relation (5) peut être simplifiée. Nous avons alors:

$$\sum_{k} \langle \Delta n_{i} \Delta n_{k} \rangle = \sum_{k} R_{ik} \langle \Delta n_{k} \Delta n_{j} \rangle$$

d'où

$$B_{ij} = 2 \sum_{k} R_{ik} < \Delta n_{k} \Delta n_{j} >$$
(14)

Toutes ces équations permettent de calculer $\gamma(t)$ et $\langle \mu^2 \rangle$ à partir des probabilités de transition p_{ij} et des moments $\vec{\mu}_i$. En fait, elles sont difficiles à utiliser en raison de l'existence des termes $\left[\exp(-\mathbf{R}t)\right]_{ik}$ qui font apparaître les éléments $\left[\mathbf{R}^{\ell}\right]_{ik}$ en nombre infini. Pour simplifier les équations, il est nécessaire d'introduire la forme diagonalisée de la matrice \mathbf{R} . Pour cela, il est utile d'écrire les relations (9) et (10) sous forme matricielle.

(*) Le mot symétrie est pris ici au sens de la théorie des groupes.

Ceci peut se faire facilement en introduisant les matrices Δ , Δ (t) et Π dont les éléments sont définis respectivement par :

$$\Delta_{ij} = \langle \Delta n_i \Delta n_j \rangle$$
 (15)

$$\Delta_{ij}(t) = \langle \Delta n_{i}(t) \ \Delta n_{j}(0) \rangle = \sum_{k} \left[\exp(-Rt) \right]_{ik} \langle \Delta n_{k} \ \Delta n_{j} \rangle$$
(16)
$$\Pi_{ij} = \stackrel{\rightarrow}{\mu}_{i} \stackrel{\rightarrow}{\mu}_{j}$$
(17)

Nous obtenons alors :

$$\langle \mu^{2} \rangle = \mu_{0}^{2} + \operatorname{Tr} \left(\Delta \cdot \Pi \right)$$
(18)
$$\gamma(t) = \frac{\mu_{0}^{2} + \operatorname{Tr} \left(\Delta \cdot \Pi \right)}{\mu_{0}^{2} + \operatorname{Tr} \left(\Delta \cdot \Pi \right)}$$
(19)

Les expressions (18) et (19) ne font intervenir que la trace des produits de matrice précédemment définis. Dans ces conditions, nous pouvons introduire la forme diagonalisée **R'** de **R** définie par^{*}

$$\mathbf{R}' = \mathbf{H}^{-1} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{H}$$
(20)

H est la matrice de l<u>a</u> transformation qui diagonalise **R** et \mathbf{H}^{-1} la matrice inverse de **H**

Les équations (18) et (19) s'écrivent alors :

$$<\mu^2 > = \mu_0^2 + Tr(\Delta'.\Pi')$$
 (21)

$$\gamma(t) = \frac{1}{\langle \mu^2 \rangle} \left[\mu_0^2 + Tr \left(\Delta'(t) \cdot \Pi' \right) \right]$$
(22)
$$\Delta'(t) = \left[\exp(-\mathbf{R't}) \right] \cdot \Delta'$$
(23)

(*)

avec

Nous admettrons que la matrice R est diagonalisable par une matrice H régulière.

et où Δ' et Π' sont les matrices définies par :

$$\Delta' = \mathbf{H}^{-1} \cdot \Delta \cdot \mathbf{H}$$
 (24)

 $\Pi^{\dagger} = \Pi^{-1} \cdot \Pi \cdot \Pi$ (25)

Les équations (21), (22) et (23) permettent de calculer le carré moyen < μ^2 > et la fonction de corrélation $\gamma(t)$ du moment dipolaire d'un "système" à partir des matrices **R**, **B** et **Π**. Ces matrices sont déterminées par la connaissance des probabilités de transition. Celles-ci caractérisent les propriétés dynamiques des moments $\vec{\mu}_i$ liés à la géométrie du système qui compose le diélectrique.

Dans ce qui suit, nous distinguerons deux cas importants. Premièrement le cas des systèmes pour lesquels la valeur moyenne du moment dipolaire est nulle ($\dot{\mu}_0$ = o). Nous les appelerons "systèmes symétriques". Deuxièmement, les systèmes que nous appelerons "systèmes non symétriques" pour lesquels la valeur moyenne du moment dipolaire est différente de zéro.

II-3- CAS DES "SYSTEMES SYMETRIQUES"

C'est le cas en particulier des systèmes à puits identiques possédant une symétrie élevée. Pour ces systèmes, nous pouvons utiliser la relation(14) qui s'écrit sous forme matricielle :

 $\mathbf{B} = 2 \mathbf{R} \cdot \boldsymbol{\Delta} \tag{14'}$

Introduisons la matrice **B'** définie par :

$$B' = H^{-1} \cdot B \cdot H = 2 R' \cdot \Delta'$$
(26)

Les éléments de cette matrice s'écrivent :

$$B'_{ij} = 2 R'_{ii} \Delta'_{ij}$$

où nous avons utilisé le fait que R' est diagonal.

Nous obtenons donc :

$$\Delta'_{ij} = \frac{B'_{ij}}{2R'_{ii}}$$

(27)

-23-

La relation (27) peut se trouver en défaut lorsque la matrice **R** possède une valeur propre nu le. En fait, ceci p'entraîne pas de difficultés dans la cas considéré. On peux montrer en effet que les termes Δ_{ij}^{i} correspondants, qui entrept indéterminés, disparaissent dans les expressions finales de $\gamma(t)$ et $\langle \mu^2 \rangle$

Posons

$$\tau_{i} = \frac{1}{R_{ii}^{\prime}}$$
(28)

Nous obtenons :

$$\Delta_{ij}^{\prime} = \frac{\tau_{i}}{2} B_{ij}^{\prime}$$
(29)

D'où en reportant dans les équations (21) et 22)

$$\langle \mu^2 \rangle = \sum_{i} x_i$$
 (30)

$$\gamma(t) = \frac{\sum_{i} x_{i} \exp(-t/\tau_{i})}{\sum_{i} x_{i}}$$
(31)

où nous avons posé :

$$\mathbf{x}_{i} = \frac{\mathbf{i}_{i}}{2} \sum_{j} B_{ij} \Pi_{ji}$$
(32)

Ces équations pormettent de calculer facilement les fonctions $\gamma(t)$ et $\langle \mu^2 \rangle$ lorsque les $\dot{\mu}_i$ et les p_i sont connus .

Nous traiterons quelques cas particuliers dans le chapitre suivant.

II-4- CAS DES "SYSTEMES NON SYMETRIQUES"

II-4-1- Généralités

C'est le cas, en général, des systèmes à puits non identiques de symétrie faible. Nous en donnerons quelques exemples dans le chapitre suivant.

Pour ces systèmes, la relation (14) n'est pas vérifiée en général. Pour calculer les éléments de la matrice Δ nous devons par conséquent utiliser la relation (5) qui s'écrit sous forme matricielle :

$$\mathbf{B} = \boldsymbol{\Delta} \cdot \mathbf{R} + \mathbf{R} \cdot \boldsymbol{\Delta}$$
 (5')

La matrice **B'** définie par (26) s'écrit donc :

٩,

 $B' = \Delta' \cdot R' + R' \cdot \Delta' = \Delta' \cdot R' + R' \cdot \Delta' \quad (33)$

où nous avons utilisé le fait que R' est diagonale, donc symétrique.

La relation (33) s'écrit encore :

$$B'_{ij} = \Delta'_{ij} R'_{jj} + R'_{ii} \Delta'_{ij} = \Delta'_{ij} (R'_{ii} + R'_{jj})$$

d'où .

$$\Delta_{ij}^{\dagger} = \frac{B_{ij}^{\dagger}}{R_{ii}^{\dagger} + R_{jj}^{\dagger}}$$
(34)

Tout comme l'équation (27), cette relation peut se trouver en défaut lorsque la matrice **R** possède une valeur propre nulle. Certains éléments de Δ sont alors indéterminés. Nous avons signalé précédemment que cela n'entraine pas de difficultés dans le cas des "systèmes symétriques", ces termes étant éliminés dans les expressions finales de $\gamma(t)$ et $\langle \mu^2 \rangle$. Dans le cas des "systèmes non symétriques", cette relation peut effectivement se trouver en défaut et le calcul de $\gamma(t)$ et $\langle \mu^2 \rangle$ devient apparemment impossible.

Notons que la valeur propre nulle de la matrice **R** correspond à l'état d'équilibre du "système".

Cette valeur propre qui apparait également dans le traitement de Hoffman provient du fait que les relations (4) de définition de la matrice **R** font intervenir les dérivées des probabilités de transition par rapport aux variables n_i qui ne sont pas indépendantes. Nous avons en effet la relation :

$$\begin{array}{ccc} n & n \\ \Sigma & n_{i} &= \Sigma & (n_{i}^{\circ} + \Delta n_{i}) &= N^{\prime\prime} \\ i = 1 & i = 1 \end{array}$$
 (35)

d'où

 $\sum_{i=1}^{\infty} \Delta n_i = 0$

Il est possible d'éviter la difficulté que nous venons de signaler en exprimant l'une des variables n_h en fonction des autres. Nous avons :

(36)

$$n_{h} = N'' - \sum_{i=1}^{h-1} n_{i}$$

$$\Delta n_{h} = -\sum_{i=1}^{h-1} \Delta n_{i}$$
(37)
(37)
(38)

En reportant ces expressions dans les équations donnant les p_{ij} il est possible d'écrire ces dernières en fonction de h - l variables indépendantes n_i.

Les relations (4) donnent alors les éléments d'une matrice R régulière de dimension h-1.

Dans ces conditions, tous les éléments de la matrice Δ ' de dimension h-1 définis par la relation (34) sont déterminés. Les B'_{ij} représentent alors les éléments d'une matrice de dimension h-1 transformée de la matrice **B** de même dimension, donnée par les relations (6).

La matrice H qui permet de transformer la matrice B en la matrice B' est une matrice régulière de dimension h-l qui diagonalise la matrice R précédente.

Nous avons :

$$\mathbf{R}' = \mathbf{H}^{-1} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{H}$$
(39)

Ainsi l'introduction des relations (37) et (38), transforme la matrice de relaxation \mathbf{R} singulière de dimension h en une matrice de relaxation régulière de dimension h-1.

Il faut noter cependant qu'il n'est plus possible d'établir une comparaison directe entre les relations obtenues et celles dérivées des modèles classiques de Hoffman. Cette méthode a cependant l'avantage de nous permettre de traiter tous les "systèmes non symétriques".

II-4-2- Calcul de $\gamma(t)$ et $\langle \mu^2 \rangle$

Dans ce cas, le moment électrique d'un tel "système" donné par la relation (7) s'écrit:

$$\vec{\mu}(t) = \vec{\mu}_{0} + \sum_{i=1}^{h-1} \Delta n_{i}(t) \quad \vec{\mu}_{i} - \sum_{i=1}^{h-1} \Delta n_{i}(t) \quad \vec{\mu}_{h}$$
(40)

$$= \dot{\mu}_{0}^{i} + \sum_{i=1}^{h-1} \Delta n_{i}(t) (\dot{\mu}_{i}^{i} - \dot{\mu}_{h}^{i})$$

Posons $\vec{\mu}_i = \vec{\mu}_i - \vec{\mu}_h$

La relation (40) s'écrit alors :

$$\vec{\mu}(t) = \vec{\mu}_{0} + \sum_{i=1}^{h-1} \Delta n_{i}(t) \quad \vec{\mu}_{i}^{i} \qquad (40')$$

-26-

(41)

)

La fonction de corrélation $\gamma(t)$ et le carré moyen $\langle \mu^2 \rangle$ s'écrivent:

$$\gamma(t) = \frac{\begin{array}{c} \mu_{0}^{2} + \Sigma \\ \circ \\ ij \end{array}}{\langle \mu^{2} \rangle} \left(\Delta n_{j}(0) \right) \left(\frac{\mu_{1}}{\mu_{j}} \right) \left(\frac{\mu_{1}}{\mu_{j}}$$

$$<\mu^{2}> = \mu_{0}^{2} + \sum_{ij}^{h-1} <\Delta n_{i}(0) \Delta n_{j}(0) > \dot{\mu}_{i}^{*} \dot{\mu}_{j}^{*}$$
 (43)

En introduisant la matrice **N** dont les éléments sont définis par : $N_{ij} = \overrightarrow{\mu}_{i}^{\prime} \cdot \overrightarrow{\mu}_{j}^{\prime}$ (44)

nous pouvons mettre les relations précédentes sous la forme matricielle suivante :

$$\gamma(t) = \frac{\mu_0^2 + Tr (\Delta (t). N)}{<\mu^2>}$$
(45)

$$<\mu^2 > = \mu_0^2 + Tr (\Delta.N)$$
 (46)

où Δ et Δ (t) sont des matrices de dimension h-1 définies par les relations (15) et (16).

Toutes ces expressions permettent en principe de calculer $\gamma(t)$ et $\langle \mu^2 \rangle$. Cependant, pour simplifier les calculs, nous pouvons introduire comme précédemment la forme diagonalisée de la matrice **R** définie par la relation(39). Les fonctions $\gamma(t)$ et $\langle \mu^2 \rangle$ se mettent sous la forme suivante :

$$\gamma(t) = \frac{\mu_o^2 + \mathrm{Tr} \left(\left[\exp(-\mathbf{R't}) \right] \cdot \Delta' \cdot \mathbf{N'} \right)}{\mu_o^2 + \mathrm{Tr} \left(\Delta' \cdot \mathbf{N'} \right)}$$
(47)

$$<\mu^2 > = \mu_0^2 + Tr (\Delta' . N')$$
 (48)

$$\Delta' = \mathbf{H}^{-1} \cdot \Delta \cdot \mathbf{H}$$
 (49)

 $N' = H^{-1} \cdot N \cdot H$ ⁽⁵⁰⁾

Notons encore une fois que les équations (47) et (48) qui sont formellement équivalentes aux relations (21) et (22), en diffèrent cependant par l'introduction de matrices de dimension h-1 au lieu de h.

avec

-27-

<u>Remarque</u>: Un cas particulier important est celui des systèmes qui possèdent un ou plusieurs états pour lesquels le moment dipolaire est nul. Ces états peuvent être caractérisés par le moment dipolaire $\vec{\mu}_h = o$. On remarque que dans ce cas, la matrice **N** est identique à la matrice Π . Comme précédemment, les relations (47) et (48) permettent de calculer facilement $\gamma(t)$ et $\langle \mu^2 \rangle$ si on connait les moments dipolaires $\vec{\mu}_i$, les probabilités de transition P_{ii}.

Dans ce qui suit, nous allons étudier quelques formes particulières des P_{ii}.

11-5- FORME DES PROBABILITES DE TRANSITION

II-5-1- Cas des dipôles sans interactions

Lorsque les interactions entre les dipôles et les corrélations spatiales entre leurs positions d'équilibre peuvent être négligées, nous pouvons admettre que la probabilité de transition peut se mettre sous la forme simple ;

$$P_{ij} = \gamma_{ij}^{o} n_{i}$$
(51)
$$\gamma_{ij}^{o} = \eta_{ij} \exp(-\frac{U_{ij}^{o}}{kT})$$
(52)

avec

où les n_{i i} sont des termes qui dépendent peu de la température.

Pour écrire ces expressions, nous avons admis que la probabilité pour qu'un dipôle passe d'un état i à un état j, par unité de temps, est proportionnelle au nombre de dipôles se trouvant dans l'état i.

Nous avons supposé, de plus, qu'elle dépend de la barrière de potentiel U_{ij}° entre ces deux états par l'intermédiaire du terme γ_{ij}° . Nous admettons ici que les U_{ij}° sont des constantes en l'absence d'interactions.

Notons que les n, peuvent être nuls pour certaines transitions. En reportant la relation (51) dans les équations (4), nous obtenons :

 $R_{ii} = \sum_{k=1}^{h} \gamma_{ik}^{o}$ $R_{ij} = -\gamma_{ji}^{o} \quad i \neq j$ (53)

Ces relations sont identiques à celles obtenues à partir des modèles de Hoffman. Elles ne tiennent pas compte du fait que les variables n_i ne sont pas indépendantes. Si par contre, on utilise les relations (35) et (36), on obtient :

$$R_{ii} = \sum_{k=1}^{n-1} \gamma_{ik}^{\circ} + \gamma_{ih}^{\circ} + \gamma_{hi}^{\circ}$$
(54)

$$R_{ij} = -\gamma_{ji}^{\circ} + \gamma_{hi}^{\circ} \qquad i \neq j$$

On note que dans ce cas, il n'est plus possible de faire une comparaison directe avec les relations obtenues par les méthodes de Hoffman. La comparaison ne peut se faire alors qu'au niveau des relations définitives donnant $\gamma(t)$ et $\langle \mu^2 \rangle$.

II-5-2- Cas des corrélations spatiales

Nous rencontrerons dans la suite de ce travail des cas où il existe des corrélations entre les mouvements des dipôles élémentaires, dues à des conditions d'encombrement stérique. C'est le cas par exemple où la probabilité de transition P_. dépend non seulement du nombre de dipôles qui se trouvent au départ dans la position d'équilibre i, mais aussi de la probabilité pour que l'état d'arrivée j ne soit pas occupé. Nous pouvons donc écrire les P_. sous la forme :

$$P_{ij} = \frac{\gamma_{ij}}{N} n_i (N' - n_j)$$
(55)

où γ_{ij}° a la même forme que précédemment et où N' est le nombre de places disponibles dans l'état j pour le "système" considéré.

Dans le cas où on ne tient pas compte de la dépendance des n_i , on obtient à l'aide de la relation (4) les éléments de la matrice **R** sous la forme :

$$R_{ii} = \frac{h}{k=1} \frac{1}{N!} \left[\gamma_{ik}^{\circ} (N' - n_{k}^{\circ}) + \gamma_{ki}^{\circ} n_{k}^{\circ} \right]$$

$$R_{ij} = -\frac{1}{N!} \left[\gamma_{ij}^{\circ} n_{i}^{\circ} + \gamma_{ji}^{\circ} (N' - n_{i}^{\circ}) \right] \qquad i \neq j$$
(56)

Si on utilise les relations (35) et (36), on obtient :

$$R_{ii} = \frac{h-1}{\sum_{k=1}^{\Sigma}} \left[\frac{\gamma_{ik}^{\circ}}{N^{*}} (N^{*}-n_{k}^{\circ}) + \frac{\gamma_{ki}^{\circ}}{N^{*}} n_{k}^{\circ} \right] + \gamma_{ih}^{\circ} \left[n_{i}^{\circ} + \sum_{k} n_{k}^{\circ} \right] + \frac{\gamma_{hi}^{\circ}}{N^{*}} \left[2N^{*} - (n_{i}^{\circ} + \sum_{k} n_{k}^{\circ}) \right] \right]$$

$$R_{ij} = -\frac{\gamma_{ij}^{\circ}}{N^{*}} n_{i}^{\circ} - \frac{\gamma_{ji}^{\circ}}{N^{*}} (N^{*}-n_{i}^{\circ}) + \frac{\gamma_{ih}^{\circ}}{N^{*}} n_{i}^{\circ} + \frac{\gamma_{hi}^{\circ}}{N^{*}} (N^{*}-n_{i}^{\circ}) i \neq j$$

$$(57)$$

Nous étudierons dans la suite d'autres types de corrélations donnant lieu à des formes différentes des probabilités de transition.

II-6- CAS DE PLUSIEURS CATEGORIES DE DIPOLES

En pratique, nous rencontrerons souvent des diélectriques dans lesquels les dipôles élémentaires se trouvant dans un système ne sont pas tous identiques. C'est le cas des zéolithes que nous étudierons par la suite. Les différents dipôles appartiennent alors à plusieurs catégories distinctes. Nous définirons une "catégorie" de dipôles par une relation du type (35) :

$$\sum_{i=1}^{\infty} n_i = N$$

où N" est le nombre de dipôles de la catégorie.

Lorsque les dipôles appartenant aux différentes catégories sont sans interactions, la matrice \mathbf{R} peut se mettre sous la forme d'une super-matrice dont les seules matrices composantes se trouvent sur la diagonale principale. Nous avons :

		R ⁽¹⁾	ο.	• •	• • •	0]
		0	R ⁽²⁾ .	••	•••	0
	•					
		•				
R		•				
		•				
		•				
		ο	• • •	••	• • • •	$\mathbf{R}^{(n)}$
						1

où les **R**⁽ⁱ⁾ sont les matrices associées aux n catégories de dipôles appartenant au système.

La matrice Δ a la même structure que la matrice R .

 $\Delta = \begin{bmatrix} \Delta^{(1)} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \Delta^{(2)} & \cdots & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$ La matrice Π se met sous la forme : $N = \begin{bmatrix} N^{(11)} & N^{(12)} & \cdots & N^{(1n)} \\ N^{(21)} & N^{(22)} & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & &$

Wacrenier⁽¹²⁾ a montré que, dans ce cas, seules interviennent les sous-matrices $N^{(ii)}$ de la super-matrice N .

La matrice R peut être diagonalisée par une matrice H de même structure que celle-ci.



Notons que la diagonalisation de la matrice **R** se ramène à la diagonalisation de chacune des matrices $\mathbf{R}^{(i)}$, et que le calcul de chaque matrice $\mathbf{H}^{(i)}$ se fait séparément.

Ceci entraîne une grande simplification dans les calculs.

II-7- CONCLUSION

Nous avons développé dans ce chapitre le modèle phénoménologique de J.M. Wacrenier⁽¹²⁾ qui permet d'interpréter les phénomènes de relaxation diélectrique intervenant en basse fréquence dans les solides. Cette théorie était appliquée jusqu'à présent aux cas des dipôles pouvant effectuer des sauts entre puits de potentiel équivalents ; nous l'avons étendue aux cas très généraux des systèmes possédant des puits non équivalents.

Dans le chapitre suivant, nous appliquons cette nouvelle méthode à l'étude de modèles simples de diélectriques déjà traités dans la littérature.

-32-
CHAPITRE III : APPLICATION A L'ETUDE DE CAS PARTICULIERS.

Dans ce chapitre, nous traitons à l'aide de la théorie précédente, à titre d'exemple, quelques cas simples de diélectriques dont certains ont déjà été étudiés dans la littérature.

III-1- MODELES A SITES NON IDENTIQUES

III-1-1- Modèle à 2 positions d'équilibre

Ce cas particulier a déjà été traité par Hoffman⁽⁵⁾ et nous avons vu qu'il pouvait l'être aussi par la théorie de Cole.

Considérons un échantillon de matériau diélectrique isotrope qui comporte par unité de volume N dipôles élémentaires sans interactions. Chaque dipôle a deux positions d'équilibre non équivalentes correspondant à des orientations du moment dipolaire séparées par un angle de 180°. Ces positions correspondent à deux puits de potentiel de profondeur différente (figure 1). Nous appellerons μ_1 et μ_2 la valeur du moment dipolaire associée au dipôle se trouvant respectivement dans la position 1 et 2.



En l'absence d'interactions, les probabilités de transition peuvent se mettre sous la forme (II-51). Le tableau des P₁ s'écrit :

$$\begin{bmatrix} P_{ij} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \gamma_1 n_1 \\ & & \\ \gamma_2 (1-n_1) & 0 \end{bmatrix}$$

où nous avons utilisé la relation (II-37).

-35-

et où

$$\gamma_1 = \eta \exp\left(\frac{-U_1}{kT}\right)$$
$$\gamma_2 = \eta \exp\left(\frac{-U_2}{kT}\right)$$

 U_1 et U_2 sont respectivement la profondeur des puits l et 2.

Les relations (II-4) et (II-6) donnent les éléments des matrices **R** et **B** de dimension l. Nous avons :

$$\mathbf{R} = \gamma_1 + \gamma_2$$
$$\mathbf{B} = \gamma_1 \mathbf{n}_1^\circ + \gamma_2(1 - \mathbf{n}_1^\circ)$$

où n_1° représente le nombre moyen de dipôles du système qui se trouvent dans le site l.

La matrice Δ de dimension l est définie par la relation (II-5'), ce qui donne :

$$\Delta = \frac{\gamma_1 n_1^{\circ} + \gamma_2 (1 - n_1^{\circ})}{2(\gamma_1 + \gamma_2)}$$

La matrice N définie par la relation (44) s'écrit :

$$\mathbf{N} = (\vec{\mu}_1 - \vec{\mu}_2)^2 = (\mu_1 + \mu_2)^2$$

Le moment dipolaire à l'équilibre $\vec{\mu}_0$ est donné par :

$$\vec{\mu}_{o} = n_{1}^{\circ} \vec{\mu}_{1} + n_{2}^{\circ} \vec{\mu}_{2}$$
Posons : x = exp ($-\frac{U_{1}-U_{2}}{kT}$)

Le carré moyen du moment dipolaire $\langle \mu^2 \rangle$ et la fonction de corrélation $\gamma(t)$ donnés par les relations(II-45) et (II-46) se mettent alors sous la forme :

$$<\mu^{2}> = \frac{(\mu_{1} - x \mu_{2})^{2} + x (\mu_{1} + \mu_{2})^{2}}{(1 + x)^{2}}$$
 (2)

(1)

$$\gamma(t) = \frac{1}{\langle \mu^2 \rangle} \frac{1}{(1+x)^2} \left[(\mu_1 - x\mu_2)^2 + x(\mu_1 + \mu_2)^2 e^{-(\gamma_1 + \gamma_2)t} \right]$$
(3)

Nous retrouvons les résultats obtenus avec la méthode de Cole.

III-1-2- Etude du chloropentamethylbenzène



La relaxation diélectrique des cristaux de chloropentaméthylbenzène a déjà été étudiée à l'aide de la théorie de Hoffman par Balcou⁽¹⁴⁾. Celui-ci admet l'existence de deux positions privilégiées opposées pour les atomes de chlore comme semble le montrer des mesures radiocristallographiques.

Le moment dipolaire de la molécule occupe deux directions privilégiées notées l et 4, la probabilité d'occupation des quatre autres sites étant moins grande (figure 3).









Le diagramme énergétique est donné par la figure (4). Balcou admet qu'une molécule quittant un puits a une probabilité égale de retomber dans chacun des cinq autres puits.

Nous supposons qu'il n'y a pas d'interactions entre les dipôles et pas de corrélations entre leurs mouvements. Le tableau des probabilités de transition se met sous la forme :

$$\begin{bmatrix} P_{ij} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \gamma_1 n_1 \\ \gamma_2 n_2 & 0 & \gamma_2 n_2 & \gamma_2 n_2 & \gamma_2 n_2 & \gamma_2 n_2 \\ \gamma_2 n_3 & \gamma_2 n_3 & 0 & \gamma_2 n_3 & \gamma_2 n_3 & \gamma_2 n_3 \\ \gamma_1 n_4 & \gamma_1 n_4 & \gamma_1 n_4 & 0 & \gamma_1 n_4 & \gamma_1 n_4 \\ \gamma_2 n_5 & \gamma_2 n_5 & \gamma_2 n_5 & \gamma_2 n_5 & 0 & \gamma_2 n_5 \\ \gamma_2 n_6 & 0 \end{bmatrix}$$

avec $\gamma_1 = \eta \exp\left(\frac{-\theta_1}{kT}\right)$

 $\gamma_2 = \eta \exp\left(\frac{-U_2}{kT}\right)$

n_i représente le nombre de dipôles dans le système qui se trouvent dans le site i. U₁ est la profondeur des puits 1 et 4 et U₂ la profondeur des puits 2,3,5 et 6.

(8)

Les matrices R et B s'écrivent :

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} 5\gamma_1 & -\gamma_2 & -\gamma_2 & -\gamma_1 & -\gamma_2 & -\gamma_2 \\ -\gamma_1 & 5\gamma_2 & -\gamma_2 & -\gamma_1 & -\gamma_2 & -\gamma_2 \\ -\gamma_1 & -\gamma_2 & 5\gamma_2 & -\gamma_1 & -\gamma_2 & -\gamma_2 \\ -\gamma_1 & -\gamma_2 & -\gamma_2 & 5\gamma_1 & -\gamma_2 & -\gamma_2 \\ -\gamma_1 & -\gamma_2 & -\gamma_2 & -\gamma_1 & 5\gamma_2 & -\gamma_2 \\ -\gamma_1 & -\gamma_2 & -\gamma_2 & -\gamma_1 & -\gamma_2 & 5\gamma_2 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{B} = 2 \mathbf{n}_{1}^{\circ} \mathbf{\gamma}_{1}$$

$$\begin{bmatrix} 5 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & 5 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 5 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & 5 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & -1 & 5 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 5 \end{bmatrix}$$

où n° représente la population du niveau 1 dans un système à l'équilibre.

La matrice **Π** s'écrit :

	1						٦
	2	1	-1	-2	-1	1	
Π = 2 μ ²	- 1	2	1	- 1	-2	-1	
	-1	1	2	1	-1	-2	
	-2	-1	1	2	1	-1	
	-1	-2	-1	1	2	1	
	1	-1	-2	-1	1	2	
							l

La diagonalisation de la matrice **R** s'effectue à l'aide de la méthode préconisée par Williams et Cook $^{(15)}$, basée sur la théorie des groupes.

La forme diagonale de R s'écrit :





-38-



La matrice **N'** s'écrit :

	0	0	0	0	0	0	
	0	0	0	0	0	0	
	0	0	0	0	0	0	
$\Pi' = \mu^2$	0	0	0	2	$\sqrt{2}$	0	
	0	0	0	$\sqrt{2}$	1	0	ł
	0	0	0	0	0	3	
							Ł

Les relations (II-30) et (II-31) permettent de calculer le carré moyen du moment dipolaire < μ^2 > et la fonction de corrélation $\gamma(t)$.

$$<\mu^2> = (2 n_1^{\circ} + 4 n_2^{\circ}) \mu^2$$
 (9)

où n_1° et n_2° représentent respectivement le nombre moyen de dipôles dans les sites 1,4 et 2,3,5,6.

La fonction de corrélation s'écrit:

$$\gamma(t) = \frac{\gamma_2 \exp(-6\gamma_1 t) + 2\gamma_1 \exp(-6\gamma_2 t)}{\gamma_2 + 2\gamma_1}$$
(10)

Ce modèle montre l'existence de 2 domaines élémentaires dont les temps de relaxation sont $\tau_1 = \frac{1}{6\gamma_1}$ et $\tau_2 = \frac{1}{6\gamma_2}$. Ces résultats coıncident avec ceux trouvés par Balcou à l'aide de la théorie de Hoffman. -39-

III-1-3- Modèles à six positions d'équilibre dans l'espace



Considérons encore à titre d'exemple, un diélectrique isotrope composé de N dipôles par unité de volume ayant chacun 6 positions d'équilibre situées le long de 3 axes orthogonaux (figure 5). Nous supposons que la probabilité d'occupation des sites 1 et 6 est plus grande que celle des sites 2,3,4 et 5.

Le diagramme énergétique est alors le suivant :



La figure 6 représente les puits de potentiel dans le plan contenant les positions d'équilibre 1,2,6,4 et la figure 7 représente les puits de potentiel dans le plan contenant les positions d'équilibre 2,3,4,5.

Nous supposons que les dipôles ne peuvent effectuer des transitions que d'une position d'équilibre à une des quatre positions d'équilibre les plus proches.

Nous admettons, comme précédemment, qu'il n'y a pas d'interactions entre les dipôles. Dans ce cas, le tableau des probabilités de transition s'écrit :

$$\begin{bmatrix} P_{ij} \end{bmatrix} = \begin{cases} 0 & \gamma_1 n_1 & \gamma_1 n_1 & 0 & \gamma_1 n_1 & \gamma_1 n_1 \\ \gamma_2 n_2 & 0 & \gamma_3 n_2 & 0 & \gamma_3 n_2 & \gamma_2 n_2 \\ \gamma_2 n_3 & \gamma_3 n_3 & 0 & \gamma_3 n_3 & 0 & \gamma_2 n_3 \\ \gamma_2 n_4 & 0 & \gamma_3 n_4 & 0 & \gamma_3 n_4 & \gamma_2 n_4 \\ \gamma_2 n_5 & \gamma_3 n_5 & 0 & \gamma_3 n_5 & 0 & \gamma_2 n_5 \\ 0 & \gamma_1 n_6 & \gamma_1 n_6 & \gamma_1 n_6 & \gamma_1 n_6 & 0 \end{bmatrix}$$

où

$$\gamma_{1} = \eta \exp\left(\frac{1}{kT}\right)$$
$$\gamma_{2} = \eta \exp\left(\frac{-U_{2}}{kT}\right)$$
$$\gamma_{3} = \eta \exp\left(\frac{-U_{3}}{kT}\right)$$

-U,

La géométrie du modèle et le tableau des probabilités de transition nous permettent de calculer les matrices R, B et Π . Ces matrices sont données dans l'annexe III ainsi que leur forme diagonale R', B' et Π' .

A l'aide de ces résultats, nous obtenons :

$$\langle \mu^2 \rangle = (2n_1^{\circ} + 4n_2^{\circ})\mu^2$$
 (12)

où n_1° et n_2° représentent respectivement le nombre moyen de dipôles du système se trouvant dans les sites 1,6 et 2,3,4,5.

$$\gamma(t) = \frac{1}{(1+2x)} \left(\exp \left[-4\gamma_1 t \right] + 2x \exp \left[-(\gamma_2 + \gamma_3) t \right] \right)$$
(13)

où nous avons posé :

$$x = \exp \frac{U_1 - U_2}{kT}$$
 (14)

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Williams et Cook⁽¹⁵⁾.

-41-

III-2- MODELES POSSEDANT DES ETATS POUR LESQUELS LE MOMENT DIPOLAIRE EST NUL

Nous avons vu au chapitre précédent qu'un cas particulier important est celui des systèmes qui possèdent un ou plusieurs états pour lesquels le moment dipolaire est nul.

C'est le cas par exemple du succinonitrile en phase plastique dont la molécule ne peut passer de l'état cis à l'état trans que par l'intermédiaire d'un état transitoire caractérisé par un moment dipolaire nul. Nous allons étudier quelques systèmes de ce type.

III-2-1- Modèle à six positions d'équilibre



Figure 8

Considérons un diélectrique isotrope contenant, par unité de volume, N dipôles sans interactions de moment $\dot{\mu}$. Nous supposons que chaque dipôle a six positions d'équilibre équivalentes situées dans un plan et séparées par un angle de 60° (fig.8).

Nous admettons que le passage d'une position d'équilibre à une autre quelconque ne peut se faire que par l'intermédiaire d'un état transitoire caractérisé par le moment dipolaire $\dot{\mu}_{h} = 0$.

La figure 9 donne un exemple de diagramme énergétique correspondant.



Figure 9

--42-

Dans le cas de dipôles sans interactions, les probabilités de transition s'écrivent :

$$P_{ih} = \gamma_{o} n_{i}$$

$$P_{hi} = \gamma' n_{h}$$

$$P_{ij} = 0$$

$$\gamma_{o} = \eta \exp\left(\frac{-U_{o}}{kT}\right)$$
(15)

avec

 $\gamma' = \eta \exp\left(\frac{-U'}{kT}\right)$ (16)

où n_i et n_h représentent respectivement le nombre de dipôles du système se trouvant dans l'état i et dans l'état transitoire.

En utilisant les équations (II-4) et en tenant compte de la relation (II-37), nous obtenons une matrice \mathbf{R} régulière de dimension 6 qui a la forme suivante :

$$\mathbf{R} = \gamma^{\circ} \mathbf{I} + \gamma' \mathbf{A}$$
(17)

Les équations (II-6) donnent les éléments de la matrice ${f B}$ de dimension 6.

$$\mathbf{B} = 2 \gamma^{\circ} \mathbf{n}_{i}^{\circ} \mathbf{I}$$
(18)

où l est la matrice unité de dimension 6 et où A est une matrice de dimension 6 dont les éléments sont définis par :

a., = 1 ¥ i,j

$$\mathbf{N} = \frac{\mu^2}{2}$$

$$\begin{vmatrix}
2 & 1 & -1 & -2 & -1 & 1 \\
1 & 2 & 1 & -1 & -2 & -1 \\
-1 & 1 & 2 & 1 & -1 & -2 \\
-2 & -1 & 1 & 2 & 1 & -1 \\
-1 & -2 & -1 & 1 & 2 & 1 \\
1 & -1 & -2 & -1 & 1 & 2
\end{vmatrix}$$

La théorie des groupes permet de trouver la matrice H régulière, de dimension 6, qui diagonalise R.



La matrice ${\ensuremath{\mathsf{B}}}$ ' est identique à la matrice ${\ensuremath{\mathsf{B}}}$.

La matrice N' s'écrit :



L'élément diagonal non nul de la matrice N' correspond à la représentation irréductible A_{2u} du groupe D_{4h} qui donne un mode actif en diélectrique.



La relation (II-34) permet de calculer tous les éléments de la matrice Δ '.



Toutes ces expressions permettent de calculer < μ^2 > et $\gamma(t)$ à partir des équations (II-47) et (II-48).

$$\langle \mu^2 \rangle = 6 n_1^{\circ} \mu^2$$
 (19)
= $(1 - n_h^{\circ}) \mu^2$
 $\gamma(t) = \exp(-t/\tau)$ (20)

avec $\tau = \frac{1}{\gamma^{\circ}}$

On remarque l'existence d'un seul temps de relaxation.

Notons que lorsque U' tend vers zéro, on est ramené au cas simple d'un système à deux puits de potentiel identiques.

On a : $<\mu^2> = \mu^2$

III-2-3- Modèle à douze positions d'équilibre



Considérons enfin un dernier exemple de diélectrique composé de N dipôles par unité de volume, qui peuvent occuper chacun 12 positions d'équilibre. Dans ces 12 positions d'équilibre, le moment dipolaire est dirigé vers les milieux des côtés du cube (figure 10).

Figure 10

Nous supposons que les 12 positions d'équilibre sont équivalentes et qu'une transition ne peut se faire que par l'intermédiaire d'un état transitoire h dont le moment dipolaire est nul.

Dans le cas de dipôles sans interactions, les probabilités de transition sont encore données par les relations (15).

Les matrices \mathbf{R} et \mathbf{B} sont données par les relations (17)et (18) dans lesquelles la matrice \mathbf{I} est une matrice unité de dimension 12 et \mathbf{A} une matrice de dimension 12 dont tous les éléments sont égaux à 1.

On montre par un calcul analogue à celui du paragraphe III $\neg 2 \neg 1$ que $\langle \mu^2 \rangle$ et $\gamma(t)$ se mettent sous la forme :

$<\mu^2> = 12 n_{i}^{o} \mu^2$	(21)
$= (1 - n_h^{\circ}) \mu^2$	
$\gamma(t) = \exp(-t/\tau)$	(22)

avec

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

Nous observons que dans tous les cas que nous venons de traiter, les résultats sont obtenus de manière relativement simple et directe. Les mêmes cas étudiés à l'aide des méthodes antérieures donnent lieu en général à des calculs beaucoup plus complexes. Notons également que dans ce chapitre, nous n'avons étudié que le cas des systèmes contenant des dipôles sans interactions. L'étude de la relaxation diélectrique dans les zéolithes de type A et X va nous conduire à étudier des systèmes dans lesquels il existe des corrélations entre les mouvements des dipôles. CHAPITRE IV : ETUDE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES ZEOLITHES DE TYPE A.

Dans ce Chapitre, nous appliquons la théorie phénoménologique présentée précédemment à l'étude de la relaxation diélectrique dans les zéolithes de type A. Dans le paragraphe I-2-4, nous avons indiqué que les principales propriétés diélectriques des zéolithes 4A pouvaient être interprétées par le modèle de A. Chapoton. Nous avons noté cependant que celui-ci ne permet pas de tenir compte de tous les déplacements des cations.

Afin d'obtenir une description plus complète du phénomène de relaxation, J.M. Wacrenier associe un "système" défini précédemment à une cavité de zéolithe. Ce nouveau modèle permet de prendre en considération les déplacements des cations dans les sites S_{2A} et les corrélations entre leurs mouvements.

Dans ce paragraphe, nous présentons ce modèle et rappelons ensuite brièvement les résultats des calculs.

IV-1-1- Présentation du modèle

Nous pouvons représenter une cavité de zéolithe par un "système" qui possède un moment dipolaire $\vec{\mu}$. Ce moment résulte de la superposition des moments des dipôles élémentaires associés à chaque ensemble "cation - site anionique" qui se trouvent dans la cavité.

Chaque cavité d'une zéolithe contient 8 dipôles associés aux cations situés dans les sites S_{1A} et 4 dipôles associés aux cations situés dans les sites S_{2A} .



Les 8 sites S_{IA} sont situés sur les blocs élémentaires, donc aux sommets d'un cube inscrit dans la cavité (figure 1).

Dans chaque site, le moment dipolaire a 3 positions d'équilibre que nous prendrons, pour des raisons de symétrie, suivant les arêtes du cube.











Pour simplifier les calculs, nous ne considérons que les directions des positions d'équilibre. Il y en a 6 distinctes, situées le long de 3 axes orthogonaux (figure 2).

Nous pouvons admettre d'après les résultats de Reed et Breck⁽¹⁶⁾ qu'il n'y a pas d'échange entre les cations des sites S_{1A} . Nous admettons de plus qu'il n'y a qu'un dipôle par site S_{1A} .

Les 6 sites S_{2A} sont situés au voisinage des canaux et donc sur les faces d'un cube inscrit dans la cavité et de même orientation que le précédent (figure 3). Les résultats de Howell⁽¹⁷⁾ nous indiquent que dans chaque site, le dipôle possède 4 positions d'équilibre dirigées parallèlement aux arêtes du cube.

Comme précédemment, nous ne distinguerons que les directions des positions d'équilibre. Il y en a 6 distinctes numérotées sur la figure 4, qui sont dirigées le long de 3 axes orthogonaux.

-50-



Les 4 cations occupant les sites S_{2A} peuvent passer d'un site à un autre. Mais des conditions d'encombrement stérique montrent qu'il existe des corrélations entre les mouvements des cations occupant ces sites. En effet, chaque site S_{2A} d'une cavité se trouve au voisinage d'un autre site S_{2A} appartenant à une cavité voisine, et qui possède les mêmes positions d'équilibre. Les résultats de Howell nous permettent de calculer les distances séparant les cations dans ces sites. Nous sommes alors amenés à ad-

Figure 5

mettre que si une position i dans un site est occupée, les 5 positions les plus proches du site considéré et du site voisin sont inoccupées. Par exemple, si la position 4 du site occupant la face supérieure du cube, représentée sur la figure 5,est occupée, les positions 2 et 5 du site considéré et les positions 2', 4' et 5' du site appartenant à la cavité voisine sont inoccupées.

Ces remarques nous amènent à faire les hypothèses suivantes :

a) une transition dans un site ne peut se faire que d'une position à une autre immédiatement voisine et à condition que la position opposée à la position initiale soit vide ainsi que la position homologue du site appartenant à la cavité voisine.

Par exemple, la transition $1 \rightarrow 2$ illustrée sur la figure 5 n'est possible que si la position 6 est vide ainsi que la position 6' appartenant au site de la cavité voisine.

b) Les transitions de site à site sont possibles entre positions d'équilibre les plus proches appartenant à des sites de la même cavité. L'absence de conductivité du matériau interdit les sauts entre sites appartenant à des cavités voisines.

Par exemple, la transition $1 \rightarrow 3$ illustrée sur la figure 5 est possible. Cependant, elle ne peut avoir lieu que si les positions 2, 3, 5 du site d'arrivée et 2', 3', 5' du site voisin sont inoccupées.

Nous pouvons enfin admettre, d'après les résultats de Reed et Breck (16) qu'il n'y a pas d'échange de cations entre les sites S_{1A} et S_{2A}.

En résumé, chaque cavité peut être représentée par un "système" comprenant 2 catégories de dipôles entre lesquels il n'y a pas d'échanges : les dipôles situés dans les sites S_{1A} appelés "dipôles de la catégorie 1" et les dipôles situés dans les sites S_{2A} appelés "dipôles de la catégorie 2".

IV-1-2- Forme générale des matrices

Dans le cas où les interactions entre cations sont faibles, la matrice **R** peut se mettre sous la forme d'une super-matrice dont les seules matrices composantes se trouvent sur la diagonale principale. Nous avons :

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} \mathbf{R}^{(1)} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{R}^{(2)} \end{bmatrix}$$

où $\mathbf{R}^{(1)}$ et $\mathbf{R}^{(2)}$ sont les matrices associées respectivement aux dipôles des catégories 1 et 2.

La matrice **B** a la même structure que **R** et s'écrit :

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \mathbf{B}^{(1)} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{B}^{(2)} \end{bmatrix}$$

La matrice Π se met sous la forme :
$$\mathbf{\Pi} = \begin{bmatrix} \mathbf{\Pi}^{(11)} & \mathbf{\Pi}^{(12)} \\ \mathbf{\Pi}^{(21)} & \mathbf{\Pi}^{(22)} \end{bmatrix}$$

matrices

On peut montrer à partir de la relation (II-32) que seules les sous- $\Pi^{(ii)}$ interviennent dans le calcul de < μ^2 > et $\gamma(t)^{(12)}$.

Nous pouvons donc considérer séparément les deux catégories de dipôles pour calculer les matrices $\mathbf{R}^{(1)}$, $\mathbf{B}^{(1)}$, $\mathbf{\Pi}^{(11)}$ et $\mathbf{R}^{(2)}$, $\mathbf{B}^{(2)}$ et $\mathbf{\Pi}^{(22)}$.

-52-

IV-1-3- Calcul de $\langle \mu^2 \rangle$ et de $\gamma(t)$

Les hypothèses et les remarques que nous avons faites dans le paragraphe IV-1-1, nous permettent d'écrire les tableaux $|P_{ij}|^{(1)}$ et $|P_{ij}|^{(2)}$ des probabilités de transition de chacune des catégories de dipôles comme suit.

Pour les dipôles de la catégorie 1, les probabilités sont de la forme :

$$P_{ij}^{(1)} = \gamma_{l} n_{i}^{(1)}$$
(1)

Pour les dipôles de la catégorie 2, les probabilités peuvent s'écrire :

$$P_{12}^{(2)} = \frac{\gamma_2}{N_2^{\dagger}} n_1^{(2)} (N_2^{\dagger} - n_6^{(2)}) + \frac{\Gamma_2}{N_2^{\dagger}} n_1^{(2)} (N_2^{\dagger} - n_2^{(2)}) (N_2^{\dagger} - n_3^{(2)}) (N_2^{\dagger} - n_4^{(2)})$$
(2)

n_i⁽¹⁾ représente le nombre de dipôles de la catégorie l se trouvant dans la position d'équilibre i.

 $p_i^{(2)}$ représente le nombre de dipôles de la catégorie 2 dans la position i. N'2 représente le nombre de dipôles de la catégorie 2 appartenant au "système". Les γ_2 et Γ_2 sont liés respectivement aux transitions dans un site et aux transitions de site à site. (nous supposerons $\gamma_2 >> \Gamma_2$).

Les autres $P_{ij}^{(1)}$ et $P_{ij}^{(2)}$ s'obtiennent de manière analogue. A partir des tableaux des probabilités de transition relatifs à chacune des 2 catégories de dipôles, nous pouvons calculer les matrices $\mathbf{R}^{(1)}$, $\mathbf{R}^{(2)}$, $\mathbf{B}^{(1)}$ et $\mathbf{B}^{(2)}$, et en tirer les expressions de $\langle \mu^2 \rangle$ et $\gamma(t)$.

Ces calculs ont été fait par J.M. Wacrenier. Nous rappelons ici uniquement les résultats.

Le carré moyen du moment dipolaire est donné par l'expression :

$$\langle \mu^2 \rangle = 8 \ \mu_1^2 + \frac{10}{3} \ \mu_2^2$$
 (3)

où μ_1 et μ_2 sont respectivement la valeur du moment dipolaire des dipôles de la catégorie 1 et 2.

(5)

La fonction de corrélation s'écrit :

$$\gamma(t) = a_1 \exp(-\frac{t}{\tau_1}) + a_2 \exp(-\frac{t}{\tau_2})$$
 (4)

avec

$$a_{1} = \frac{8 \mu_{1}^{2}}{8 \mu_{1}^{2} + \frac{10}{3} \mu_{2}^{2}}$$

$$a_2 = \frac{\frac{10}{3} \mu_2^2}{8 \mu_1^2 + \frac{10}{3} \mu_2^2}$$

$$\tau_{1} = \frac{1}{4 \gamma_{1}}$$

$$\tau_{2} = \frac{1}{4 \gamma_{2} + \frac{25}{9} \Gamma_{2}} \neq \frac{1}{4 \gamma_{2}}$$

Ces relations sont très proches de celles obtenues par Chapoton⁽¹⁾. Notons cependant la présence du facteur $\frac{10}{3}$ devant μ_2^2 introduit par la prise en considération des corrélations entre les mouvements des cations dans les sites S_{2A}. J.M. Wacrenier a montré qu'il était possible, à partir des résultats expérimentaux, et à l'aide des relations (3), (4) et (5) de calculer les valeurs numériques des grandeurs μ_1 , μ_2 , τ_1 et τ_2 qui caractérisent les propriétés diélectriques de la zéolithe 4A. De même, nous allons montrer dans ce qui suit que la méthode utilisée permet d'étudier la relaxation diélectrique dans les autres zéolithes de type A.

IV-2- ZEOLITHE 3A

Nous pouvons représenter une cavité de zéolithe 3A par un "système" comprenant 3 catégories de dipôles : les dipôles de la catégorie 1 associés aux 3 cations Na se trouvant dans les sites S_{1A}, les dipôles de la catégorie 2 associés aux 5 cations K se trouvant dans les sites S_{1A} et les dipôles de la catégorie 3 associés aux 4 cations K se trouvant dans les sites S_{2A}. Dans le cas où les interactions dipolaires sont faibles, les 3 catégories de cations peuvent être considérées comme indépendantes. La matrice de relaxation **R** prend alors la forme d'une super-matrice dont les seules matrices composantes se trouvent sur la diagonale principale.



où $\mathbf{R}^{(1)}$, $\mathbf{R}^{(2)}$, $\mathbf{R}^{(3)}$ sont les matrices de relaxation relatives à chacune des 3 catégories de dipôles.

La matrice B a la même structure que la matrice R .

Dans le cas où les interactions dipolaires peuvent être négligées, nous pouvons donc étudier séparément chacune des 3 catégories de dipôles.

IV-2-1- Etude des dipôles de la catégorie 1

Comme précédemment, nous ne considérons pour simplifier les calculs que les 6 directions distinctes des positions d'équilibre des dipôles dans les sites S_{1A} (figure 2).

Nous admettons qu'il n'y a pas d'échange de cations entre les sites S_{1A} .

Ces dipôles ne peuvent effectuer que des transitions dans un même site. En numérotant les positions d'équilibre de l*a* manière indiquée sur la figure (2), nous pouvons écrire les $P_{ij}^{(1)}$ sous la forme :

$$P_{ij}^{(1)} = \gamma_{1} n_{i}^{(1)}$$
(6)

où $n_i^{(1)}$ est le nombre de cations Na dans le "système" qui se trouvent dans la position i.

 γ_1 est lié aux transitions dans un site des dipôles de la catégorie 1. Le calcul des matrices $\mathbf{R'}^{(1)}$, $\mathbf{B'}^{(1)}$ et $\Pi'^{(1)}$ est identique à celui effectué dans l'étude de la relaxation des dipôles de la catégorie 1 des zéolithes 4A par Wacrenier⁽¹²⁾.

 $n_o^{(1)}$ représente ici le nombre moyen de cations Na dans chaque position d'équilibre.

$$n_0^{(1)} = \frac{3}{6} = \frac{1}{2}$$

IV-2-2- Etude des dipôles de la catégorie 2

Les dipôles de la catégorie 2 sont associés aux 5 cations K se trouvant dans les sites S_{1A} .

Le calcul des matrices $\mathbf{R'}^{(2)}$, $\mathbf{B'}^{(2)}$ et $\mathbf{\Pi'}^{(2)}$ s'effectue de la même manière que le calcul des matrices $\mathbf{R'}^{(1)}$, $\mathbf{B'}^{(1)}$ et $\mathbf{\Pi'}^{(1)}$, mais en introduisant cette fois les grandeurs γ_2 , $n_0^{(2)}$ et μ_2 au lieu des grandeurs γ_1 , $n_0^{(1)}$ et μ_1 . γ_2 est lié aux transitions dans un site des dipôles de la catégorie 2. $n_0^{(2)}$ représente le nombre moyen de cations K dans chaque position d'équilibre. On $\mathbf{a} n_0^{(2)} = \frac{5}{6}$. μ_2 est le moment des dipôles de la catégorie 2.

IV-2-3- Etude des dipôles de la catégorie 3

Ils sont associés aux 4 cations K situés dans les sites S_{2A} . Nous avons vu au paragraphe IV-1-1 que les sites S_{2A} étaient situés au centre des faces d'un cube inscrit dans la cavité. Dans chaque site, le moment dipolaire possède 4 positions d'équilibre parallèles aux arêtes du cube (figure 3). Mais comme précédemment, nous ne considérerons que les 6 directions distinctes de ces positions d'équilibre numérotées sur la figure 4.

En reprenant les hypothèses du paragraphe IV-1-1, nous pouvons écrire les probabilités de transition des cations K dans les sites S_{2A} de la façon suivante :

$$P_{12}^{(3)} = \gamma_3 \frac{n_1^{(3)}}{N^{(3)}} (N^{(3)} - n_6^{(3)}) + \Gamma_3 \frac{n_1^{(3)}}{N^{(3)}} (N^{(3)} - n_2^{(3)}) (N^{(3)} - n_3^{(3)}) (N^{(3)} - n_4^{(3)})$$
(7)

Les autres $P_{ij}^{(3)}$ s'obtiennent de façon analogue.

 $n_i^{(3)}$ est le nombre de dipôles de la catégorie 3 dans la position d'équilibre i. N⁽³⁾ est le nombre de dipôles de la catégorie 3 se trouvant dans le système. (N⁽³⁾ = 4).

 γ_3 et Γ_3 sont liés respectivement aux transitions dans un site et aux transitions de site à site.

Notons que les calculs sont identiques à ceux effectués dans l'étude de la relaxation des dipôles de la catégorie 2 des zéolithes 4A⁽¹²⁾. IV-2-4- Calcul de $<\mu^2>$ et $\Upsilon(t)$

Le carré moyen du moment dipolaire <µ²> et la fonction de corrélation $\gamma(t)$ sont donnés par les relations (II-30) et (II-31).

A l'aide des résultats des trois paragraphes précédents, nous pouvons écrire :

$$<\mu^2> = 3 \ \mu_1^2 + 5 \ \mu_2^2 + \frac{\frac{40}{3} + \frac{500}{54} \ \frac{\Gamma_3}{\gamma_3}}{4 + \frac{25}{9} \ \frac{\Gamma_3}{\gamma_3}} \qquad \mu_3^2$$

Remarquons que le coefficient de μ_3^2 comprend des termes en $\frac{\Gamma_3}{\gamma_3}$ qui traduisent les corrélations entre les mouvements des cations.

Ces termes dépendent exponentiellement de la température. Ceci est en contradiction avec tous les résultats expérimentaux obtenus jusqu'à présent. Nous pouvons donc admettre que ces termes restent toujours petits devant l et écrire < μ^2 > sous la forme :

$$\langle \mu^2 \rangle = 3 \ \mu_1^2 + 5 \ \mu_2^2 + \frac{10}{3} \ \mu_3^2$$
 (8)

La fonction de corrélation s'écrit :

$$\gamma(t) = a_1 \exp(-\frac{t}{\tau_1}) + a_2 \exp(-\frac{t}{\tau_2}) + a_3 \exp(-\frac{t}{\tau_3})$$
 (9)

avec

$$a_{1} = \frac{3 \mu_{1}^{2}}{3 \mu_{1}^{2} + 5 \mu_{2}^{2} + \frac{10}{3} \mu_{3}^{2}}$$

$$a_2 = \frac{5 \ \mu_2^2}{3 \ \mu_1^2 + 5 \ \mu_2^2 + \frac{10}{3} \ \mu_3^2}$$

$$a_{3} = \frac{\frac{10}{3} \quad \mu_{3}^{2}}{3 \quad \mu_{1}^{2} + 5 \quad \mu_{2}^{2} + \frac{10}{3} \quad \mu_{3}^{2}}$$

(10)



On retrouve les résultats expérimentaux qui montrent l'existence de 3 domaines élémentaires (figure I-2). A partir de ces résultats et des relations (8) et (9), il est possible de calculer les paramètres physiques μ_1 , μ_2 , μ_3 et τ_1 , τ_2 , τ_3 qui caractérisent la relaxation diélectrique dans la zéolithe 3A. Ces résultats sont réunis dans le tableau IV-1.

Site	Répartition des cations	^t i 10 ⁻⁶ s	µ. i Debye	r _{i A} °
s _{1A}	3 Na	0,16	4,69	0,98
s _{IA}	5 K	6,67	3,86	0,81
S _{2A}	4 K	1,07	6,35	1,33

TABLEAU IV-1

Dans ce tableau, la grandeur r_i représente la distance minimale séparant le cation de la surface anionique correspondante. Les valeurs trouvées, évaluées à partir des μ_i , sont compatibles avec la dimension de la maille cristalline.

Ces résultats sont assez proches de ceux trouvés par A. Chapoton.

IV-3- ZEOLITHE 5A

Une cavité de zéolithe 5A contient en moyenne 4,5 cations Ca et 3 cations Na répartis dans les sites S_{1A} . Nous aurons donc à considérer deux types de cavités : les cavités contenant 5 cations Ca et 2 cations Na appelées "cavités q" et les cavités contenant 4 cations Ca et 4 cations Na appelées "cavités ß". -58-

IV-3-1- Etude des cavités α

Considérons un "système" constitué par une cavité α. Ce "système" comprend deux catégories de dipôles : 5 dipôles associés aux cations Ca, appelés dipôles de la catégorie l et 2 dipôles associés aux cations Na, appelés dipôles de la catégorie 2.

Dans le cas où les interactions entre cations sont faibles, nous pouvons, comme précédemment, considérer indépendamment les deux catégories de dipôles et écrire la matrice \mathbf{R}_{α} sous la forme de la super-matrice suivante :



où $\mathbf{R}_{\alpha}^{(1)}$ et $\mathbf{R}_{\alpha}^{(2)}$ sont des matrices relatives aux deux catégories de dipôles de la cavité α .

a) Etude des dipôles de la catégorie 1.

Nous ne considérons que les 6 directions distinctes des positions d'équilibre de ces dipôles dans les sites S_{1A}. Ces directions sont numérotées sur la figure (2).

Les sites S_{1A} d'une cavité ne sont pas tous occupés et les dipôles peuvent passer d'un site à un autre dans une cavité. Les probabilités de transition s'écrivent donc sous la forme d'une somme de deux termes.

$$P_{ij,\alpha}^{(1)} = \gamma_{\alpha}^{(1)} n_{i,\alpha}^{(1)} + \Gamma_{\alpha}^{(1)} \frac{n_{i,\alpha}^{(1)}}{n_{\alpha}^{(1)}} (N_{\alpha}^{(1)} - n_{j,\alpha}^{(1)})$$
(11)

où $n_{i,\alpha}^{(1)}$ est le nombre de cations Ca appartenant à la cavité α et qui sont situés dans la position i.

 $N_{\alpha}^{(1)}$ est le nombre de cations Ca de la cavité $\alpha . (N_{\alpha}^{(1)} = 5).$

 $\gamma_{\alpha}^{(1)}$ et $\Gamma_{\alpha}^{(1)}$ sont liés respectivement aux transitions dans un site et aux transitions de site à site, dans une cavité α .

Les matrices $\mathbf{R}_{\alpha}^{(1)}$ et $\mathbf{B}_{\alpha}^{(1)}$ s'écrivent :

$$\mathbf{R}_{\alpha}^{(1)} = \gamma_{\alpha}^{(1)} \mathbf{A}_{1} + \Gamma_{\alpha}^{(1)} \mathbf{A}_{2}$$

$$\mathbf{B}_{\alpha}^{(1)} = 2n_{\alpha}^{(1)} \gamma_{\alpha}^{(1)} \mathbf{A}_{1} + a \Gamma_{\alpha}^{(1)} \mathbf{A}_{2}$$
(12)

 $n_{\alpha}^{(1)}$ représente le nombre moyen de dipôles de la catégorie l'appartenant aux cavités α dans chaque position d'équilibre $(n_{\alpha}^{(1)} = \frac{5}{6})$.

 $a = \frac{2 n_{\alpha}^{(1)} (N_{\alpha}^{(1)} - n_{\alpha}^{(1)})}{N_{\alpha}^{(1)}} = \frac{25}{18}$

La matrice $\Pi_{\alpha}^{(1)}$ a la forme suivante :

$$\Pi_{\alpha}^{(1)} = \mu_1^2 \quad \mathbf{A}_3$$

où μ_1 représente le moment des dipôles de la catégorie 1. Les matrices numériques A_1 , A_2 et A_3 sont données dans l'annexe IV. Les matrices $\mathbf{R'}_{\alpha}^{(1)}$, $\mathbf{B'}_{\alpha}^{(1)}$ et $\mathbf{\Pi'}_{\alpha}^{(1)}$ s'écrivent :



-60-

)

$$\mathbf{B}'_{\alpha}^{(1)} = \begin{bmatrix} 0 \\ 12n_{\alpha}^{(1)} & \gamma_{\alpha}^{(1)} + 6a & \Gamma_{\alpha}^{(1)} \\ 12n_{\alpha}^{(1)} & \gamma_{\alpha}^{(1)} + 6a & \Gamma_{\alpha}^{(1)} \\ 8n_{\alpha}^{(1)} & \gamma_{\alpha}^{(1)} + 6a & \Gamma_{\alpha}^{(1)} \\ \end{bmatrix}$$



b) Etude des dipôles de la catégorie 2

Ces dipôles sont associés aux 2 cations Na situés dans les sites S_{IA}. Les probabilités de transition sont données par une relation analogue à la relation (11) :

$$P_{ij,\alpha}^{(2)} = \gamma_{\alpha}^{(2)} n_{i,\alpha}^{(2)} + \Gamma_{\alpha}^{(2)} \frac{n_{i,\alpha}^{(2)}}{N_{\alpha}^{(2)}} (N_{\alpha}^{(2)} - n_{j,\alpha}^{(2)})$$
(13)

où n⁽²⁾ $n_{i,\alpha}^{(2)}$ est le nombre de dipôles de la catégorie 2 appartenant à la cavité qet qui sont situés dans la position i.

 $N_{\alpha}^{(2)}$ est le nombre de cations Na dans la cavité α ($N_{\alpha}^{(2)}=2$) $\gamma_{\alpha}^{(2)}$ et $\Gamma_{\alpha}^{(2)}$ sont liés respectivement aux transitions dans un site et aux transitions de site à site des dipôles de la catégorie 2 dans une cavité α . -61-

Le calcul des matrices $\mathbf{R'}_{\alpha}^{(2)}$, $\mathbf{B'}_{\alpha}^{(2)}$ et $\mathbf{\Pi'}_{\alpha}^{(2)}$ s'effectue de la même manière que celui des matrices $\mathbf{R'}_{\alpha}^{(1)}$, $\mathbf{B'}_{\alpha}^{(1)}$ et $\mathbf{\Pi'}_{\alpha}^{(1)}$, mais en intro-duisant cette fois les grandeurs $\gamma_{\alpha}^{(2)}$, $\Gamma_{\alpha}^{(2)}$, $n_{\alpha}^{(2)}$, $N_{\alpha}^{(2)}$ et μ_2 ,

On a :
$$n_{\alpha}^{(2)} = \frac{2}{6}$$

 $N_{\alpha}^{(2)} = 2$

IV-3-2- Etude des "cavités β "

Les cavités β contiennent 4 dipôles associés aux cations Ca, appelés dipôles de la catégorie 1 et 4 dipôles associés aux cations Na, appelés dipôles de la catégorie 2.

Considérons un "système" constitué par une cavité du type 8.

Dans le cas où les interactions entre dipôles sont faibles, nous considérons indépendamment chacune des deux catégories de dipôles.

a) Etude des dipôles de la catégorie 1

Dans les cavités de type **B**, les 8 sites S_{1A} sont tous occupés et les cations ne peuvent effectuer des transitions de site à site. Les probabilités de transition sont de la forme :

$$P_{ij,\beta}^{(1)} = \gamma_{\beta}^{(1)} n_{i,\beta}^{(1)}$$
(14)

 $n_{i,\beta}^{(1)}$ représente le nombre de cations Ca appartenant à la cavité du type β et qui se trouve dans la position i.

 $\gamma_{R}^{(1)}$ est lié aux transitions dans un site des cations Ca de la cavité du type β .

Le calcul des matrices $\mathbf{R'}_{\beta}^{(1)}$, $\mathbf{B'}_{\beta}^{(1)}$ et $\mathbf{\Pi'}_{\beta}^{(1)}$ est le même que celui effectué pour les dipôles de la catégorie l des zéolithes 4A. Il faut introduire ici $n_{\beta}^{(1)}$ qui représente le nombre moyen de dipôles de la catégorie l'appartenant aux cavités ß.

Nous avons :

 $n_{g}^{(1)} = \frac{4}{6} = \frac{2}{3}$

b) Etude des dipôles de la catégorie 2

Les matrices $\mathbf{R'}_{\beta}^{(2)}$, $\mathbf{B'}_{\beta}^{(2)}$ et $\mathbf{\Pi'}_{\beta}^{(2)}$ ont la même forme que les matrices $\mathbf{R'}_{\beta}^{(1)}$, $\mathbf{B'}_{\beta}^{(1)}$ et $\mathbf{\Pi'}_{\beta}^{(1)}$. Mais cette fois interviennent les grandeurs $\gamma_{\beta}^{(2)}$, $n_{\beta}^{(2)}$ et μ_{2} .

 $\gamma_{\beta}^{(2)}$ est lié aux transitions dans un site des cations de la catégorie 2 appartenant aux cavités β .

 $n_{\beta}^{(2)}$ est le nombre moyen de cations Na dans une position d'équilibre de la cavité β . Ce nombre est le même pour toutes les positions : $n_{\beta}^{(2)} = \frac{4}{6}$. μ_2 est le moment des dipôles de la catégorie 2.

IV-3-3- Calcul de $\langle \mu^2 \rangle$ et $\gamma(t)$

Les relations (II-30) et (II-31) permettent de calculer < μ^2 > et $\gamma(t)$ en tenant compte des résultats précédents. Nous obtenons :

$$<\mu^{2} > = \left(2 + \frac{5 + \frac{25}{4} \frac{\Gamma_{\alpha}^{(1)}}{\gamma_{\alpha}^{(1)}}}{2 + 3 \frac{\Gamma_{\alpha}^{(1)}}{\gamma_{\alpha}^{(1)}}}\right) \quad \mu_{1}^{2} + \left(2 + \frac{\Gamma_{\alpha}^{(2)}}{\gamma_{\alpha}^{(2)}}\right) \quad \mu_{2}^{2} \qquad (15)$$

Comme dans le cas de la zéolithe 3A, l'expression de $\langle \mu^2 \rangle$ fait apparaître des termes en $\frac{\Gamma_{\alpha}^{(1)}}{\gamma_{\alpha}^{(1)}}$ et $\frac{\Gamma_{\alpha}^{(2)}}{\gamma_{\alpha}^{(2)}}$. Ces termes qui traduisent les

corrélations entre les cations dans les sites S_{2A} dépendent exponentiellement de la température. Ici encore, ceci est en contradiction avec tous les résultats expérimentaux. Nous pouvons donc admettre que ces termes sont négligeables et écrire < μ^2 > sous la forme :

$$\langle \mu^2 \rangle = \frac{9}{2} \ \mu_1^2 + 3 \ \mu_2^2$$
(16)

$$\gamma(t) = \frac{\frac{9}{2} \ \mu_1^2 \ \exp \left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + 3\mu_2^2 \ \exp \left(-\frac{t}{\tau_2}\right)}{\frac{9}{2} \ \mu_1^2 + 3 \ \mu_2^2}$$
(17)



Ces relations sont en accord avec les résultats expérimentaux qui montrent l'existence de deux domaines élémentaires (figureI-2)

Les paramètres caractéristiques de la structure de la zéolithe 5A calculés à partir de ces résultats sont résumés dans le tableau IV-2.

Site	Répartition des cations	τ _i 10 ⁻⁴ s	μ _i Debye	r _i A°
s _{1A}	4,5 Ca	4,54	6,75	1,41
^S 1A	3 Na	1,02	6,35	1,33

TABLEAU IV-2

Les valeurs des r_i sont compatibles avec les dimensions de la maille cristalline.

En conclusion, le modèle que nous venons de développer est applicable à l'étude des phénomènes de relaxation diélectrique intervenant dans les zéolithes de type A. Il tient compte, contrairement aux méthodes antérieures, des corrélations entre les mouvements des cations dans les cavités. Il permet de calculer les grandeurs caractéristiques de la surface de la zéolithe. Nous allons étendre cette étude aux cas des zéolithes de type X.

--64-

CHAPITRE V : ETUDE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES ZEOLITHES 13X

Dans ce Chapitre, nous appliquons la théorie phénoménologique présentée précédemment à l'étude de la relaxation diélectrique dans les zéolithes 13X.

V-1- PRESENTATION DU MODELE

Nous pouvons représenter comme précédemment une cavité de zéolithe 13X par un "système" de moment dipolaire $\vec{\mu}$. Ce moment résulte de la superposition des moments des dipôles élémentaires qui se trouvent dans la cavité.

Chaque cavité contient 2 dipôles associés aux cations situés dans les sites S_I, 4 dipôles associés aux cations situés dans les sites S_{II} et en moyenne, 4,75 dipôles associés aux cations situés dans les sites S_{III} (Annexe II). D'après les résultats de Breck⁽¹⁸⁾, nous pouvons admettre qu'il n'y a pas d'échanges entre cations des sites différents.

Si on néglige les interactions d'origine dipolaire entre les cations, la matrice de relaxation **R** prend la forme d'une super-matrice du type suivant :

 $\mathbf{R} = \begin{bmatrix} \mathbf{R}^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{R}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{R}^{(3)} \end{bmatrix}$

où $\mathbf{R}^{(1)}$, $\mathbf{R}^{(2)}$ et $\mathbf{R}^{(3)}$ sont les matrices relatives respectivement aux dipôles se trouvant dans les sites S_{I} , S_{II} et S_{III} .

Nous pouvons, comme précédemment dans le cas des zéolithes de type A, considérer séparément ces trois types de sites.

V-2- ETUDE DE LA RELAXATION DES DIPOLES DANS LES SITES SI

Figure 1

Les sites S_I sont situés au centre des prismes hexagonaux qui relient les blocs élémentaires entre eux (cf. annexe). Ces prismes sont situés à la périphérie des cavités et chacun d'eux appartient à plusieurs cavités voisines. On peut considérer cependant que chaque cavité contient en moyenne 2 sites S_I occupés chacun par l cation. Dans chaque site le dipôle possède deux positions d'équilibre équivalentes. Ces positions correspondent

pour l'ensemble des sites S_{II} à 8 directions d'équilibre distinctes qui sont dirigées suivant les diagonales d'un cube (fig. l). Pour simplifier les calculs, nous ne considérerons pas les positions d'équilibre, mais uniquement leurs directions numérotées sur la figure l. Tous les cations des sites S_{II} d'un "système" appar-



tiennent à une même "catégorie" appelée catégorie 1, et définie par la relation :

 $\sum_{i=1}^{\Sigma} n_{i}^{(1)} = 2$

où $n_i^{(1)}$ est le nombre de dipôles de la "catégorie" dans le "système", qui se trouvent dans la position i.

Nous avons vu que tous les sites S_I sont occupés ; c'est-à-dire que les dipôles ne peuvent effectuer que des transitions dans un même site ou encore que seules les transitions suivant les diagonales du cube sont possibles. Nous pouvons écrire les probabilités de transition sous la forme simple :

 $P_{ij}^{(1)} = \gamma_1 n_i^{(1)}$

où γ_1 est lié aux transitions dans un site.

La matrice de relaxation $\mathbf{R}^{(1)}$ s'écrit en l'absence d'interactions :

	r							
	1	0	0	0	0	0	-1	0
	0	1	0	Q	0	0	Ø	-1
	0	0	1	0	-1	0	0	0
$\mathbf{R}^{(1)} = \gamma,$	0	0	0	1	0	-1	0	0
1	0	0.	-1	0	1	0	0	0
	0	0	0	-1	0	1	0	0
	-1	0	0	0	0	0	1	0
	0	-1	0	0	0	0	0	1
	L							

La matrice **B**⁽¹⁾ est donnée par :

$$\mathbf{B}^{(1)} = 2 n_0^{(1)} \mathbf{R}^{(1)}$$

où $n_0^{(1)}$ est le nombre moyen de dipôles de la catégorie 1 du "système" dans chaque position d'équilibre.

$$n_0^{(1)} = \frac{1}{4}$$

La matrice $\Pi^{(1)}$ a la forme suivante :

-67-

$$\Pi^{(1)} = \mu_1^2 \qquad \begin{bmatrix} 3 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -3 & -1 \\ 1 & 3 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -3 \\ -1 & 1 & 3 & 1 & -3 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & 3 & -1 & -3 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -3 & -1 & 3 & 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 & -3 & 1 & 3 & 1 & -1 \\ -3 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 3 & 1 \\ -1 & -3 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & 3 \end{bmatrix}$$

où μ_1 est la valeur du moment des dipôles de la catégorie 1.

Le calcul des matrices $\mathbf{R'}^{(1)}$, $\mathbf{B'}^{(1)}$ et $\mathbf{\Pi'}^{(1)}$ donne :




V-4- ETUDE DE LA RELAXATION DES DIPOLES DANS LES SITES S

Les sites S_{II} sont situés au voisinage du centre des hexagones libres à 6 atomes d'oxygène (cf. annexe). Une cavité contient 4 sites S_{II}, chaque site étant occupé par 1 cation Na. Dans chaque site, le dipôle associé à l'ensemble "cation-site" possède deux positions d'équilibre qui ne semblent pas équivalentes. Le diagramme énergétique correspondant est donné sur la figure 2.



Chaque cation ne peut effectuer que des transitions dans son site. Les transitions de site à site sont impossibles. Pour chaque site, nous pouvons écrire une relation du type (35) :

$$\sum_{i=1}^{n} n_{i} = 1$$

Les cations des sites S_{II} appartiennent donc à 4 "catégories" de dipôles qui peuvent être étudiées séparément si on néglige les interactions entre les cations. La matrice de relaxation $\mathbf{R}^{(2)}$ se présente sous la forme d'une super-matrice dont les seules matrices composantes de dimension 2 se trouvent dans la diagonale principale.



-69-

Nous sommes ramenés à l'étude d'un modèle à deux positions d'équilibre non équivalentes. Ce modèle a déjà été étudié au paragraphe III-1-1.

Le tableau des P_{ij} s'écrit :

$$\begin{bmatrix} P_{ij} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \gamma_2 n_2 \\ \gamma'_2 (1-n_2) & 0 \end{bmatrix}$$
où $\gamma_2 = \eta \exp(-\frac{U_2}{kT})$
 $\gamma'_2 = \eta \exp(-\frac{U'_2}{kT})$

Rappelons que le calcul du paragraphe III-1-1- fait intervenir la grandeur x définie par :

$$x = \exp \left(-\frac{V}{kT}\right)$$

et qui caractérise la dissymétrie des puits de potentiel.

La matrice N de dimension 1 s'écrit :

 $\mathbf{N}=(\dot{\mu}_{2}^{*}-\dot{\mu}_{2}^{*})^{2}=(\mu_{2}^{*}+\mu_{2}^{*})^{2}$

où μ_2 et μ_2' sont les moments du dipôle respectivement dans les positions d'équilibre 2 et 2'.

V-4- ETUDE DE LA RELAXATION DES DIPOLES DANS LES SITES S



Les sites S_{III} sont situés au voisinage des canaux qui font communiquer les cavités entre elles (cf. annexe). Comme dans le cas des sites S_I , on peut considérer qu'une cavité contient en moyenne 6 sites S_{III} occupés par 4,75 cations. Dans chaque site, le dipôle possède deux positions d'équilibre équivalentes. Ces positions correspondent, pour l'ensemble des

Figure 3

sites S_{III}, à 12 directions d'équilibre distinctes dirigées le long des arêtes d'un tétraèdre régulier (figure 3). Tous les cations des sites S_{III} appartiennent à une même"catégorie" de dipôles appelée catégorie 3 et définie par la relation :

$$\sum_{i=4,75}^{\infty} n_i = 4,75$$

Notons d'après les résultats de Breck⁽¹⁸⁾ que ces dipôles peuvent effectuer des transitions d'un site à un autre. Nous admettons que ces transitions se font le long des arêtes. Par exemple, les transitions 1--->5 et 1--->3 (figure 3) sont possibles alors que les autres transitions du type 1--->4 ou 1--->10 sont impossibles. Nous admettons de plus que les transitions d'un site à un autre ne peuvent se faire que par l'intermédiaire d'un état transitoire caractérisé par le moment dipolaire $\dot{\mu}_{\rm h} = 0$, et par une stabilité très inférieure à celle des autres états (U' << U).

Les diagrammes énergétiques correspondants sont donnés figure 4 et 5.



Figure 4



Figure 5

Les probabilités de transition s'écrivent donc :

$$P_{ij}^{(3)} = \gamma_3 n_i^{(3)}$$
 ou C
 $P_{ih}^{(3)} = \Gamma_3 n_i^{(3)}$
 $P_{hi}^{(3)} = \Gamma_3' n_h$

 $n_i^{(3)}$ représente le nombre de dipôles de la"catégorie" dans le "système", qui se trouvent dans la position i.

 γ_3 est lié aux transitions dans un site.

 Γ_3 et Γ'_3 sont liés aux transitions d'un site à un autre.

On a :
$$\gamma_3 = \eta \exp(-\frac{u}{kT})$$

 $\Gamma_3 = \eta \exp(-\frac{U}{kT})$
 $\Gamma'_3 = \eta \exp(-\frac{U'}{kT})$

La matrice de relaxation $\mathbf{R}^{(3)}$ se met alors sous la forme :

 $R^{(3)} = R_1^{(3)} + R_2^{(3)}$



avec

$$\mathbf{R}_{2}^{(3)} = \Gamma \mathbf{I} + \Gamma' \mathbf{A}$$

avec | matrice unité de dimension 12

et A matrice de dimension 12 dont tous les éléments sont égaux à l.

$$\mathbf{B}^{(3)} = 2 n_0^{(3)} \quad \mathbf{R}_1^{(3)} + 2 \Gamma n_0^{(3)} \mathbf{I}$$

avec $n_0^{(3)} = \frac{4,75}{12}$

La matrice $N^{(3)}$ a la forme suivante :

$$\mathbf{N}^{(3)} = \frac{\mu_3^2}{2} \begin{bmatrix} 2 & -2 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & +1 & 0 & 0 \\ -2 & 2 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 2 & -2 & 1 & -1 & -1 & 1 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -2 & 2 & -1 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & 2 & -2 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -2 & 2 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 2 & -2 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 0 & 0 & -2 & 2 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & -2 & 2 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 & 2 & -2 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 & -2 & 2 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 2 & -2 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -2 & 2 \end{bmatrix}$$

où μ_3 est le moment des dipôles de la catégorie 3.

La matrice $\mathbf{H}^{(3)}$ qui permet de diagonaliser $\mathbf{R}^{(3)}$ est donnée en annexe (V-1).

Le calcul de $\mathbf{R}_1^{(3)}$ et $\mathbf{R}_2^{(3)}$ donne :



Les matrices $\mathbf{B'}^{(3)}$ et $\mathbf{\Pi'}^{(3)}$ s'écrivent de même :

 $\mathbf{B}^{(3)} = 2 n_0^{(3)} \mathbf{R}_1^{(3)} + 2 \Gamma n_0^{(3)} \mathbf{R}_1^{(3)}$

BUS

-74-



La relation (II-34) permet de calculer tous les éléments de la matrice \blacktriangle '.



V-5- CALCUL DE $<\mu^2>$ et $\gamma(t)$

Les relations (II-30, II-31, II-47 et II-48) nous permettent de calculer le carré moyen du moment dipolaire < μ^2 > et la fonction de corrélation $\gamma(t)$.

A l'aide des résultats des trois paragraphes précédents, nous pouvons écrire



-75-

$$\langle \mu^2 \rangle = 2 \ \mu_1^2 + 4 \ \frac{(\mu_2 - x\mu_2^*)^2 + x(\mu_2 + \mu_2^*)^2}{(1+x)^2} + (4.75 - n_h^\circ) \ \mu_3^2$$

$$\gamma(t) = a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2' + a_2 \exp(-t/\tau_2) + a_3 \exp(-t/\tau_3)$$

avec

$$\tau_{1} = \frac{1}{2\gamma_{1}}$$

$$\tau_{2} = \frac{1}{\gamma_{2} + \gamma_{2}^{\prime}}$$

$$\tau_{3} = \frac{1}{2\gamma_{3} + \Gamma}$$

$$a_{1} = \frac{2 \ \mu_{1}^{2}}{<\mu^{2}>}$$

$$a_{2}^{\prime} = \frac{4(\mu_{2} - x\mu_{2}^{\prime})^{2}}{<\mu^{2}>(1+x)^{2}}$$

$$a_{2} = \frac{4x(\mu_{2} + \mu_{2}^{\prime})^{2}}{<\mu^{2}>}$$

$$a_{3} = \frac{(4.75 - n_{h}^{\circ})\mu_{3}^{2}}{<\mu^{2}>}$$

Notons que d'après les hypothèses précédentes $n_h^{\circ} \not\equiv 0$.

L'expression de la fonction de corrélation montre l'existence de deux ou trois domaines élémentaires de relaxation suivant la valeur du paramètre x. Lorsque ce paramètre est voisin de zéro, c'est-à-dire lorsque les deux puits de potentiel des sites S_{II} sont très dissymétriques, l'amplitude du domaine correspondant est négligeable. Par contre, lorsque x est voisin de 1, c'est-à-dire lorsque les profondeurs des puits de potentiel sont très voisines, l'amplitude du domaine a une valeur qui est du même ordre de grandeur que celles des domaines liés aux sites S_I et S_{III} . Remarquons de plus, que dans ce cas, le paramètre a_2 varie peu avec la température.

V-6- CALCUL DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DE LA ZEOLITHE 13X

La permittivité complexe ϵ^* d'un échantillon de zéolithe 13X s'obtient en reportant la fonction de corrélation $\gamma(t)$ dans la formule de Nee et Zwanzig. Nous obtenons dans le cas général :

$$\frac{(\varepsilon^{*} - \varepsilon_{\infty})(2\varepsilon^{*} + \varepsilon_{\infty})}{\varepsilon^{*}} = \frac{(\varepsilon_{s} - \varepsilon_{\infty})(2\varepsilon_{s} + \varepsilon_{s})}{\varepsilon_{s}} \sum_{i} \frac{a_{i}}{1 + j\omega \tau_{i}}$$
$$\varepsilon_{s} - \varepsilon_{\infty} = \frac{3\varepsilon_{s}}{2\varepsilon_{s} + \varepsilon_{\infty}} \frac{N < \mu^{2} >}{3kT}$$

avec

La permittivité complexe ε^* est fonction des paramètres phénoménologiques a_i et τ_i ainsi que du carré moyen $\langle \mu^2 \rangle$. Le problème qui se pose en pratique est de déterminer ces grandeurs qui sont caractéristiques de la zéolithe 13X, à partir des résultats expérimentaux qui donnent ε_s et ε_{∞} ainsi que les valeurs de ε' et ε'' en fonction de la fréquence. Il est possible d'obtenir ces paramètres en reprenant une procédure proposée par Wacrenier⁽¹²⁾, dans laquelle celui-ci introduit la permittivité complexe "fictive" ε_f^* d'un matériau dont les temps de relaxation macroscopique Debye seraient égaux aux τ_i (annexe V-2). Les valeurs de ε_f' et ε_f'' en fonction de la fréquence sont calculées à partir des résultats expérimentaux et des relations suivantes :

$$\varepsilon_{f}^{*} = \frac{\varepsilon_{\infty}}{2} + \varepsilon^{*} \left[1 - \frac{\varepsilon_{\infty}^{2}}{2(\varepsilon^{*2} + \varepsilon^{*2})} \right]$$
$$\varepsilon_{f}^{*} = \varepsilon^{*} \left[1 + \frac{\varepsilon_{\infty}^{2}}{2(\varepsilon^{*2} + \varepsilon^{*2})} \right]$$

Ces valeurs reportées dans la relation :

$$\varepsilon_{f}^{\star} = \varepsilon_{\infty} + \Sigma \frac{A_{i}}{i + j\omega \tau_{i}}$$
$$A_{i} = \frac{(\varepsilon_{s} - \varepsilon_{\infty})(2\varepsilon_{s} + \varepsilon_{\infty})}{2 \varepsilon_{s}} a_{i}$$

avec

permettent de calculer les coefficients A_i et τ_i à l'aide de la méthode de décomposition d'un domaine distribué en domaines élémentaires développée par Ravalitera⁽³⁾.

-77-

V-7- ETUDE DE L'EVOLUTION DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DE LA ZEOLITHE 13X EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Nous avons effectué une étude de l'évolution des paramètres caractéristiques de la zéolithe 13X en fonction de la température. Les mesures ont été faites par Ravalitera⁽³⁾ sur un échantillon ayant subi une déshydratation à 200°C sous courant d'azote pendant 8 heures. Cet échantillon a été ensuite enrobé dans l'huile au silicone avant d'être placé dans la cellule de mesure. La figure 6 donne les spectres relevés dans une gamme de fréquence allant de l Hz à 25 GHz, pour des températures variant de -75°C à +50°C.



A partir de ces résultats expérimentaux, nous avons effectué les décompositions des domaines II en domaines élémentaires en utilisant la méthode développée au paragraphe précédent. Les figures 7 et 8 représentent les diagrammes de Cole et Cole et les décompositions, pour les différentes températures de mesure.

Les résultats obtenus permettent de calculer les paramètres phénoménologiques ai et τ_i . Leurs valeurs sont rassemblées dans le tableau l.

-78-





			II _a		ΙΙ _b	II _c
-75°C	ai		0.14		0.52	0.34
	τ _i	S	2,27	10 ⁻²	1,69 10 ⁻³	4,03 10 ⁻⁴
-50°C	a. i		0.12		0.47	0.41
	τ. i	S	6,37	10 ⁻⁴	1,26 10 ⁻⁴	2,84 10 ⁻⁵
-25°C	a. <u>i</u>		0.19		0.52	0.29
	τ. i	S	4,68	10 ⁻⁵	1,22 10 ⁻⁵	3 10 ⁻⁶
0 °C	a. i		0.32		0.45	0.23
	τ. i	s	6,17	10 ⁻⁶	1,75 10 ⁻⁶	3,79 10 ⁻⁷
25°C	a. i		0.28		0.5	0.22
	τ. 1	s	2,05	10 ⁻⁶	3,88 10 ⁻⁷	8,84 10 ⁻⁸
50°C	a. i		0.33		0.50	0.17
	τ _i	s	4,59	10 ⁻⁷	1,09 10 ⁻⁷	1,83 10 ⁻⁸

V-8- ANALYSE DES RESULTATS

Les résultats expérimentaux montrent que dans tous les cas, le domaine II du spectre diélectrique de la zéolithe 13X se décompose en trois domaines élémentaires principaux non distribués, dont l'amplitude varie peu^{*} avec la température. Ceci montre que l'on peut associer chaque domaine élémentaire à un type de cation déterminé. Compte-tenu des remarques du paragraphe V-5, il faut admettre de plus que les puits de potentiel des sites S_{II} ont des profondeurs très voisines.

^{*} Nous entendons ici par faible variation, le fait que cette variation n'est pas exponentielle.

L'analyse du tableau ! donnant les fréquences critiques et les amplitudes de chaque domaine élémentaire pour les différentes températures de mesure, montre que :

a) Tous les domaines ont une fréquence critique qui augmente avec la température de mesure. Nous observons sur la figure 9 que les courbes donnant le logarithme de la fréquence en fonction de l'inverse de la température sont linéaires. Les énergies d'activation des trois domaines, calculées à partir de ces courbes sont faibles, de l'ordre de 0,2 eV.

b) L'amplitude des domaines IIa et IIc varie avec la température. Seul le domaine IIb garde une amplitude constante (figure 10).

Cette variation d'amplitude des domaines IIa et IIc peut être due soit à une variation du nombre de cations présents dans les sites S_I et S_{III} , soit à une variation du moment dipolaire des dipôles associés à ces sites. La première hypothèse nous semble peu probable. En effet, les cations des sites S_I sont piégés à l'intérieur des prismes hexagonaux reliant les blocs élémentaires entre eux et les spectres de diffraction de rayons X montrent qu'il n'y a pas d'échanges de cations dans ces sites. Il ne peut donc pas y avoir de variation importante du nombre de cations dans les sites S_I . La seconde hypothèse admet la variation de la distance séparant le cation du site anionique correspondant. Ceci peut s'interpréter comme une déformation ou un déplacement du puits de potentiel dans lequel se trouve le dipôle.

En nous plaçant dans cette deuxième hypothèse, nous avons calculé la valeur des moments dipolaires μ_1 , μ_2 et μ_3 des dipôles associés aux sites S_I , S_{II} et S_{III} en fonction de la température (nous avons admis pour simplifier les calculs que les moments dipolaires μ_2 et μ_2' étaient égaux). Les valeurs trouvées donnent, pour les distances minimales séparant les cations de la surface anionique correspondante, des valeurs compatibles avec les dimensions de la maille cristalline. Les résultats sont illustrés sur la figure 11. Nous remarquons que les valeurs de μ_2 et μ_3 changent peu avec la température, mais que les variations de μ_1 sont plus importantes.

L'allure de la courbe donnant μ_1 en fonction de la température peut s'expliquer à la fois par une dissymétrie des puits de potentiel associés aux sites S_I et par un déplacement de ces puits en fonction de la température. Un tel déplacement peut résulter de la présence de molécules d'eau à l'intérieur des blocs élémentaires. Il faut noter en effet que l'échantillon étudié a été déshy





draté à une température de 200°C. Cette température est suffisante pour éliminer l'eau qui se trouve à l'intérieur des cavités ; par contre, elle ne permet pas de chasser l'eau qui réside à l'intérieur des blocs sodalites. La présence de cette eau à l'intérieur des blocs élémentaires peut expliquer un déplacement des puits de potentiel associés aux sites S_I. En effet, l'état de ces molécules dépend de la température, ce qui peut modifier par l'intermédiaire de l'effet d'écran la carte des champs au voisinage de ces sites. Pour obtenir des informations supplémentaires sur cet effet, il convient maintenant de poursuivre cette étude en fonction de la température de mesure, sur un échantillon de zéolithe 13X totalement déshydraté.

En conclusion, le modèle que nous avons développé permet d'étudier les phénomènes de relaxation en tenant compte des corrélations entre les mouvements des cations dans la zéolithe 13X. Les résultats montrent que l'influence de ces corrélations reste faible. Ce modèle permet ensuite, à partir d'une étude expérimentale effectuée en fonction de la température de mesure de l'échantillon, d'étudier l'évolution des grandeurs caractéristiques de la zéolithe en fonction de ce paramètre. Nous avons ainsi montré que les puits de potentiel dans les sites S_{II} étaient de même profondeur, et mis en évidence la déformation et le déplacement des puits de potentiel à l'intérieur des sites S_I. Il convient cependant de poursuivre cette étude en faisant varier la quantité d'eau adsorbée et la nature des cations présents dans les différents sites. Une étude expérimentale est en cours^{*}.

^{*} Une première étude, effectuée au Laboratoire, de l'évolution de la valeur des moments dipolaires en fonction de la quantité d'eau adsorbée semble confirmer nos résultats. -85-

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons développé le modèle phénoménologique de J.M. Wacrenier qui permet d'interpréter les phénomènes de relaxation diélectrique intervenant en basse fréquence dans les solides. Ce modèle, fondé sur les propriétés des processus de Markoff à variables multiples, est applicable chaque fois que le dipôle élémentaire possède un moment permanent pouvant effectuer des transitions entre des positions d'équilibre discrètes. Cette méthode a été utilisée jusqu'à présent dans le cas de dipôles pouvant effectuer des sauts entre puits de potentiel équivalents. Nous avons élaboré un nouveau modèle permettant de traiter les cas très généraux des systèmes possédant des puits non équivalents.

Nous appliquons cette méthode à l'étude de diélectriques déjà traités dans la littérature. Des calculs relativement simples permettent de retrouver très rapidement les résultats obtenus par d'autres auteurs à l'aide de développements mathématiques beaucoup plus compliqués. Nous utilisons ensuite ce modèle pour interpréter les phénomènes de relaxation intervenant dans différents types de zéolithes. Il permet, contrairement aux méthodes antérieures, de tenir compte des corrélations entre les mouvements des cations dans les cavités. Les informations obtenues montrent cependant que, dans les cas considérés, l'influence de ces corrélations est faible.

Enfin, nous avons utilisé cette méthode pour interpréter les résultats d'une étude expérimentale effectuée sur un échantillon de zéolithe 13X déshydratée, en fonction de la température de mesure. Ce travail nous a permis d'étudier l'évolution des grandeurs caractéristiques de cette structure, en particulier la hauteur et la forme des barrières de potentiel et la valeur du moment dipolaire des dipôles associés aux cations se trouvant dans les sites. Nous avons mis ainsi en évidence plusieurs résultats importants. Tout d'abord, nous avons montré que les puits de potentiel appartenant aux sites S_{II} ont une profondeur comparable. Nous avons observéégalement que les moments dipolaires associés aux cations des sites S_{II} et S_{III} varient peu avec la température. Par contre, le moment dipolaire associé aux cations des sites S_I est une fonction croissante de la température, ce qui indique une dissymétrie ainsi qu'une déformation des puits de potentiel dans lesquels se trouvent ces cations. Pour obtenir des informations supplémentaires sur la forme de ces puits, il est nécessaire de compléter cette étude en faisant varier d'autres paramètres physico-chimiques, en particulier la quantité d'eau adsorbée et la nature des cations présents dans les différents sites.

En résumé, dans ce travail, nous avons développé un nouveau modèle théorique permettant d'étudier les principaux phénomènes de relaxation intervenant dans les diélectriques solides de structures très complexes. Nous avons montré que les calculs auxquels il donne lieu restent dans la plupart des cas relativement simples, et qu'il permet de calculer plusieurs paramètres caractéristiques des matériaux considérés. Ceci permet d'envisager des études systématiques des propriétés diélectriques des corps poreux et en particulier des zéolithes. L'utilisation de cette méthode doit faciliter l'interprétation des résultats expérimentaux et permettre de mieux connaître les propriétés superficielles de ces corps. De ce fait, elle doit contribuer à mieux caractériser leurs propriétés catalytiques.

ANNEXE I

I-1- THEORIE DE NEE ET ZWANZIG

Nee et Zwanzig considèrent un échantillon de matériau diélectrique constitué par N molécules polaires par unité de volume. Chaque molécule est représentée par une sphère remplie d'un matériau diélectrique de permittivité ε_{∞} qui contient un dipôle de moment permanent μ (c'est le modèle de cavité de Onsager). Le diélectrique entourant la sphère est considéré comme un milieu macroscopique continu de la permittivité complexe ε^* .

Lorsque ce système est soumis à un champ électrique E $e^{j\omega t}$, il apparaît un moment $\vec{m}(\omega)$ qui est la somme de 3 termes :

$$\vec{m}(\omega) = \vec{m}_{1}(\omega) + \vec{m}_{2}(\omega) + \vec{\mu}(\omega)$$

où $\vec{m}_1(\omega)$ est le moment induit dû au champ de cavité de la sphère plongée dans le champ extérieur $\vec{E}(\omega)$.

$$\vec{m}_{1}(\omega) = \frac{\varepsilon_{\infty} - 1}{N} \vec{E}_{c} = \frac{\varepsilon_{\infty} - 1}{N} \frac{3\varepsilon^{*}}{2\varepsilon^{*} + \varepsilon_{\infty}} \vec{E}(\omega)$$
(1)

 $\dot{m}_{2}(\omega)$ est le moment induit dû au moment permanent $\dot{\mu}(\omega)$

$$\vec{m}_{2}(\omega) = -\vec{\mu}(\omega) \frac{\varepsilon_{\infty}^{-1}}{2\varepsilon^{*} + \varepsilon_{\infty}}$$
(2)

Le moment total $\vec{m}(\omega)$ s'écrit donc :

$$\vec{m}(\omega) = \frac{\varepsilon_{\infty} - 1}{N} \frac{3\varepsilon^{*}}{2\varepsilon^{*} + \varepsilon_{\infty}} \vec{E}(\omega) + \frac{2\varepsilon^{*} + 1}{2\varepsilon^{*} + \varepsilon_{\infty}} \vec{\mu}$$
(3)

La valeur moyenne de la projection de $\vec{m}(\omega)$ sur la direction du champ est donnée par :

$$< m(\omega)$$
, $E >= \frac{\varepsilon_{\infty} - 1}{N} \frac{3\varepsilon^{\star}}{2\varepsilon^{\star} + \varepsilon_{\infty}} E(\omega) + \frac{2\varepsilon^{\star} + 1}{2\varepsilon^{\star} + \varepsilon_{\infty}} < \mu(\omega)$, $E > (4)$

On a par définition :

$$< m(\omega), E > = \frac{\varepsilon^* - 1}{N} E(\omega)$$
 (5)

-86-

En combinant les équations (4) et (5) , nous obtenons :

$$\frac{(2\varepsilon^{*}+1)(\varepsilon^{*}-\varepsilon_{\infty})}{N(2\varepsilon^{*}+\varepsilon_{\infty})} = \frac{2\varepsilon^{*}+1}{2\varepsilon^{*}+\varepsilon_{\infty}} < \mu(\omega), E > (6)$$

$$<\mu(\omega), E> = \frac{\varepsilon^* - \varepsilon_{\infty}}{N} E(\omega)$$
 (7)

La théorie de Kubo nous permet de calculer < $\mu(\omega)$, E>

$$\langle \mu(\omega), E \rangle = \frac{-1}{3kT} \int_{0}^{\infty} \langle \dot{\mu}(0), \dot{\mu}(t) \rangle E_{c}(\omega) e^{-j\omega t} dt$$
 (8)

où $E_{c}(\omega)$ représente le champ de cavité

$$E_{c}(\omega) = \frac{3 \varepsilon^{*}}{2 \varepsilon^{*} + \varepsilon_{\omega}} E(\omega)$$
(9)

En introduisant la fonction de corrélation microscopique

$$\gamma(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(o), \vec{\mu}(t) \rangle}{\langle \vec{\mu}(o), \vec{\mu}(o) \rangle}$$
(10)

L'équation (8) s'écrit :

$$\langle \mu(\omega) \rangle$$
, $E^{\geq} = \frac{\langle \mu^2 \rangle}{3 \text{ kT}} \int \left[-\gamma'(t) \right] E_{c}(\omega)$ (11)

où $\int [f(t)]$ désigne la transformée de Laplace de la fonction f(t)

$$\int \left[f(t)\right] = \int_0^\infty f(t) e^{-j\omega t} dt.$$

En tenant compte des équations (7),(9) et (11), nous obtenons :

$$\frac{(\varepsilon^* - \varepsilon_{\infty})(2\varepsilon^* + \varepsilon_{\infty})}{3\varepsilon^*} = \frac{N < \mu^2 >}{3kT} \int \left[-\gamma^*(t) \right]$$
(12)

A fréquence nulle, nous retrouvons l'expression de Onsager

$$\varepsilon_{\rm s} - \varepsilon_{\infty} = \frac{\varepsilon_{\rm s}}{2\varepsilon_{\rm s} + \varepsilon_{\infty}} \frac{N < \mu^2 >}{\varepsilon_{\rm o} kT}$$
 (13)

La relation (5) peut encore s'écrire :

$$\frac{(\varepsilon^* - \varepsilon_{\infty})(2\varepsilon^* + \varepsilon_{\infty})}{3\varepsilon^*} = \frac{(\varepsilon_{\rm s} - \varepsilon_{\infty})(2\varepsilon_{\rm s} + \varepsilon_{\infty})}{3\varepsilon_{\rm s}} \int \left[-\gamma \cdot (t) \right]$$
(14)

Le calcul de la permittivité complexe du diélectrique se ramène donc au calcul de la fonction de corrélation $\gamma(t)$ et du carré moyen du moment dipolaire < μ^2 >.

1-2- THEORIE DE HOFFMAN ET DE COLE

I-2-1- Théorie de Hoffman

Considérons un diélectrique composé de N dipôles de moment $\vec{\mu}$ sans interactions. Nous supposons que chaque dipôle a deux positions d'équilibre correspondant à des orientations du moment $\vec{\mu}$ séparées par un angle de 180°.

1 <----> 2

Le diagramme énergétique de ce modèle (figure a) présente donc deux puits de potentiel.



Les deux positions d'équilibre correspondent en général à des énergies différentes et sont séparées par des barrières de potentiel W et V+W élevées (V+W > W >> kT). Du fait de l'agitation thermique, les dipôles peuvent passer d'une position d'équilibre à une autre adjacente. La durée du saut est supposée négligeable par rapport au temps de résidence du dipôle dans sa position d'équilibre.

Appelons γ et γ ' la probabilité par unité de temps pour qu'un dipôle fasse une transition respectivement de la position l à la position 2 et de la position 2 à la position l.

$$\gamma = \eta \exp \left[-(W+V)/kT\right]$$
(15)
$$\gamma' = \eta \exp \left[-W/kT\right]$$

avec k constante de Boltzmann

- T température absolue
- n constante homogène à une fréquence.

Soient N_1 et N_2 le nombre de dipôles par unité de volume dans chacune des positions d'équilibre. Les variations de N_1 et N_2 en fonction du temps sont obtenues à partir du système d'équations :

$$\frac{dN_{4}}{dt} = -\gamma N_{1} + \gamma' N_{2}$$
(16)
$$\frac{dN_{2}}{dt} = \gamma N_{1} - \gamma' N_{2}$$

Les solutions sont du type :

$$N_{1} = C_{11} + C_{12} \exp \left[-(\gamma + \gamma')t\right]$$

$$N_{2} = C_{21} + C_{22} \exp \left[-(\gamma + \gamma')t\right]$$
(17)

où C_{11} et C_{21} sont les valeurs de N_1 et N_2 à l'équilibre et où C_{12} et C_{22} dépendent des conditions initiales.

Pour continuer le calcul, Hoffman se place dans les conditions suivantes : au temps t = 0, le champ électrique appliqué depuis t $\rightarrow -\infty$ est supprimé brutalement.

L'étude des équations (I-17) montre que la diminution de la polarisation est décrite par une fonction de décroissance de la forme :

$$\phi(t) = \exp\left[-(\gamma + \gamma') t\right]$$
(18)

Le retour à l'équilibre se fait avec un temps de relaxation

$$\tau = \frac{1}{\gamma + \gamma'} \tag{19}$$

La méthode de Hoffman permet donc de calculer facilement les temps de relaxation dipolaire. Cependant le calcul de la polarisation est compliqué par l'existence des termes C_{22} et C_{12} qui sont déterminés par les conditions initiales. Ces termes ne peuvent être obtenus qu'en résolvant un système d'équations établi en présence du champ électrique. Ce calcul est en général très compliqué. Ceci montre que cette méthode ne permet pas de calculer facilement l'amplitude des domaines élémentaires.

I-2-2- Théorie de Cole

 $\operatorname{Cole}^{(4)}$ a développé une théorie permettant de calculer la fonction de corrélation dipolaire $\gamma(t)$ et le carré moyen du moment dipolaire $\langle \mu^2 \rangle$. Cette théorie est basée sur le calcul des probabilités d'occupation des puits de potentiel par le dipôle. Dans ce qui suit, nous donnons quelques indications sur cette méthode en l'appliquant à l'exemple précédent. Les probabilités d'occupation sont données par des relations analogues à (17).

$$P_{1} = D_{11} + D_{12} \exp \left[-(\gamma + \gamma') t \right]$$

$$P_{2} = D_{21} - D_{12} \exp \left[-(\gamma + \gamma') t \right]$$
(20)

avec $D_{11} + D_{21} = 1$

 $\frac{D_{21}}{D_{11}} = \exp \left(-\frac{V}{kT}\right)$ $D_{11} \text{ et } D_{21} \text{ étant les probabilités à l'équilibre.}$ $Posons x = \exp \left(-\frac{V}{kT}\right)$ (21)

La probabilité P_{11} pour que le dipôle dans la position l au temps t = 0 soit encore en l au temps t s'écrit :

$$P_{11}(t) = (1+x)^{-1} \left[1 + x e^{-t/\tau}\right]$$

La probabilité P₁₂ pour qu'il soit en position 2 s'écrit :

$$P_{12}(t) = (1+x)^{-1} x [1-e^{-t/\tau}]$$

Supposons que le dipôle se trouve en position 2 au temps t = 0. Les probabilités de présence du dipôle au temps t dans chacune des positions d'équilibre s'écrit :

$$P_{21} = (1+x)^{-1} [1-e^{-t/\tau}]$$
$$P_{22} = (1+x)^{-1} [x + e^{-t/\tau}]$$

Le moment $\vec{\mu}_1(t)$ relatif au dipôle initialement dans la position J est donné par :

 $\vec{\mu}_{1}(t) = P_{11} \vec{\mu}_{1} + P_{12} \vec{\mu}_{2}$

avec $\vec{\mu}_1(0) = \vec{\mu}_1$ moment du dipôle dans la position 1 à t = 0 ce qui donne :

$$\vec{\mu}_{1}(0) \vec{\mu}_{1}(t) = P_{11} \mu_{1}^{2} - P_{12} \mu_{1} \mu_{2}$$

On montre de même :

$$\vec{\mu}_2(t) \cdot \vec{\mu}_2(0) = P_{22} \mu_2^2 - P_{21} \mu_1 \mu_2$$

La fonction de corrélation $\gamma(t)$ est la somme de deux contributions relatives au dipôle initialement en position 1 et 2, affectées de poids égaux aux probabilités à l'équilibre.

$$\gamma(t) = \frac{\langle \dot{\mu}(0) \ \dot{\mu}(t) \rangle}{\langle \mu^2 \rangle} = \frac{1}{\langle \mu^2 \rangle} \left[(1+x)^{-1} \ (\dot{\mu}_1(0) \dot{\mu}_1(t)) + x(1+x)^{-1} (\dot{\mu}_2(0) \dot{\mu}_2(t)) \right] (23)$$

avec

 $<\mu^2> = (1+x)^{-1} \left[\mu_1^2 + x \mu_2^2\right]$ (24)

Les relations (23) et (24) peuvent s'écrire :

$$\gamma(t) = \frac{1}{\langle \mu^2 \rangle} \frac{1}{(1+x)^2} \left[(\mu_1 - x \mu_2)^2 + x(\mu_1 + \mu_2)^2 e^{-t/\tau} \right] (25)$$

(26)

avec

Cette théorie permet de calculer la fonction de corrélation $\gamma(t)$ et le carré moyen du moment dipolaire $\langle \mu^2 \rangle$ sans faire intervenir le champ électrique appliqué.

 $<\mu^2> = \frac{1}{(1+x)} \left[\mu_1^2 + x \ \mu_2^2\right]$

Cependant cette méthode est compliquée lorsqu'on étudie des modèles de diélectriques plus complexes et en particulier lorsqu'il existe des interactions entre les dipôles.

ANNEXE II

RAPPEL SUR LA STRUCTURE DES ZEOLITHES.

Ce sont des silico-aluminates cristallins dont la structure parfaitement définie présente de grands espaces intersticiels (cavités- canaux).

Leur formule générale s'écrit :

 $M_{x/m}$ (Al $0_2)_x$ (Si $0_2)_y$ n H_20

où M représente un cation

m la valence de ce cation

n est lié au degré hygrométrique du matériau.

La valeur du rapport $\frac{y}{x}$ détermine le type de structure. La structure A correspond à $\frac{y}{x} = 1$ La structure X correspond à $\frac{y}{x} = 1,25$.

II-1- ZEOLITHES DE TYPE A

La structure des zéolithes A appartient au groupe d'espace Pm 3m. Leur réseau a une maille cubique simple, bâtie à partir de blocs élémentaires dont la formule est :

$$M_{12/m}$$
 (Al 0_2)₁₂ (Si 0_2)₁₂ n H_2 0

- Un bloc élémentaire est constitué par un assemblage de tétraèdres Si 0_4 et Al 0_4 . Il détermine une cage rigide de 6,6 Å de diamètre qui communique avec l'extérieur par 8 canaux à 6 atomes 0 de diamètre 2,6 Å.

Pour respecter la neutralité électrique d'un bloc élémentaire, nous trouvons 12 charges positives amenées par les cations.



<u>Structure d'un bloc élémentaire</u>(Fig.1) Les arêtes représentent les atomes 0, leurs points de rencontre les atomes Si et Al.

Figure 1

- Ces blocs élémentaires situés au sommet d'un cube sont réunis entre eux par des anneaux à 4 atomes 0 et délimitent une "cavité" de 11,4 Å de diamètre. Ces cavités communiquent entre elles par 6 "canaux" délimités par 8 atomes 0. Le diamètre de ces canaux varie avec la nature du cation.

a) Zéolithe 4A

La neutralité électrique de la zéolithe 4A est assurée par 12 cations Na. Sa formule chimique s'écrit donc :

 Na_{12} (Al O_2)₁₂ (Si O_2)₁₂ n H_2O

Reed et Breck⁽¹⁶⁾ ont pu localiser ces cations par spectres de rayons X. 8 de ces cations se trouvent près des blocs élémentaires, un peu en dehors du centre des anneaux à 6 atomes 0. Ces positions sont appelées "Sites S_{1A} " et les cations qui les occupent cations "Na₁". Les 4 autres cations, appelés "Na₂", sont situés au voisinage des canaux à 8 atomes 0 qui constituent les "Sites S_{2A} ". Ces canaux ont un diamètre de 4,1 Å d'où le nom de zéolithe 4A. Howell⁽¹⁷⁾ a montré que chaque cation pouvait occuper plusieurs positions dans chaque site : 3 positions dans les sites S_{1A}



Structure d'une zéolithe A

Les positions des sites $\rm S_{1A}$ et $\rm S_{7A}$ sont indiquées sur la figure 2.

Figure 2

b) Zéolithe 5A

La zéolithe 5A est obtenue à partir de la zéolithe 4A par remplacement de 75% des Na par des Ca. Sa formule chimique est :

 $Na_3 Ca_{4.5} (A l O_2)_{12} (Si O_2)_{12} n H_2O$

Sa structure est très voisine de celle des zéolithes 4A mais les cations Na et Ca occupent les sites S_{IA} tandis que les sites S_{2A} restent inoccupés. La présence des cations Ca₁ situés plus près du centre des anneaux à 6 atomes 0 des blocs élémentaires entraîne l'augmentation du diamètre des canaux qui devient égal à 5 Å.

c) Zéolithe 3A

La zéolithe 3A est obtenue à partir de la zéolithe 4A par remplacement des 75% des Na par des K. Sa formule chîmîque s¹écrit :

 $Na_{3}K_{6}(Si O_{2})_{12}(A \notin O_{2})_{12} n H_{2}O$

Sa structure est très voisine de celle des zéolithes 4A mais les cations K ont un encombrement plus grand que les cations Na et obstruent partiellement les canaux dont le diamètre devient égal à 3 Å . Chaque cavité contient 9 cations K et 3 cations Na.

11-2- ZEOLITHE 13X

La structure de la zéolithe 13X appartient au groupe d'espace Fd 3m. Sa formule chimique s'écrit :

 $Na_{86} (Al 0_2)_{86} (Si 0_2)_{106} n H_20$



Figure 3

Le réseau a une maille constituée par des blocs élémentaires analogues à ceux qui composent la structure A. La maille élémentaire est constituée de 10 blocs élémentaires disposés suivant la structure du diamant (figure 3). Ces blocs sont reliés entre eux par des anneaux à 6 atomes 0 et délimitent une cavité de 24 Å de diamètre. Les cavités communiquent entre elles par 4 canaux à 12 atomes 0 de diamètre 10 Å. La formule chimique est donnée pour une cellule unitaire de 8 blocs élémentaires. Chaque cellule unitaire renferme 86 cations Na répartis dans 3 types de sites.



Figure 4

Sur la figure 4, nous avons représenté trois types de sites ainsi que les différentes positions prises par les cations dans chaque site. Ces sites sont situés de la façon suivante :

 les sites S_I au centre des prismes hexagonaux reliant 2 blocs élémentaires.

 les sites S_{II} au voisinage du plan des anneaux libres à 6 atomes 0.
 les sites S_{III} au voisinage des canaux.

Breck⁽¹⁷⁾ a localisé les cations de la façon suivante : - 16 cations dans les sites S_I

- 32 cations dans les sites S_{TT}
- ¬ 38 cations dans les sites S_{TTT}.

Smith⁽¹⁹⁾ retrouve les sites mentionnés par Breck mais précise toutefois l'existence de : /



2 sites S_I, symétriques par rapport à S_I et situés à l'intérieur des blocs élémentaires.
2 sites S_{II}, et S_{II}* de part et d'autre de S_{II}. Le premier est situé à l'intérieur du bloc élémentaire, le second dans la cavité. Il signale également l'existence d'un site supplémentaire S_U au centre des blocs élémentaires.

La figure 5 montre une vue en coupe d'un bloc avec deux prismes de liaison.

ANNEXE III

MODELE A 6 POSITIONS D'EQUILIBRE DANS L'ESPACE.

$$\mathbf{B} = 2n_{1}^{\circ} \mathbf{Y}_{1} = \begin{bmatrix} 4 \cdot \mathbf{Y}_{1} & -\mathbf{Y}_{2} & -\mathbf{Y}_{2} & -\mathbf{Y}_{2} & -\mathbf{Y}_{2} & -\mathbf{Y}_{2} & -\mathbf{Y}_{2} & -\mathbf{Y}_{1} \\ -\mathbf{Y}_{1} & 2(\mathbf{Y}_{3} + \mathbf{Y}_{2}) & -\mathbf{Y}_{3} & 0 & -\mathbf{Y}_{3} & -\mathbf{Y}_{1} \\ -\mathbf{Y}_{1} & -\mathbf{Y}_{3} & 2(\mathbf{Y}_{2} + \mathbf{Y}_{3}) & -\mathbf{Y}_{3} & 0 & -\mathbf{Y}_{1} \\ -\mathbf{Y}_{1} & 0 & -\mathbf{Y}_{3} & 2(\mathbf{Y}_{2} + \mathbf{Y}_{3}) & -\mathbf{Y}_{3} & -\mathbf{Y}_{1} \\ -\mathbf{Y}_{1} & -\mathbf{Y}_{3} & 0 & -\mathbf{Y}_{3} & 2(\mathbf{Y}_{2} + \mathbf{Y}_{3}) & -\mathbf{Y}_{1} \\ 0 & -\mathbf{Y}_{2} & -\mathbf{Y}_{2} & -\mathbf{Y}_{2} & -\mathbf{Y}_{2} & -\mathbf{Y}_{1} \end{bmatrix}$$

-1

-1

BUS

4

-1

où on a posé U' = $U_3 - U_2$.

0

-1

-97-

La matrice Π se met sous la forme suivante :

$$\Pi = \mu^{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Le groupe de symétrie D_{4h} du système, nous permet de trouver la matrice H de changement de base qui diagonalise R.

$$H = \begin{bmatrix} \lambda \gamma_{2} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ \lambda \gamma_{1} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \lambda \gamma_{1} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \lambda \gamma_{1} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \lambda \gamma_{1} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \lambda \gamma_{1} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \lambda \gamma_{2} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

avec $\lambda^2 (2 \gamma_2^2 + 4 \gamma_1^2) = 1$





Les matrices B' et Π' s'écrivent :



2

2

Π' = μ²

Les matrices **B** ' et Π ' sont diagonales.

2

-99-

ANNEXE IV

Matrices numériques
$$A_1, A_2 et A_3$$
.

$$\begin{bmatrix}
4 & -1 & -1 & -1 & -1 & 0 \\
-1 & 4 & -1 & -1 & 0 & -1 \\
-1 & -1 & 4 & 0 & -1 & -1 \\
-1 & -1 & 4 & 0 & -1 & -1 \\
-1 & -1 & 0 & 4 & -1 & -1 \\
-1 & 0 & -1 & -1 & -1 & 4 & -1 \\
0 & -1 & -1 & -1 & -1 & 4
\end{bmatrix}$$

$$\mathbf{A}_{2} = \begin{bmatrix} 5 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & 5 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 5 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & 5 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & -1 & 5 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 5 \end{bmatrix}$$
$$\mathbf{A}_{3} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & +1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

BUS

ANNEXE V

	ţ	Mat	rice d	e cha	ngemen	t de l	ase	H ⁽³⁾	qui di	agonal	ise	R ⁽³⁾ .
	Γ ~	2 8	0	Ŷ	0		3	0	0	V	0	
ਸ ^{(3ੂ})	a	2β	0	-y	0	r Y	δ	0	· Q	-γ	0	-
	α	-β	γ	-γ	γ	0	0	γ	δ	0	0	Ŷ
	q	-β	·Υ	γ	-γ	0	0	-γ	δ	0	. 0	-Y
	α	-β	-γ	0	¬γ	γ	0	γ	0	Ŷ	δ	0
	q.	-β	-γ	0	Y	-γ	0	-γ	• 0	-γ	δ	0
	α	-β	-γ	0	γ	γ	0	-γ	0	γ	-8	0
	α	-β	-γ	0	-γ	 Y	0	γ	0	-γ	-6	0
	α	-β	Υ	Ŷ	Υ	0	0	γ	-0	0	0	− γ /
	α	-β	γ	-γ	-γ	0	0	-γ	-δ	0	0	Υ
	α	2β	0	γ	0	Ŷ	-6	0	0	- γ	0	Υ
	α	2β	0	-γ	0	 γ	- δ	0	0	γ	0	-Y _

V-1- RELAXATION DES DIPOLES DANS LES SITES S_{III} DES ZEOLITHES 13X

avec

 $\alpha = \frac{\sqrt{3}}{6}$ $\beta = \frac{\sqrt{6}}{12}$ $\gamma = \frac{\sqrt{2}}{4}$ $\delta = \frac{1}{2}$

BUS

V-2- CALCUL DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DE LA STRUCTURE D'UN DIELECTRIQUE

Dans le cas général d'un domaine distribué, la fonction de corrélation $\gamma(t)$ se met sous la forme :

$$\gamma(t) = \sum_{i} a_{i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{i}}\right)$$
(1)

La permittivité complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$ s'obtient en reportant cette équation dans la relation de Nee et Zwanzig (I-1). Nous obtenons :

$$\frac{(\varepsilon^{*} - \varepsilon_{\omega})(2\varepsilon^{*} + \varepsilon_{\omega})}{\varepsilon^{*}} = \frac{(\varepsilon_{s} - \varepsilon_{\omega})(2\varepsilon_{s} + \varepsilon_{\omega})}{\varepsilon_{s}} \quad \frac{a_{i}}{1 + j\omega \tau_{i}} \quad (2)$$

Le problème est de déterminer les coefficients phénoménologiques a_i et τ_i à partir des résultats expérimentaux.

Pour effectuer ce calcul, nous posons ;

$$A_{i} = \frac{(\varepsilon_{s} + \varepsilon_{\infty})(2\varepsilon_{s} + \varepsilon_{\infty})}{2\varepsilon_{s}} a_{i}$$
(3)

La relation (2) s'écrit alors :

$$\frac{(\varepsilon^* - \varepsilon_{\infty})(2\varepsilon^* + \varepsilon_{\infty})}{\varepsilon^*} = \sum_{i}^{\Sigma} \frac{2A_{i}}{1 + j\omega \tau_{i}}$$
(4)

Introduisons la permittivité complexe "fictive" ε_{f}^{*} d'unematéria d'unematéria d'unematéria d'unematéria d'unematéria d'unematéria de relaxation macroscopiques Debye seraient égaux aux τ_{i} .

$$\varepsilon_{f}^{*} = \varepsilon_{f}^{'} - j\varepsilon_{f}^{''} = \varepsilon_{\infty} + \sum_{i} \frac{A_{i}}{1 + j\omega \tau_{i}}$$
(5)

Nous obtenons :

$$\varepsilon_{\mathbf{f}}^{*} = \varepsilon_{\infty}^{*} + \frac{(\varepsilon^{*} - \varepsilon_{\infty})(2\varepsilon^{*} + \varepsilon_{\infty})}{2\varepsilon^{*}}$$
(6)
d'où

$$\varepsilon_{\mathbf{f}}^{\prime} = \frac{\varepsilon_{\infty}}{2} + \varepsilon^{\prime} \left[1 - \frac{\varepsilon_{\infty}^{2}}{2(\varepsilon^{\prime 2} + \varepsilon^{\prime 2})} \right]$$

(7)

 $\varepsilon_{\mathbf{f}}^{"} = \varepsilon^{"} \left[1 + \frac{\varepsilon_{\infty}^{2}}{2(\varepsilon^{*2} + \varepsilon^{"2})} \right]$

A partir des valeurs expérimentales de ε' , ε'' et ε_{∞} , et des relations (7), nous pouvons calculer les valeurs ε_{f}^{*} et $\varepsilon_{f}^{"}$ en fonction de la fréquence. Ces valeurs reportées dans la relation (6) permettent de déterminer les coefficients A_i et τ_{i} à l'aide de la méthode de décomposition d'un domaine distribué en domaines élémentaires développée par Ravalitera⁽³⁾.

BIBLIOGRAPHIE

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

1 CHAPOTON A. - Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1973) 2 - CHOQUET M. - Thèse de 3è Cycle, Lille (1973) 3 - RAVALITERA G. - Thèse de 3è Cycle, Lille (1975) 4 COLE R. - J. Chem. Phys. 42 , 637 (1965) 5 - HOFFMAN J.D., PLEIFFER H.G. - J. Chem. Phys. 22, 132 (1954) 6 HOFFMAN J.D. - J. Chem. Phys. 23, 1331 (1955) -- FATUZZO E., MASON P.R. - Proc. Phys. Soc. 90, 741 (1967) 7 - KLUG D.D., KRANBUEHL D.E., VAUGHAN W.E. - J. Chem. Phys. 50, 3904 (1969) 8 9 - RIVAIL J.L. - J. Chem. Phys. 66 , 981 (1969) 10 - NEE T.W., ZWANZIG R. - J. Chem. Phys. 52, 6353 (1970) 11 KUBO R. - J. Phys. Soc. Japon 12 , 570 (1957) -12 WACRENIER J.M. - Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1975) ----13 VAN VLIET K.M., FASSET J.R. - Fluctuations phenomena in solids p.267 -Academic Press New-York and London (1965) 14 BALCOU Y. - Thèse de Doctorat d'Etat, Rennes (1970) -15 - WILLIAMS G., COOK M. - Trans. Faraday Soc. 67, 990 (1971) REED T.B., BRECK D.W. - J. Amer. Chem. Soc. 78, 5972 (1956) 16 17 - HOWELL P.A. - Acta Crystallogr. 13, 737 (1960) 18 - BRECK D.W. - J. of chem. éducation 41, 678 (1964) 19 - SMITH J.V. - Advances in Chemistry 101, p. 171 (1971).

