

50376
1975
45

N° d'ordre : 324

50376
1975
45

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

Docteur ès Sciences Physiques

par

Jean-Marie WACRENIER

Ingénieur C.N.A.M.

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE NOUVEAUX
MODELES THEORIQUES POUR L'INTERPRETATION
DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES SOLIDES.
APPLICATION AUX ZEOLITHES SYNTHETIQUES.**



Soutenu le 10 Mai 1975, devant la COMMISSION D'EXAMEN

MM	J.P. BEAUFILS	Président
	A. LEBRUN	Rapporteur
	E. CONSTANT	Rapporteur
	M. MORIAMEZ	Rapporteur
	M.Y. BERNARD	Invité
	BUI AI	Invité

B.U. LILLE I



D 030 100633 9

DOYENS HONORAIRES DE L'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES Des Anciennes Facultés de Droit
Et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS,
DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERRET,
KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-
LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART,
WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT HONORAIRE DE L'UNIVERSITE DES
SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN, M. PARREAU

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES
SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. LOMBARD

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BLAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléontologie
M. DECUYPER Marcel	Géométrie
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Michel	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie

.../...

M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VAILLANT Jean	Analyse
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique Atomique et Moléculaire
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARSEZ Christian	Informatique

M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. COULON Jean	Electrotechnique
Mlle DACCHARI Monique	Géographie
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DRIEUX Baudouin	Informatique
M. DUEE Gérard	Géologie Appliquée
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FONTAINE Jacques-Marie	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. FROELICH Daniel	Chimie Physique
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUIGOU Jean-Louis	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mlle KOSMANN Yvette	Géométrie
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie

Mlle SPIK Geneviève
M. STANKIEWICZ François
M. THERY Pierre
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILLETTE Michel
M. WERNIER Georges
M. WATERLOT Michel
M. YVON Jean-Pierre
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Biochimie
Sciences Economiques
Electronique
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Mécanique
Informatique
Géologie Générale
Analyse Numérique
Algèbre.

A ma famille

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectrométrie des Solides de l'Université des Sciences et Techniques de Lille dirigé par Monsieur le Professeur LEBRUN.

Il m'est difficile d'exprimer en quelques mots la profonde gratitude que j'éprouve envers Monsieur le Professeur LEBRUN qui m'a accueilli dans son service, qui n'a cessé de me prodiguer ses encouragements et sans qui ce travail n'aurait pas été entrepris.

Monsieur le Professeur BEAUFILS me fait l'honneur de présider mon Jury, je lui en suis profondément reconnaissant.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur CONSTANT pour l'aide qu'il m'a apportée, les conseils qu'il m'a prodigués et qui a accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur MORIAMEZ qui m'a toujours témoigné sa sympathie et qui a accepté d'examiner mon travail.

Qu'il me soit permis de remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur BERNARD qui me fait l'honneur de participer à ce Jury.

Je remercie également Monsieur BUI AI qui a bien voulu accepter de juger ce travail.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude à Mlle BOURGEOIS qui m'a permis de clarifier certains points de ce travail, ainsi qu'à tous les membres de l'équipe de Spectrométrie des Solides, en particulier : MM. CHAPOTON, TABOURIER, DRUON, PASQUET, CARRU pour leur aide amicale.

Enfin je tiens à remercier tous les membres du personnel Technique et Administratif pour l'aide qu'ils m'ont toujours apportée et tout particulièrement Mmes CASTEGNIER et KEROMNES qui ont dactylographié ce mémoire.

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

Les recherches sur les propriétés superficielles des corps poreux et en particulier sur les zéolithes artificielles ont pris une grande importance en raison des applications multiples qu'elles trouvent dans l'industrie surtout en catalyse hétérogène. Pour ces études il est nécessaire d'utiliser un grand nombre de méthodes de mesure qui permettent d'obtenir des informations de types variés. Ces informations doivent être reliées pour interpréter dans de bonnes conditions les phénomènes extrêmement complexes qui se produisent à la surface des corps considérés.

Le travail présenté ici s'inscrit dans un projet d'études général de ces phénomènes. Ce projet a pour but de dégager des critères permettant de caractériser les propriétés catalytiques des corps poreux et, dans une première phase, de mieux connaître leurs propriétés adsorbantes.

Le développement de ces recherches fait apparaître deux aspects complémentaires : un aspect expérimental en vue d'obtenir des informations sur les phénomènes considérés, et un aspect théorique dans le but d'interpréter et de relier ces informations.

Depuis quelques années l'équipe de spectrométrie des solides dont nous faisons partie, travaille dans ces deux domaines. Sur le plan expérimental l'effort porte essentiellement sur le développement et l'amélioration des moyens de mesure du laboratoire. Un ensemble d'appareils de mesure d'admittances a été mis en place et permet d'étudier les propriétés diélectriques des corps poreux. D'autres méthodes physico-chimiques sont utilisées. Nous animons depuis cinq ans une équipe de chercheurs qui a construit, mis au point et qui utilise un spectromètre de résonance paramagnétique électronique adapté aux études envisagées. De nombreux résultats dans ces différents domaines ont déjà été obtenus.

Sur le plan théorique, l'effort porte sur le développement et l'utilisation de modèles permettant d'interpréter les phénomènes observés et de relier les informations obtenues à l'aide de méthodes de mesure différentes. Les modèles considérés doivent répondre à certains critères. Ils doivent, d'une part, être suffisamment simples pour décrire un grand nombre de phénomènes, et, d'autre part suffisamment fidèles et descriptifs pour permettre le calcul de grandeurs caractéristiques des mécanismes étudiés.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire porte essentiellement sur l'aspect théorique du programme de recherche que nous venons d'évoquer. Il constitue un premier pas vers le développement de modèles décrivant les phénomènes de relaxation diélectrique dans les solides de structure complexe et permettant d'envisager des relations avec d'autres méthodes d'investigation. Un tel développement nous paraît nécessaire dans ce domaine. En effet, les modèles existant actuellement dans la littérature sont difficilement applicables à l'étude considérée. Bien qu'ils permettent, dans certains cas de mettre en évidence des effets importants, ils donnent souvent des phénomènes étudiés dans les solides et en particulier dans les corps poreux une description trop grossière. Enfin, ils ne permettent pas de relier les informations obtenues à partir des spectres diélectriques à celles données par d'autres méthodes. Pour remédier à ces insuffisances, nous avons tenté de développer de nouveaux modèles décrivant en particulier les processus de sauts. Dans le but de répondre aux critères quelque peu contradictoires évoqués ci-dessus nous avons procédé en deux temps. Nous avons d'abord développé un modèle phénoménologique suffisamment simple pour permettre d'étudier les principaux phénomènes de relaxation observés en basse fréquence dans les solides. Ce modèle est applicable chaque fois que les dipôles responsables de la polarisation du matériau possèdent des positions d'équilibre discrètes entre lesquelles ils peuvent effectuer des transitions. Ce premier travail est la suite de celui que nous avons exposé dans notre thèse de 3ème cycle⁽¹⁸⁾. Dans celle-ci nous avons présenté une méthode qui permet d'étudier les phénomènes de relaxation diélectrique dans les matériaux contenant des dipôles qui possèdent une distribution continue de positions d'équilibre entre lesquelles ils peuvent effectuer des sauts. Cette méthode permet d'étudier, de ce fait, plusieurs phénomènes de relaxation se produisant dans les solides poreux présentant des cavités de taille relativement grandes tels que les gels de silice et les alumines activées. Le nouveau modèle que nous présentons ici s'applique au contraire aux corps poreux dont les cavités sont de très petites dimensions (diamètre inférieur à 30 \AA) tels que les zéolithes artificielles. Il permet, comme le précédent de calculer plusieurs grandeurs caractéristiques de la surface de ces corps mais ne permet pas d'étudier facilement les corrélations pouvant intervenir entre les informations obtenues par l'absorption diélectrique et par d'autres méthodes de mesures en particulier l'absorption en infrarouge. Pour répondre à cette dernière exigence, nous avons développé un deuxième modèle utilisable dans un domaine plus large mais moins simple que le premier. Nous nous sommes attachés à montrer que ces deux modèles sont équivalents dans le cadre d'hypothèses restrictives valables pour le premier. Le second permet, de plus, de décrire plusieurs phénomènes intervenant en très haute fréquence, et en spectrométrie infrarouge.

Cet exposé est divisé en quatre chapitres. Dans le premier nous exposons les principaux résultats expérimentaux obtenus au laboratoire dans l'étude de l'absorption diélectrique des zéolithes synthétiques en particulier les zéolithes de structure A. Nous rappelons ensuite les données essentielles sur les principaux modèles théoriques utilisés jusqu'ici pour interpréter les phénomènes de relaxation diélectrique intervenant en basse fréquence dans les corps solides en général et dans les corps poreux en particulier.

Dans le second chapitre nous proposons un nouveau modèle basé sur les propriétés des processus de Markoff permettant l'étude de ces phénomènes. Nous montrons qu'il permet de retrouver très simplement les résultats obtenus avec les méthodes antérieures dans le cas des nombreux diélectriques traités dans la littérature.

Dans le troisième chapitre nous appliquons ce modèle à l'étude de la relaxation diélectrique dans une zéolithe de type A. Nous montrons qu'il permet de tenir compte dans une large mesure de la complexité et des corrélations des mouvements des charges dans ces solides.

Enfin dans le dernier chapitre nous développons un second modèle à partir du formalisme des fonctions de Green de la Physique statistique. Nous montrons que ce modèle est équivalent aux précédent dans le domaine de validité de celui-ci mais qu'il permet, de plus, l'étude des phénomènes se produisant à des fréquences plus élevées l'infrarouge compris.

C H A P I T R E I

ABSORPTION DIELECTRIQUE DANS LES ZEOLITHES SYNTHETIQUES

Dans ce chapitre, nous rappelons les principaux résultats de l'étude des propriétés diélectriques des zéolithes synthétiques en insistant plus particulièrement sur le domaine moyenne fréquence du spectre. Nous passons ensuite en revue les différents modèles théoriques classiques qui peuvent être utilisés pour interpréter ces propriétés.

I. 1. ABSORPTION DIELECTRIQUE DANS LES ZEOLITHES. ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

I.1.1. Généralités

L'étude des propriétés diélectriques des zéolithes a été entreprise par le Laboratoire de Spectrométrie des Solides de LILLE il y a quelques années. Elle a été effectuée principalement à température fixe et à fréquence variable en mesurant les composantes réelle et imaginaire de la permittivité complexe d'un échantillon placé dans une cellule unique. La bande de fréquence explorée s'étend de 1 Hz à 25 GHz. De nombreux

spectres ont été relevés en fonction de plusieurs paramètres : l'hydratation des échantillons, le traitement thermique, la nature des cations, la nature du fluide adsorbé ... etc. Ces études ont été complétées par des informations provenant d'autres méthodes d'investigation, la résonance paramagnétique électronique, la thermogravimétrie, l'analyse enthalpique différentielle, etc. Des exposés détaillés de cette étude expérimentale ont été publiés (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10).

Nous nous bornons ici à rappeler les principaux résultats.

I. 1. 2. Polarisation dans les zéolithes. Résultats expérimentaux.

Le tracé du spectre $\epsilon'' = f$ (fréquence) d'une zéolithe montre l'existence d'au moins cinq domaines d'absorption (9, 10). Pour un échantillon de zéolithe 4A hydraté porté à $T = 25^\circ\text{C}$, ces domaines sont répartis de la façon suivante (fig. I.1) :

- les domaines I et I bis en basse fréquence $F_c < 100 \text{ KHz}$
- le domaine II en moyenne fréquence $F_c < 100 \text{ MHz}$
- le domaine III dans la bande 100 MHz - 1 GHz
- le domaine IV au-delà de 10 GHz.

L'analyse détaillée des spectres obtenus en faisant varier différents paramètres : hydratation, traitement thermique, nature des cations, etc, a permis de classer ces domaines en deux groupes.

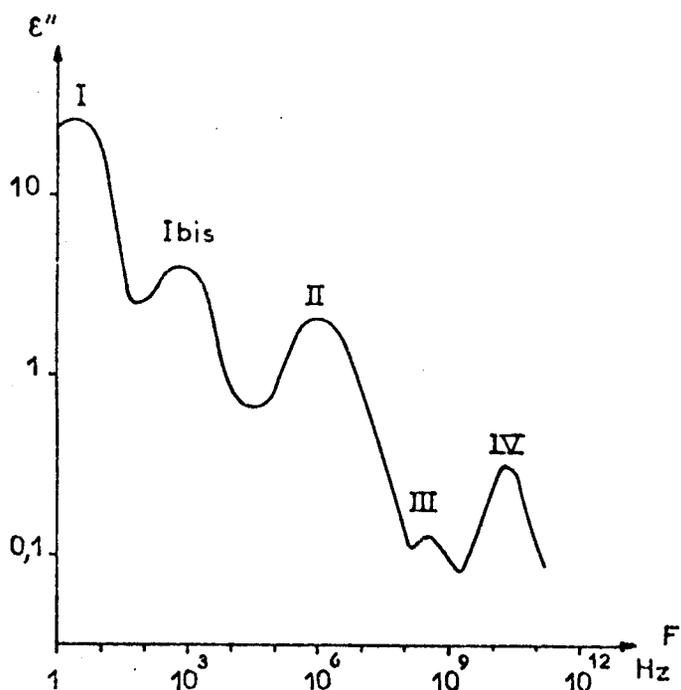


Fig. I-1 Les différents domaines observés à 25°C, sur le spectre hertzien $\epsilon'' = f(F)$ d'une zéolithe hydratée.

a) Les domaines du 1er groupe

Les domaines I, I bis, et II appartiennent à ce groupe.

Leurs caractéristiques sont les suivantes :

- une amplitude élevée $\epsilon''_{\max} > 2$, en première approximation constante en fonction de l'hydratation et de la température,
- une fréquence critique variant très largement avec ces deux paramètres,
- une énergie d'activation importante, supérieure à 0,5 eV.

b) Les domaines du second groupe

Les domaines III et IV font partie de ce groupe. Ils ont

tous deux :

- une amplitude liée à l'hydratation et à la température
- une fréquence critique variant peu avec ces paramètres
- une énergie d'activation inférieure à 0,5 eV.

Notons que les mesures de permittivité effectuées sur d'autres corps poreux : gels de silice ^(11, 12), alumines activées ⁽¹³⁾ ont montré que les spectres diélectriques de ces matériaux présentent tous une allure de ce type.

Une étude approfondie des caractéristiques des différents domaines du spectre a permis, de plus, de préciser les mécanismes responsables de chacun d'eux.

Les domaines I et I bis peuvent s'expliquer à partir de la structure hétérogène des échantillons utilisés. Ceux-ci sont constitués par des granules comprenant des cristaux de zéolithe liés par un ciment inerte ⁽⁹⁾. Ces granules sont plongés dans un milieu enrobant : huile de paraffine ou résine aux silicones. Les domaines I et I bis sont liés à des phénomènes de polarisation interfaciale au niveau des granules et au niveau des cristaux ^(1,9). Une étude précise a montré que ces phénomènes sont dus à la conductivité superficielle des granules et des cristaux ⁽⁹⁾.

Le domaine II est lié directement aux mouvements des cations à l'intérieur des cavités des zéolithes ^(9, 10). L'étude de ce phénomène permet donc d'obtenir des informations intéressantes sur les propriétés superficielles des alvéoles.

Enfin les domaines III et IV appartenant au second groupe sont associés à des mécanismes de polarisation d'orientation dipolaire : orientation de groupes hydroxyles, de molécules ou de groupement de molécules polaires, ou encore durée de vie de liaison : molécules adsorbées - surface, ou molécules adsorbées entre-elles ⁽⁹⁾. L'étude de ces domaines peut apporter également des informations sur les propriétés superficielles des zéolithes. Toutefois les travaux effectués jusqu'ici sur ces domaines sont trop fragmentaires pour permettre une étude approfondie. C'est pourquoi, nous nous limiterons dans ce travail à une étude théorique du domaine II. Signalons cependant que les modèles que nous développons dans les chapitres suivants peuvent s'appliquer également à l'étude de la polarisation d'orientation dipolaire liée à la durée de vie de liaisons labiles.

I.1.3. Etude du domaine II dans les zéolithes. Décomposition du domaine.

Ce domaine a fait l'objet d'une étude expérimentale très complète dans le cas des zéolithes de type A ^(9, 10) et dans le cas de la zéolithe 13X ⁽¹⁴⁾. Nous rappelons ici les principaux résultats obtenus sur les zéolithes de type A par MM. CHAPOTON et CHOQUET.

Les propriétés de ce domaine ont été étudiées en fonction des paramètres suivants : température, hydratation des échantillons, nature des cations des cavités.

Le domaine II est caractérisé par :

- une amplitude constante, en première approximation, en fonction de la température (fig. I.2) et de l'hydratation (fig. I.3),
- une fréquence critique variant largement avec ces deux paramètres (fig. I.4 et fig. I.5). Sa valeur est liée à la nature des cations présents dans la cavité,
- une énergie d'activation décroissant en fonction de l'hydratation (fig. I.6) plus élevée dans le cas des cations divalents (Ca-A) que pour les monovalents (Na-A),
- une distribution importante,
- une dissymétrie

Note : Dans les figures I-2 à I-6, l'hydratation n est exprimée en nombre de molécules d'eau par cavité (m/c).

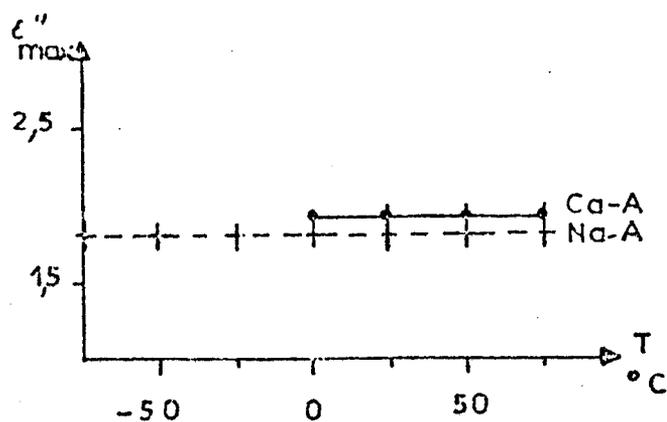


Fig. I-2 $\epsilon''_{max} = f(T)$ pour les domaines II des zéolithes Na-A ($n = 6,6$ m/c) et Ca-A ($n = 5$ m/c).

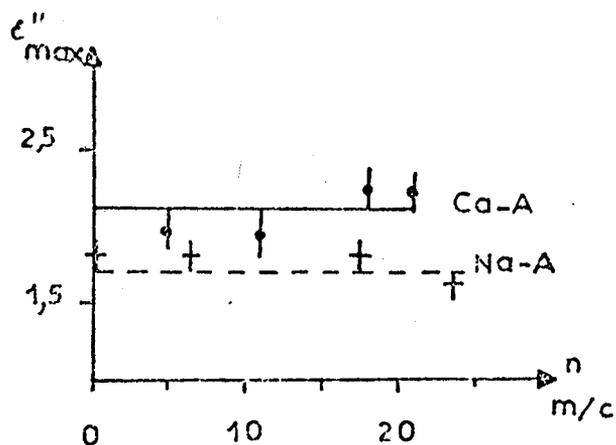


Fig. I-3 $\epsilon''_{max} = f(n)$ à 25°C pour le domaine II des zéolithes Na-A et Ca-A.

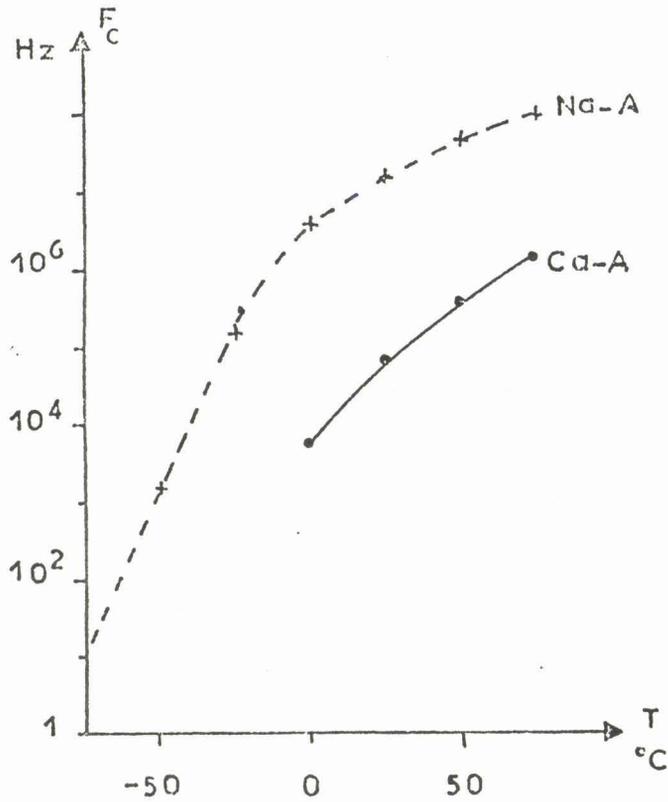


Fig. I-4 $F_c = f(t)$ pour le domaine II des zéolithes Na-A ($n = 17,5m/c$) et Ca-A ($n = 17,5m/c$).

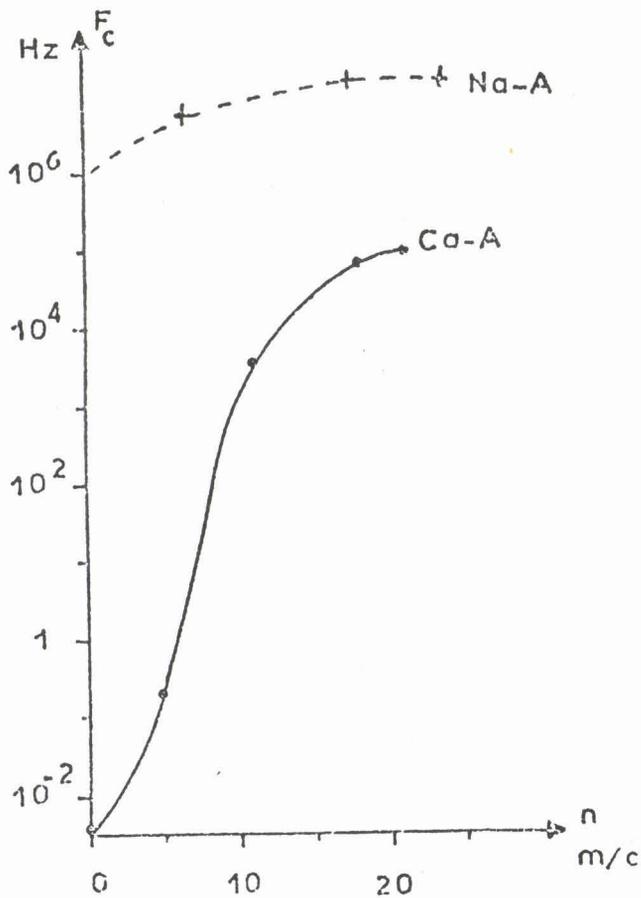


Fig. I - 5 $F_c = f(n)$ à 25°C pour le domaine II des zéolithes Na-A et Ca-A.



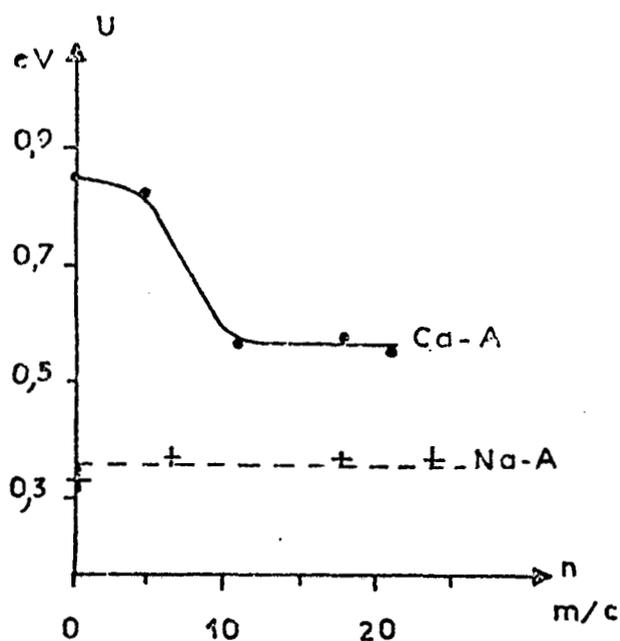


Fig. I-6 $U = f(n)$ pour le domaine II des zéolithes Na-A et Ca-A.

L'analyse de l'ensemble de ces résultats montre que le mécanisme à l'origine du domaine II est lié au déplacement des cations dans les cavités. De plus, un examen approfondi de la distribution conduit à une conclusion importante : ce domaine résulte de la superposition d'un nombre fini de domaines élémentaires non distribués (9, 10, 14). Chacun d'eux est associé à une population de cations occupant un type de site déterminé. Nous reviendrons plus en détail sur ces conclusions dans le paragraphe (I.2.5).

I.2. ETUDE DES MODELES CLASSIQUES UTILISES POUR INTERPRETER L'ABSORPTION DIELECTRIQUE DANS LES SOLIDES. APPLICATION AUX ZEOLITHES.

I.2.1. Généralités

La relaxation diélectrique dans les solides cristallins en basse fréquence ($F < 10^{10}$ Hz) est souvent liée soit à des phénomènes de polarisation interfaciale, soit à des mécanismes de réorientation dipolaire. Le premier cas se présente lorsque le diélectrique a une structure hétérogène. La polarisation du matériau est alors liée au déplacement et à l'accumulation de charges électriques sur les surfaces séparant deux phases homogènes du solide. De nombreux auteurs ont étudié des modèles théoriques décrivant des mécanismes de ce type (15, 16, 17, 18). Nous ne les considèrerons pas dans ce travail. Dans le second cas, la polarisation est due à la réorientation de "dipôles élémentaires" qui peuvent être constitués par des molécules polaires, des extrémités de chaîne polaire de molécules, des associations de défauts de réseau (impuretés, vacances ...), des cations dans leurs sites dans les zéolithes... (19,20,21,22) etc.

Dans la plupart des cas le "dipôle" possède plusieurs positions d'équilibre discrètes, séparées par des barrières de potentiel U qui peuvent être élevées ($U \gg KT$). Du fait de l'agitation thermique, le "dipôle" peut cependant effectuer des sauts et passer d'une position d'équilibre à une autre voisine en franchissant la barrière qui les sépare.

De nombreux modèles théoriques ont été proposés pour interpréter les mécanismes de relaxation diélectrique liés à ce type de mouvement. Dans la suite de ce paragraphe, nous passons en revue quelques uns d'entre eux. Mais auparavant, nous allons exposer brièvement les théories de Glarum - Cole et de Nee - Zwanzig qui permettent d'étudier les propriétés diélectriques de la matière liées aux mouvements dipolaires.

I.2.2. Etude de la relaxation diélectrique liée à l'orientation de dipôles

a) Théorie de Glarum et Cole

Glarum (23) et Cole (24) ont étudié les phénomènes de relaxation dans un diélectrique composé de molécules polaires en appliquant le formalisme de la mécanique statistique des processus irréversibles développé par Kubo (25,26). Ces auteurs considèrent un échantillon macroscopique de forme sphérique d'un diélectrique isotrope contenant N molécules polaires par unité de volume. Ils relient la permittivité complexe ϵ^* du diélectrique à la fonction de

corrélation macroscopique $\phi(t)$ du moment dipolaire $\vec{\mu}_V$ d'une molécule supposée placée dans le vide avec le moment électrique de l'échantillon $\vec{M}(t)$ au temps t . Cette fonction est définie par l'expression :

$$\phi(t) = \frac{\langle \vec{M}(t) \cdot \vec{\mu}_V(0) \rangle}{\langle \vec{M}(0) \cdot \vec{\mu}_V(0) \rangle} \quad (1)$$

où le symbole $\langle A \rangle$ désigne la valeur moyenne de la grandeur A prise sur un ensemble canonique décrivant l'état du système en l'absence de champ électrique appliqué.

L'expression obtenue par Cole s'écrit :

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_S - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + \frac{\epsilon_S + 2\epsilon_0}{\epsilon_\infty + 2\epsilon_0} \left[\mathcal{L}(-\dot{\phi})^{-1} - 1 \right]} \quad (2)$$

avec

$$\epsilon_S - \epsilon_\infty = \left(\frac{\epsilon_S + 2\epsilon_0}{3\epsilon_0} \right) \cdot \left(\frac{\epsilon_\infty + 2\epsilon_0}{3\epsilon_0} \right) \frac{N \langle \vec{M}(0) \cdot \vec{\mu}_V(0) \rangle}{3kT} \quad (3)$$

où ϵ_S est la permittivité du diélectrique à $\omega = 0$

ϵ_∞ la permittivité du diélectrique à $\omega \rightarrow \infty$

ϵ_0 la permittivité du vide

k la constante de Boltzman

T la température de l'échantillon exprimée en °K.

Le symbole $\mathcal{L}[-\dot{\phi}]$ désigne la transformée de Laplace de la fonction dérivée : $-\dot{\phi} = -\frac{d\phi}{dt}$

$$\mathcal{L}(-\dot{\phi}) = - \int_0^\infty \phi(t) e^{-j\omega t} dt \quad (4)$$

Un raisonnement dû à Kirkwood (27) et l'utilisation du modèle de Onsager permettent ensuite à Cole d'obtenir une relation entre la fonction de corrélation macroscopique $\phi(t)$ et la fonction de corrélation moléculaire $\gamma_V(t)$ définie par :

$$\gamma_V(t) = \frac{\langle \vec{\mu}_V(t) \cdot \vec{\mu}_V(0) \rangle}{\langle \vec{\mu}_V(0) \cdot \vec{\mu}_V(0) \rangle} \quad (5)$$

Ceci donne à l'auteur la possibilité d'appliquer sa théorie à un certain nombre de cas particuliers dont celui du rotateur uniaxial de Hoffman que nous examinons au paragraphe suivant. On peut montrer que la méthode de Cole peut être étendue au cas d'un diélectrique composé de dipôles de nature différente de celle des molécules polaires, par exemple : les défauts de réseaux tels que ceux décrits par Breckenridge⁽¹⁹⁾ et Lidiard⁽²⁰⁾.

Signalons toutefois que le calcul de Cole permettant de relier les fonctions de corrélation $\phi(t)$ et $\gamma_V(t)$ a été critiqué par certains auteurs, en particulier Fatuzzo et Mason⁽²⁸⁾. En tenant compte des remarques de ces derniers, Klug, Kranbuehl et Vaughan⁽²⁹⁾ de même que Rivail⁽³⁰⁾ ont obtenu une relation entre la permittivité complexe ϵ^* et la fonction de corrélation moléculaire quelque peu différente de celle de Cole. Klug et ses collaborateurs remarquent toutefois que les écarts obtenus en utilisant les deux relations sont en général trop faibles pour être mis en évidence expérimentalement.

En utilisant une méthode différente de celle suivie par les auteurs précédents, Nee et Zwanzig⁽³¹⁾ ont obtenu une relation entre ϵ^* et la fonction de corrélation moléculaire identique à celle de Klug et Coll. Nous présentons brièvement leur calcul dans ce qui suit.

b) Théorie de Nee et Zwanzig

Nee et Zwanzig considèrent un matériau diélectrique isotrope contenant N molécules polaires par unité de volume soumis à un champ électrique sinusoïdal de la forme :

$$\overline{E}(t) = \text{Re} \{ \overline{E}(\omega) e^{j\omega t} \} \quad (6)$$

où le symbole $\text{Re} \{A\}$ indique la partie réelle de la quantité complexe A

Ils admettent que chaque molécule peut être représentée par une sphère de rayon a remplie d'un matériau homogène de permittivité ϵ_∞ et contenant, en son centre, un dipôle ponctuel rigide de moment μ (modèle de Onsager). Cette sphère est plongée dans un milieu de permittivité complexe ϵ^* . Soit \vec{m} le moment

électrique de ce système. La valeur moyenne de la projection de ce moment sur le vecteur unitaire \vec{e} parallèle au champ E s'écrit :

$$\langle \vec{m} \cdot \vec{e} ; E \rangle = \text{Re} \{ \langle \overrightarrow{m(\omega)} \cdot \vec{e} ; E \rangle e^{j\omega t} \} \quad (7)$$

où $\overrightarrow{m(\omega)}$ est l'amplitude complexe du moment \vec{m} à la pulsation ω , nous l'appellerons plus brièvement moment du système.

et où le symbole $\langle A ; E \rangle$ désigne la valeur moyenne de la grandeur A calculée en présence du champ.

Le moment $\overrightarrow{m(\omega)}$ est la somme de trois termes :

$$\overrightarrow{m(\omega)} = \overrightarrow{m_1(\omega)} + \overrightarrow{m_2(\omega)} + \overrightarrow{\mu(\omega)} \quad (8)$$

où $\overrightarrow{m_1(\omega)}$ est le moment induit de la sphère soumise au champ électrique $E(\omega)$ en l'absence du dipôle ponctuel $\vec{\mu}$.

$\overrightarrow{m_2(\omega)}$ est le moment de la sphère induit par la présence du moment permanent $\overrightarrow{\mu(\omega)}$

$\overrightarrow{\mu(\omega)}$ le moment du dipôle à la pulsation ω

Les deux premiers moments sont donnés par les relations

$$\overrightarrow{m_1(\omega)} = \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_0}{N} \cdot \frac{3 \epsilon^*}{2 \epsilon^* + \epsilon_\infty} \vec{E}(\omega) \quad (9)$$

$$\overrightarrow{m_2(\omega)} = - \overrightarrow{\mu(\omega)} \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_0}{2 \epsilon^* + \epsilon_\infty} \quad (10)$$

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

$$\overrightarrow{m(\omega)} = \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_0}{N} \frac{3 \epsilon^*}{2 \epsilon^* + \epsilon_\infty} \vec{E}(\omega) + \frac{2 \epsilon^* + \epsilon_0}{2 \epsilon^* + \epsilon_\infty} \overrightarrow{\mu(\omega)}$$

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

$$\langle \overrightarrow{m(\omega)} \cdot \vec{e} ; E \rangle = \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_0}{N} \frac{3 \epsilon^*}{2 \epsilon^* + \epsilon_\infty} \langle \vec{E}(\omega) \cdot \vec{e} ; E \rangle + \frac{2 \epsilon^* + \epsilon_0}{2 \epsilon^* + \epsilon_\infty} \langle \overrightarrow{\mu(\omega)} \cdot \vec{e} ; E \rangle \quad (11)$$

Par définition, on a également

$$\overrightarrow{\langle m(\omega) \cdot e ; E \rangle} = \frac{\epsilon^* - \epsilon_0}{N} E(\omega) \quad (12)$$

En éliminant $\overrightarrow{\langle m(\omega) \cdot e ; E \rangle}$ dans les relations (11) et (12), il vient :

$$\overrightarrow{\langle \mu(\omega) \cdot e ; E \rangle} = \frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{N} E(\omega) \quad (13)$$

à l'aide de la théorie de Kubo ⁽²⁵⁾, on peut écrire :

$$\overrightarrow{\langle \mu(\omega) \cdot e ; E \rangle} = -\frac{1}{3KT} \int_0^\infty \overrightarrow{\langle \mu(t) \cdot \mu(0) \rangle} E_c(\omega) e^{-j\omega t} dt \quad (14)$$

où $E_c(\omega)$ représente le champ de cavité

$$E_c(\omega) = \frac{3 \epsilon^*}{2 \epsilon^* + \epsilon_\infty} E(\omega) \quad (15)$$

En introduisant la fonction de corrélation microscopique $\gamma(t)$ définie par :

$$\gamma(t) = \frac{\overrightarrow{\langle \mu(t) \cdot \mu(0) \rangle}}{\overrightarrow{\langle \mu(0) \cdot \mu(0) \rangle}} \quad (16)$$

L'expression (14) se met sous la forme :

$$\overrightarrow{\langle \mu(\omega) \cdot e ; E \rangle} = \frac{3 \epsilon^*}{2 \epsilon^* + \epsilon_\infty} \frac{\langle \mu^2 \rangle}{3 k T} \mathcal{L}(-\gamma) E(\omega) \quad (17)$$

où nous avons posé

$$\langle \mu^2 \rangle = \overrightarrow{\langle \mu(0) \cdot \mu(0) \rangle} \quad (18)$$

En reportant (17) dans (13), il vient :

$$\frac{(\epsilon^* - \epsilon_\infty)(2 \epsilon^* + \epsilon_\infty)}{3 \epsilon^*} = \frac{N \langle \mu^2 \rangle}{3 k T} \mathcal{L}(-\gamma) \quad (19)$$

A fréquence nulle $\epsilon^* = \epsilon_s$ et :

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{3 \epsilon_s}{2 \epsilon_s + \epsilon_\infty} \frac{N \langle \mu^2 \rangle}{3 k T} \quad (20)$$

à l'aide de (20), on peut encore écrire (19) sous la forme

$$\frac{(\epsilon^* - \epsilon_\infty) (2 \epsilon^* + \epsilon_\infty)}{3 \epsilon^*} = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) (2 \epsilon_s + \epsilon_\infty)}{3 \epsilon_s} \mathcal{L}(-\gamma) \quad (19')$$

La relation (19') trouvée par Nee et Zwanzig est identique à celle proposée par Klug et Coll. et par Rivail.

De même que la théorie de Cole, le traitement de Nee et Zwanzig peut être étendu au cas de diélectriques contenant des dipôles constitués, par exemple, par des défauts de réseau dans les solides.

Le grand intérêt de la formule (19') est de permettre la détermination de la permittivité complexe ϵ^* du diélectrique à partir du calcul de la fonction de corrélation moléculaire $\gamma(t)$ et du carré moyen du moment dipolaire $\langle \mu^2 \rangle$, ce calcul ne faisant intervenir que des moyennes prises sur un ensemble canonique décrivant l'état des molécules composant le diélectrique en l'absence de champ électrique appliqué.

I.2.3. Modèles de Fröhlich et de Hoffman

a) Modèle de Debye Fröhlich

Debye ⁽³²⁾, Fröhlich ⁽³³⁾ puis Bauer ⁽³⁴⁾ ont étudié les phénomènes de relaxation dans le cas d'un modèle simple de diélectrique composé de dipôles ayant deux positions d'équilibre possibles. Ce modèle a été repris plus récemment par Hoffman et Pfeiffer ⁽³⁵⁾ sous une forme voisine. C'est cette dernière que nous étudions ici.

Considérons un diélectrique composé de dipôles identiques, sans interaction de moment $\vec{\mu}$ possédant chacun deux positions d'équilibre stable (fig.I.7) correspondant à des orientations (notées 1 et 2) séparées par un angle de π radians.

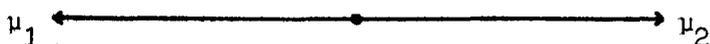


Fig. I.7

L'orientation de l'axe portant le moment $\vec{\mu}$ dans l'une ou l'autre de ses positions d'équilibre varie d'un dipôle à l'autre de sorte que le diélectrique est isotrope à l'échelle macroscopique. Les deux positions d'équilibre correspondent, en général, à des énergies potentielles \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 différentes (fig. I.8) et sont séparées par des barrières de potentiel élevées ($U_1 > U_2 \gg k T$). Le diagramme d'énergie (fig. I.8) présente donc deux puits de potentiel.

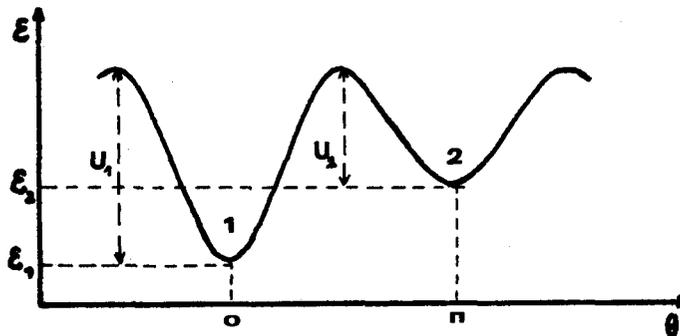


Fig. I-8

On suppose de plus que, grâce à des collisions avec des particules voisines, les dipôles peuvent passer d'une position d'équilibre à l'autre en franchissant la barrière de potentiel qui les sépare. La durée du saut est supposée négligeable vis à vis du temps de résidence des dipôles dans l'une ou l'autre des deux positions d'équilibre.

Introduisons la probabilité γ_{12} pour qu'un dipôle donné se trouvant dans la position 1 fasse un saut de la position 1 à la position 2 par unité de temps et γ_{21} la probabilité par unité de temps d'un saut du dipôle considéré se trouvant dans la position 2, de la position 2 à la position 1. De même, soit N_1 le nombre de dipôles par unité de volume se trouvant dans le puits 1 et N_2 le nombre de dipôles par unité de volume se trouvant dans le puits 2. La variation des nombres N_1 et N_2 par unité de temps s'obtient en résolvant le système d'équations suivant :

$$\frac{dN_1}{dt} = -\gamma_{12} N_1 + \gamma_{21} N_2$$

(21)

$$\frac{dN_2}{dt} = \gamma_{12} N_1 - \gamma_{21} N_2$$

L'analyse de ces équations montre que la diminution de la polarisation du diélectrique qui intervient après la suppression brutale d'un champ électrique stationnaire appliqué sur le système est décrite par une fonction de décroissance exponentielle de la forme :

$$\phi(t) = \exp \left[- (\gamma_{12} + \gamma_{21}) t \right] \quad (22)$$

Ceci montre que le modèle à deux positions d'équilibre décrit ci-dessus ne présente qu'un seul temps de relaxation égal à :

$$\tau = \frac{1}{\gamma_{12} + \gamma_{21}} \quad (23)$$

b) Modèles de Hoffman

.....

Hoffman^(35, 36) a généralisé la méthode précédente et étudié la relaxation diélectrique aux temps longs pour des modèles dans lesquels les dipôles ont un nombre de positions d'équilibre supérieur à deux, ces positions se trouvant toutes dans un même plan (modèle du rotateur uniaxial). La fig. I.9 donne un exemple d'un tel système ainsi que le diagramme énergétique correspondant.

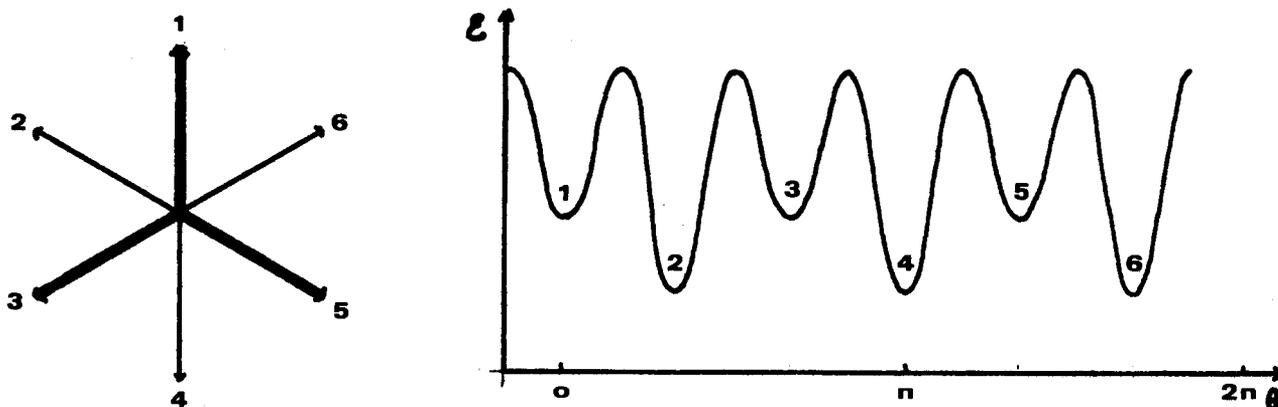


Fig. I-9

La variation du nombre de dipôles N_i par unité de volume se trouvant dans le puits de potentiel désigné par l'indice i est donnée par un système d'équations différentielles couplées du type (21).

Pour un rotateur ayant h positions d'équilibre, nous avons :

$$\begin{aligned} \frac{dN_i}{dt} &= - \sum_j' \gamma_{ij} N_i + \sum_j' \gamma_{ji} N_j \\ &= - \sum_j' (\gamma_{ij} N_i - \gamma_{ji} N_j) \quad (i \text{ et } j = 1, 2, \dots, h) \end{aligned} \quad (24)$$

où le symbole \sum_j' indique une sommation sur tous les indices $j \neq i$.

γ_{ij} est la probabilité pour qu'un dipôle se trouvant dans la position i fasse, par unité de temps, un saut du puits i au puits j (certains des γ_{ij} peuvent être nuls).

La solution générale de ce système est de la forme :

$$N_i = \sum_{l=1}^h C_{il} \exp(-k_l t) \quad (i = 1, 2, \dots, h) \quad (25)$$

où les k_l sont en général des fonctions des γ_{ij} .

Hoffman montre que dans la plupart des applications l'un des k_l est nul. Ce mode correspond à l'état d'équilibre du système.

Cole⁽²⁴⁾ a calculé à partir des équations (25) la fonction de corrélation $\gamma(t)$. Cette fonction a, en général, la forme suivante :

$$\gamma(t) = \sum_{l=1}^h a_l \exp(-k_l t) \quad (26)$$

$$\text{avec} \quad \sum_{l=1}^h a_l = 1 \quad (27)$$

Dans l'expression (26) seuls les k_l correspondant à des modes actifs en diélectrique apparaissent. Pour tous les autres k_l , on a :

$$a_l = 0$$

La relation (26) montre que les diélectriques pouvant être représentés par des modèles de Hoffman admettent en général plusieurs temps de relaxation :

$$\tau_l = \frac{1}{k_l} \quad \text{pour tous les indices } l \text{ tels que } a_l \neq 0$$

Les modèles de Hoffman peuvent être utilisés pour interpréter les phénomènes de relaxation observés dans des solides très divers (voir par exemple la référence⁽³⁷⁾). Ils ont été appliqués récemment à l'étude du domaine II du spectre des zéolithes^(7, 9). Nous reviendrons au paragraphe (I.3.5.) sur l'étude de ce cas particulier.

I.2.4. Modèles de Wachtman et de Onsager

Wachtman⁽³⁸⁾ et Onsager et Runnels⁽³⁹⁾ ont étudié des modèles de diélectriques dans lesquels les positions d'équilibre occupées par un dipôle sont équivalentes et sont orientées dans des directions ayant la symétrie octaédrique. De tels modèles peuvent être traités par des méthodes dérivées de celles de Hoffman ou de Cole.

L'évolution dans le temps des populations N_i des différents puits est définie par des équations du type (24) qui peuvent se mettre sous la forme matricielle :

$$\frac{d}{dt} \mathbf{N} = -\mathbf{R} \mathbf{N} \quad (24')$$

où nous avons introduit la matrice colonne

$$\mathbf{N} = \begin{bmatrix} N_1 \\ N_2 \\ \vdots \\ N_h \end{bmatrix} \quad (28)$$

et la matrice \mathbf{R} dont les éléments sont donnés par : (voir relation (24))

$$\begin{aligned} R_{ii} &= \sum_j' \gamma_{ij} \\ R_{ij} &= -\gamma_{ji} \end{aligned} \quad (29)$$

où nous avons utilisé le symbole \sum_j' qui désigne une sommation sur tous les $j \neq i$.

On obtient les temps de relaxation du système en calculant les valeurs propres de la matrice \mathbf{R} . Pour effectuer ce calcul, Wachtman et Onsager et Runnels utilisent les méthodes de la théorie des groupes (voir par exemple la référence⁽⁴⁰⁾) et montrent que les modes actifs en diélectrique correspondent à certaines représentations irréductibles du groupe de symétrie du système. Williams et Cook⁽⁴¹⁾ ont étendu la méthode de Wachtman à l'étude de systèmes ayant des symétries très diverses. Brot et Darmon⁽⁴²⁾ ont également étudié un modèle à symétrie cubique par une méthode analogue.

I.2.5. Application à l'étude de la relaxation diélectrique dans les zéolithes

A. Chapoton^(7, 9) a appliqué les méthodes de Hoffman et de Cole dans l'étude de la relaxation diélectrique d'une zéolithe de type A. Pour cela, il a établi un modèle basé sur les propriétés caractéristiques des cristaux de zéolithe que nous rappelons dans l'annexe AI, en particulier sur l'existence de cations à la surface des cavités qui peuvent se trouver dans deux types de sites S_{1A} et S_{2A} . Rappelons que le site S_{1A} est limité par un anneau à 6 atomes "O" reliés entre eux par 3 atomes "Si" et 3 atomes "Al" (fig. I.10), le site S_{2A} par un anneau à 8 atomes "O" reliés entre eux par 4 atomes "Si" et 4 atomes "Al" (fig. I.11). Dans un site donné le cation prend de préférence des positions voisines de celles des "Al", 3 pour un site S_{1A} et 4 pour un site S_{2A} . Ces nombres sont en accord avec ceux déterminés par Howell⁽⁴³⁾.

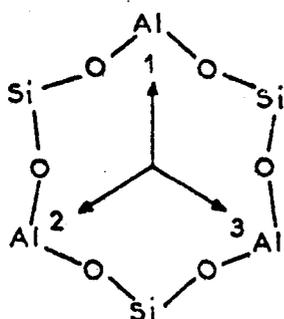


Fig. I-10 Structure d'un site S_{1A} d'une zéolithe A avec indication des 3 positions du cation.

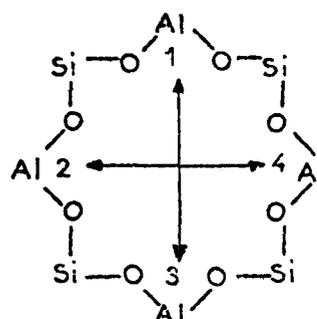


Fig. I-11 Structure d'un site S_{2A} d'une zéolithe A avec indication des 4 positions du cation.

Pour appliquer la méthode de Hoffman, Chapoton assimile l'ensemble "cation-site anionique" à un dipôle suivant en cela d'autres auteurs⁽²²⁾. Ce dipôle peut se trouver dans plusieurs positions d'équilibre : 3 pour les sites S_{1A} (fig. I.10), 4 pour les sites S_{2A} (fig. I.11). Le diagramme énergétique des dipôles à la surface de la zéolithe a l'allure présentée sur la fig. I.12. Les sites sont associés à des puits de potentiel profonds, les positions d'équilibre dans les sites S_{1A} étant cependant plus stables que celles des sites S_{2A} comme l'indiquent les études de diffraction des rayons X⁽⁴⁴⁾.

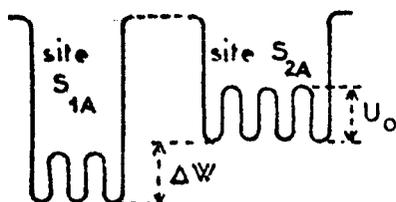


Fig. I-12 Diagramme énergétique de la surface d'une zéolithe A.

A l'intérieur de chaque site, les positions d'équilibre des dipôles sont caractérisées par des sous puits.

En raison de la symétrie de la structure, toutes les positions dans un site donné sont équivalentes. Chapoton admet que la polarisation résulte de sauts de dipôles d'une position d'équilibre à une autre dans un site. Les cristaux de zéolithe A apparaissent donc dans ce modèle comme un diélectrique constitué de plusieurs ensembles (ou populations) de dipôles, chaque population étant caractérisée par des cations de même nature occupant un **type de site donné**.

On peut appliquer à chacune de ces populations les méthodes de Hoffman et de Cole. Le diagramme énergétique d'un cation dans un site S_{1A} a l'allure de la fig. I.13.

Le dipôle associé à ce type de site a 3 positions d'équilibre équivalentes caractérisées par des puits de potentiel identiques. La probabilité $\gamma^{(1)}$ pour que le dipôle se trouvant dans une position donnée fasse un saut de cette position d'équilibre à une autre voisine est donnée par

$$\gamma^{(1)} = n_1 \exp \left(- \frac{U_1}{kT} \right) \quad (30)$$

où U_1 est la barrière de potentiel séparant deux puits voisins
 et η_1 un terme variant peu avec la température⁽⁴⁵⁾.

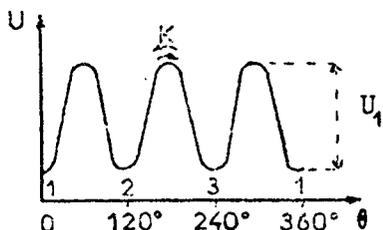


Fig. I-13 Diagramme énergétique
 d'un site S_{1A} d'une zéolithe A.

La matrice R définie par les relations (29) s'écrit dans ce cas :

$$R = \gamma^{(1)} \begin{bmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{bmatrix} \quad (31)$$

En utilisant la méthode de Cole, Chapoton a calculé la fonction de corrélation $\gamma_1(t)$ de ce système. Elle s'écrit :

$$\gamma_{1-}(t) = \exp(-t/\tau_1) \quad (32)$$

où τ_1 , le temps de relaxation est donné par :

$$\tau_1 = 1/3 \cdot \gamma^{(1)}$$

De même, le diagramme énergétique associé à un cation dans un site S_{2A} présente quatre puits de potentiel identiques (fig. I.14). La probabilité $\gamma^{(2)}$ pour que le dipôle se trouvant dans une position donnée fasse un saut de ce puits à un puits voisin est donnée par :

$$\begin{aligned} \gamma^{(2)} &= \eta_2 \exp\left(-\frac{U_2}{kT}\right) \text{ pour des puits adjacents} \\ &= 0 \text{ pour des puits non adjacents} \end{aligned} \quad (34)$$

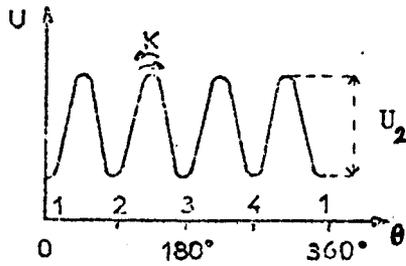


Fig. I-14 Diagramme énergétique d'un site S_{2A} d'une zéolithe A.

U_2 est la barrière de potentiel séparant deux puits adjacents et η_2 un terme analogue à η_1 .

La matrice R s'écrit avec les notations des fig. (I.11) et (I.14)

$$R = \gamma(2) \begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 & -1 \\ -1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 \\ -1 & 0 & -1 & 2 \end{bmatrix} \quad (35)$$

Le calcul de la fonction de corrélation de ce système donne :

$$\gamma_2(t) = \exp(-t/\tau_2) \quad (36)$$

$$\text{avec } \tau_2 = \frac{1}{2 \gamma(2)} \quad (37)$$

Dans les calculs précédents, on suppose évidemment qu'il n'y a pas d'interaction entre les dipôles d'un même ensemble.

A chaque type de cation occupant l'un des sites S_{1A} ou S_{2A} est associé une population de dipôles. Si nous admettons qu'il n'y a pas d'interaction entre les dipôles appartenant à des catégories différentes, nous pouvons écrire la fonction de corrélation du système sous la forme suivante :

$$\gamma(t) = \sum_{\alpha=1}^b a_{\alpha} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\alpha}}\right) \quad (38)$$

où b est le nombre de populations de dipôles distinctes dans la zéolithe considérée.

Chaque ensemble, formé de N_α dipôles de moment $\vec{\mu}_\alpha$ est par conséquent à l'origine d'un domaine de relaxation non distribué caractérisé par un temps τ_α . La superposition de ces domaines entraîne l'existence d'un domaine distribué, le domaine II observé dans le spectre des zéolithes de type A.

1.2.6. Conclusion

Le modèle de Chapoton montre que l'on peut attribuer le domaine II du spectre des zéolithes de type A aux mouvements des cations dans les cavités. Il permet d'interpréter les principales caractéristiques de ce domaine, en particulier la dissymétrie, la distribution ainsi que la possibilité de le décomposer en un nombre fini (en général inférieur à 4) de domaines élémentaires. Il permet aussi d'interpréter l'évolution de ce domaine lorsqu'on effectue des changements de cations et que l'on passe ainsi d'une zéolithe de type A à une autre⁽¹⁰⁾. Il permet enfin de préciser la position ainsi que la répartition des cations de différents types dans les sites S_{1A} et S_{2A} et de dégager des règles permettant l'étude des changements de cations⁽¹⁰⁾.

Toutefois, le traitement mathématique de ce modèle basé sur les méthodes de Hoffman et Cole ne permet pas d'étudier facilement l'influence des interactions entre les dipôles dans une cavité. Il ne permet pas non plus de tenir compte entièrement des déplacements des cations occupant les sites S_{2A} (moins stables que les S_{1A}). Il y a en effet, dans le cas de la zéolithe N_a par exemple, plus de sites S_{2A} dans la cavité que de cations susceptibles de les occuper⁽⁴⁴⁾; des déplacements de cations entre les sites S_{2A} sont donc possibles. La probabilité de transition d'un site à l'autre dépendant de l'occupation des sites, les déplacements des cations dans les sites S_{2A} sont étroitement corrélés. Il est nécessaire de tenir compte de ce fait pour décrire plus complètement les mouvements des cations dans une cavité. Ceci ne peut se faire facilement avec les méthodes précédentes basées sur les équations (24).

La nécessité de préciser l'influence de ces corrélations et des interactions entre les cations nous a conduit à développer une nouvelle méthode d'étude de la relaxation diélectrique dans des systèmes de dipôles possédant un nombre fini de positions d'équilibre séparées par des barrières de potentiel élevées. C'est cette méthode que nous présentons dans les deux chapitres suivants.

C H A P I T R E II

ETUDE D'UN MODELE STOCHASTIQUE

Dans ce chapitre, nous présentons un nouveau modèle phénoménologique, basé sur les propriétés des processus de Markoff à N variables, qui permet d'étudier les phénomènes de relaxation diélectrique se produisant en moyenne fréquence dans les solides.

II.1 - PROCESSUS MARKOVIENS A N VARIABLES

II.1.1 - Généralités

D'après Nee et Zwanzig (voir paragraphe I.2.2)⁽³¹⁾, le calcul de la permittivité complexe ϵ^* d'un échantillon de diélectrique isotrope polaire peut se réduire au calcul de la fonction de corrélation dipolaire :

$$\gamma(t) = \frac{\overrightarrow{\mu}(t) \cdot \overrightarrow{\mu}(0)}{\langle \mu^2 \rangle}$$

et du carré moyen :

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

où $\vec{\mu}(t)$ est le moment dipolaire, au temps t , au centre d'une sphère de permittivité ϵ_∞ (modèle de cavité de Onsager). Le diélectrique entourant la sphère est considéré comme un milieu macroscopique continu de permittivité complexe ϵ^* . Un tel modèle peut, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, représenter dans le cas le plus simple une molécule polaire polarisable. Il peut aussi représenter des systèmes plus compliqués, par exemple une cavité de zéolithe. Dans cette perspective, nous admettrons dans ce qui suit que la sphère contient, en général, plusieurs "dipôles élémentaires". Ces dipôles peuvent être des molécules polaires adsorbées sur une surface cristalline ou piégées à l'intérieur d'un réseau, des associations de défauts de réseau chargés, les dipôles associés aux cations présents dans une cavité de zéolithe ... etc. Le moment $\vec{\mu}$ de la sphère résulte donc de la superposition des moments des dipôles élémentaires qu'elle contient.

Le calcul de $\gamma(t)$ et de $\langle \mu^2 \rangle$, dans le cas des diélectriques solides et en particulier des zéolithes, est en général très compliqué du fait de l'existence de corrélation entre les mouvements des dipôles élémentaires responsables de la relaxation. C'est pourquoi, nous avons développé un modèle phénoménologique suffisamment simple et général pour traiter les différents mécanismes d'absorption existant dans les zéolithes et dans beaucoup de corps solides. Ce modèle permet de calculer $\gamma(t)$ et $\langle \mu^2 \rangle$ dans tous les cas où les dipôles élémentaires possèdent plusieurs positions d'équilibre correspondant à des orientations différentes, entre lesquelles ils peuvent effectuer des sauts. Cette théorie est basée sur les propriétés des processus de Markoff à N variables qui ont déjà été utilisées par d'autres auteurs^(46, 47) dans l'étude du bruit de fond dans les semi-conducteurs.

Notons que, dans ce chapitre, nous étudions les phénomènes de relaxation se déroulant durant des temps relativement longs, c'est-à-dire que l'absorption diélectrique qui en résulte apparaît en basse fréquence dans une bande comprise entre 1 Hz et 30 GHz. Par conséquent, nous n'examinons pas les effets liés à la libration des dipôles autour de leurs positions d'équilibre. De plus, nous supposons que la durée d'un saut d'un élément d'une position d'équilibre à une autre voisine est très courte vis-à-vis du temps de résidence moyen du dipôle dans l'une d'elles.

II.1.2 - Equation fondamentale

Considérons un matériau diélectrique contenant N "systèmes" identiques par unité de volume. Chacun de ces "systèmes" possède un moment électrique $\vec{\mu}$ qui résulte de la superposition de N "dipôles élémentaires" et peut être représenté par le modèle de la cavité sphérique décrit dans le paragraphe précédent. Chacun de ces "systèmes" est en contact thermique avec le milieu qui l'entoure : réseau non polaire, milieu constitué par le reste de l'échantillon de diélectrique etc. Nous supposons que chaque dipôle élémentaire a h positions d'équilibre possibles, c'est-à-dire qu'il peut se trouver dans h états d'orientation différents caractérisés par les valeurs $\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2, \dots, \vec{\mu}_h$ du moment électrique et les valeurs $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \dots, \mathcal{E}_h$ de l'énergie de cet élément.

Les courbes de l'énergie d'un dipôle en fonction de son orientation présentent donc une série de minimum, ou puits de potentiel, correspondant aux différentes positions d'équilibre séparés par des barrières de potentiel (fig. II.1).

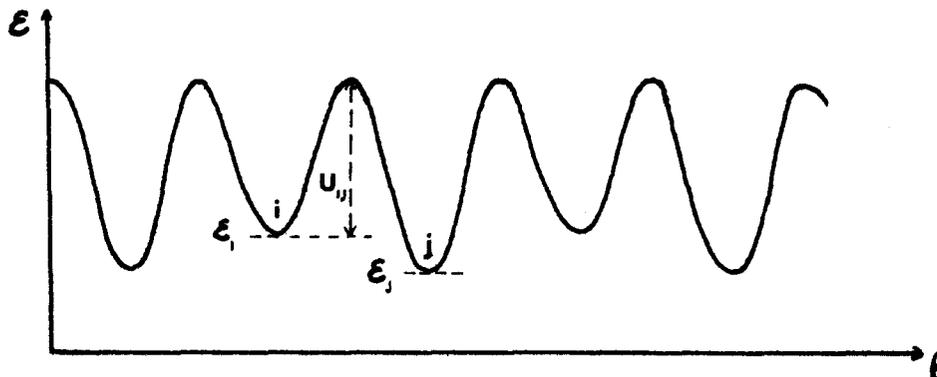


Fig. II.1

* N " peut éventuellement être égal à 1.

Du fait de l'agitation thermique, un dipôle peut effectuer des transitions d'un état i à un état j voisin en franchissant la barrière de potentiel U_{ij} (fig. II.1) qui sépare les deux puits correspondants. Soient $n_1(t), n_2(t), \dots, n_h(t)$ le nombre d'éléments dans un "système" qui se trouvent, au temps t , dans les états caractérisés respectivement par les moments $\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2, \dots, \vec{\mu}_h$.

Dans ce qui suit, nous allons remplacer l'ensemble de ces nombres par la matrice colonne :

$$\mathbf{n}(t) = \begin{bmatrix} n_1(t) \\ n_2(t) \\ \vdots \\ n_h(t) \end{bmatrix}$$

Nous supposons que l'évolution du système suit les lois d'un processus de Markoff stationnaire à variables multiples. Dans ce cas ⁽⁴⁶⁾, la variation dans le temps de la probabilité conditionnelle $P(\mathbf{n}, t | \mathbf{n}', t')$ qui représente la probabilité pour que le système primitivement dans l'état \mathbf{n}' au temps t' passe dans l'état \mathbf{n} au temps t , satisfait à l'équation

$$\frac{\partial P(\mathbf{n}, t | \mathbf{n}', 0)}{\partial t} = \sum_{\mathbf{n}''} P(\mathbf{n}'', t | \mathbf{n}, 0) Q(\mathbf{n}; \mathbf{n}'') - \sum_{\mathbf{n}''} P(\mathbf{n}, t | \mathbf{n}', 0) Q(\mathbf{n}''; \mathbf{n}) \quad (1)$$

où $Q(\mathbf{n}; \mathbf{n}'')$ est la probabilité de transition par unité de temps de l'état \mathbf{n}'' à l'état $\mathbf{n} \neq \mathbf{n}''$.

Pour $\mathbf{n} = \mathbf{n}''$, nous posons $Q(\mathbf{n}; \mathbf{n}) = 0$

et où le symbole $\sum_{\mathbf{n}''}$ indique que la sommation s'effectue sur tous les $\mathbf{n}'' \neq \mathbf{n}$

En pratique, il est rarement nécessaire de résoudre l'équation (1). Nous nous contentons ici d'en tirer d'importantes conséquences que nous utilisons dans la suite.

II.1.3. - Equations phénoménologiques

En multipliant l'équation (1) par \mathbf{n} et en sommant sur tous les \mathbf{n} , nous obtenons⁽⁴⁶⁾ :

$$\frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle_{\mathbf{n}'} }{\partial t} = \sum_{\mathbf{n}''} \mathbf{A}(\mathbf{n}'') P(\mathbf{n}'', t | \mathbf{n}', 0) = \langle \mathbf{A}(\mathbf{n}) \rangle_{\mathbf{n}'} \quad (2)$$

où nous avons introduit les moments de Fokker-Planck du premier ordre⁽⁴⁸⁾ :

$$\mathbf{A}(\mathbf{n}'') = \sum_{\mathbf{n}} (\mathbf{n} - \mathbf{n}'') Q(\mathbf{n}; \mathbf{n}'') \quad (3)$$

et où le symbole $\langle \mathbf{n} \rangle_{\mathbf{n}'}$, représente la valeur moyenne de \mathbf{n} à l'instant t lorsque le système se trouve dans l'état \mathbf{n}' à l'instant initial $t = 0$. Nous avons donc par définition

$$\langle \mathbf{n} \rangle_{\mathbf{n}'} = \sum_{\mathbf{n}''} \mathbf{n}'' P(\mathbf{n}'', t | \mathbf{n}', 0)$$

Dans le cas d'un processus quasi-linéaire, on peut développer

$$\mathbf{A}(\mathbf{n}) \text{ autour de la valeur d'équilibre } \langle \mathbf{n} \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \{ \langle \mathbf{n} \rangle_{\mathbf{n}'} \} = \mathbf{n}_0$$

et ne prendre que les termes du premier ordre. Nous obtenons :

$$\mathbf{A}(\mathbf{n}) = \mathbf{A}(\mathbf{n}_0) - \mathbf{R} \Delta \mathbf{n} + O(\Delta \mathbf{n}^2) \quad (4)$$

$$\text{avec } \Delta \mathbf{n} = \mathbf{n} - \mathbf{n}_0 \quad (5)$$

et où \mathbf{R} désigne la matrice de relaxation dont les éléments sont définis par^{*} :

$$R_{ij} = - \left[\frac{\partial A_i(\mathbf{n})}{\partial n_j} \right]_{\mathbf{n} = \mathbf{n}_0} \quad (6)$$

$$= - \frac{\partial}{\partial n_j''} \left[\sum_{\mathbf{n}} (n_i - n_i'') Q(\mathbf{n}; \mathbf{n}'') \right]_{\mathbf{n}'' = \mathbf{n}_0}$$

$O(\Delta \mathbf{n}^2)$ est un infiniment petit du second ordre.

* On démontre que la matrice \mathbf{R} est définie positive.

En prenant la moyenne de l'expression (4) nous voyons que :

$$\langle \mathbf{A}(\mathbf{n}) \rangle - \mathbf{A}(\mathbf{n}_0) \sim \langle \Delta \mathbf{n}^2 \rangle$$

Au premier ordre, nous pouvons remplacer $\mathbf{A}(\mathbf{n}_0)$ par $\langle \mathbf{A}(\mathbf{n}) \rangle$ dans (4). De plus, en prenant la limite à $t \rightarrow \infty$ des deux membres de l'équation (2), nous obtenons :

$$\langle \mathbf{A}(\mathbf{n}) \rangle = 0$$

L'équation (4) s'écrit donc au premier ordre :

$$\mathbf{A}(\mathbf{n}) = -\mathbf{R} \Delta \mathbf{n} \quad (4')$$

En portant ce résultat dans l'équation (2), nous obtenons les équations d'évolution linéarisées pour $\langle \mathbf{n} \rangle_{\mathbf{n}'}$:

$$\frac{\partial \langle \mathbf{n} \rangle_{\mathbf{n}'}}{\partial t} = -\mathbf{R} \langle \Delta \mathbf{n} \rangle_{\mathbf{n}''} \quad (7)$$

De même en multipliant l'équation (1) par $\mathbf{n} \cdot \tilde{\mathbf{n}}$, où $\tilde{\mathbf{n}}$ est la matrice ligne transposée de \mathbf{n}

$$\tilde{\mathbf{n}} = [n_1, n_2 \dots n_n]$$

et en sommant sur \mathbf{n} , nous obtenons (46) :

$$\frac{\partial \langle \mathbf{n}^2 \rangle_{\mathbf{n}'}}{\partial t} = \langle \mathbf{B}(\mathbf{n}) \rangle_{\mathbf{n}'} + \langle \mathbf{n} \cdot \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{n}) \rangle_{\mathbf{n}'} + \langle \mathbf{A}(\mathbf{n}) \cdot \tilde{\mathbf{n}} \rangle_{\mathbf{n}'}, \quad (8)$$

où nous avons introduit les moments de Fokker-Planck du second ordre (48)

$$\mathbf{B}(\mathbf{n}'') = \sum_{\mathbf{n}} (\mathbf{n} - \mathbf{n}'') (\tilde{\mathbf{n}} - \tilde{\mathbf{n}}'') Q(\mathbf{n}, \mathbf{n}'') \quad (9)$$

L'équation (8) est très compliquée. Cependant dans la suite nous ne nous intéressons qu'à son comportement à $t \rightarrow \infty$, c'est-à-dire lorsque le système se trouve dans un état stationnaire. Dans ce cas, nous avons :

$$\langle \mathbf{n} \cdot \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{n}) \rangle + \langle \mathbf{A}(\mathbf{n}) \cdot \tilde{\mathbf{n}} \rangle = -\langle \mathbf{B}(\mathbf{n}) \rangle$$

De plus, nous avons vu précédemment que $\langle \mathbf{A}(\mathbf{n}) \rangle = 0$

Nous avons donc :

$$\langle \mathbf{n}_0 \cdot \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{n}) \rangle + \langle \mathbf{A}(\mathbf{n}) \cdot \tilde{\mathbf{n}}_0 \rangle = 0$$

En soustrayant membre à membre cette dernière équation de la précédente et en tenant compte de (4') nous obtenons en nous limitant aux termes du second ordre (correspondant aux processus linéaires) :

$$\langle \Delta \mathbf{n} \cdot \Delta \tilde{\mathbf{n}} \rangle \tilde{\mathbf{R}} + \mathbf{R} \langle \Delta \mathbf{n} \cdot \Delta \tilde{\mathbf{n}} \rangle = \mathbf{B}(\mathbf{n}_0) \quad (10)$$

où nous avons introduit la matrice $\tilde{\mathbf{R}}$ transposée de la matrice \mathbf{R} .

Dans le cas des systèmes microscopiques réversibles ou dans le cas des systèmes en équilibre thermique, nous avons :

$$\langle \Delta \mathbf{n} \cdot \Delta \tilde{\mathbf{n}} \rangle \cdot \tilde{\mathbf{R}} = \mathbf{R} \cdot \langle \Delta \mathbf{n} \cdot \Delta \tilde{\mathbf{n}} \rangle \quad (11)$$

Nous obtenons dans ce cas :

$$2 \mathbf{R} \langle \Delta \mathbf{n} \cdot \Delta \tilde{\mathbf{n}} \rangle = 2 \mathbf{R} \langle \Delta \mathbf{n}^2 \rangle = \mathbf{B}(\mathbf{n}_0) \quad (12)$$

II.1.4 - Fonction de corrélation

La fonction de corrélation pour la matrice \mathbf{n} , définie dans notre cas pour $t \geq 0$ s'écrit :

$$\Phi(t) = \langle \Delta \mathbf{n}(t) \cdot \Delta \mathbf{n}(0) \rangle = \frac{\langle \Delta \mathbf{n}(t) \rangle_{\mathbf{n}, \text{ tous } \Delta \mathbf{n}'} \cdot \Delta \mathbf{n}(0)}{\quad} \quad (14)$$

En utilisant l'équation (7), nous obtenons :

$$\frac{d \Phi}{d t} = - \mathbf{R} \cdot \Phi \quad (15)$$

L'intégration de cette équation donne :

$$\Phi(t) = \exp(-\mathbf{R}t) \cdot \Phi(0) = \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l \frac{t^l}{l!} (\mathbf{R})^l \cdot \Phi(0) \quad (16)$$

II.1.5 - Calcul des matrices **R** et **B**

Nous supposons dans ce qui suit que chaque transition $\mathbf{n}' \rightarrow \mathbf{n}$ correspond au passage d'un seul dipôle élémentaire de l'état caractérisé par le moment $\vec{\mu}_i$ à l'état caractérisé par $\vec{\mu}_j$. Ceci revient à admettre que la probabilité pour que deux éléments changent d'états simultanément est négligeable. Nous pouvons écrire alors :

$$Q(\mathbf{n}; \mathbf{n}') = 0 \quad \text{si } |n_i - n'_i| \geq 2$$

$$Q(\mathbf{n}; \mathbf{n}') = p_{ij}(n_1, n_2, \dots, n_h) = p_{ij}(n)$$

si

$$\mathbf{n}' = \begin{bmatrix} n_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ n_i \\ \cdot \\ \cdot \\ n_j \\ \cdot \\ \cdot \\ n_h \end{bmatrix}$$

et

$$\mathbf{n} = \begin{bmatrix} n_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ n_i - 1 \\ \cdot \\ \cdot \\ n_j + 1 \\ \cdot \\ \cdot \\ n_h \end{bmatrix}$$

p_{ij} est la probabilité par unité de temps pour que, dans le système constitué par la cavité sphérique, un dipôle élémentaire fasse une transition de l'état $\vec{\mu}_i$ à l'état $\vec{\mu}_j$.

Dans ce cas nous pouvons écrire l'équation (7) sous la forme suivante :

$$\frac{\partial \langle \Delta n_i \rangle_{\text{cond}}}{\partial t} = - \sum_{j=1}^h R_{ij} \langle \Delta n_j \rangle_{\text{cond}} \quad (18)$$

où le symbole $\langle a \rangle_{\text{cond}}$ signifie que la moyenne de la grandeur a est prise sur un ensemble avec des conditions initiales fixées.

et où les R_{ij} sont les éléments de la matrice de relaxation \mathbf{R} qui s'écrivent d'après l'équation (6)

$$R_{ij} = \sum_{k=1}^h \left[\frac{\partial p_{ik}}{\partial n_j} - \frac{\partial p_{ki}}{\partial n_j} \right] \quad (19)$$

$\{ n_i \} = \{ n_i^{\circ} \}$

où le symbole $\sum'_{k=1}^h$ indique une sommation sur tous les indices $k \neq i$ et où

l'indication $\{ n_i \} = \{ n_i^{\circ} \}$ signifie que le calcul de R_{ij} se fait pour les valeurs d'équilibre n_i° de tous les n_i .

De même, la relation (9) permet de calculer les éléments de la matrice \mathbf{B} . Nous obtenons dans le cas considéré :

$$B_{ii} = \sum_{k=1}^h \left[p_{ik}(n) + p_{ki}(n) \right] \neq \sum_{k=1}^h (p_{ik}^{\circ} + p_{ki}^{\circ}) \quad (20)$$

$$B_{ij} = - \left[p_{ij}(n) + p_{ji}(n) \right] \neq - (p_{ij}^{\circ} + p_{ji}^{\circ}) \quad \text{si } i \neq j$$

où les p_{ij}° sont les valeurs des probabilités $p_{ij}(n)$ à l'équilibre.

Nous venons, dans ce paragraphe, de rappeler les principales propriétés des processus de Markoff à variables multiples en les appliquant au cas d'un diélectrique solide. Dans la suite, nous utilisons ces résultats pour calculer explicitement la fonction de corrélation $\gamma(t)$ et le carré moyen $\langle \mu^2 \rangle$.

II.2 - APPLICATION A L'ETUDE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES SOLIDES

II.2.1 - Equations générales

Le moment électrique instantané $\overrightarrow{\mu}(t)$ d'un des "systèmes" composant l'échantillon de diélectrique à l'instant t est donné par la relation

$$\overrightarrow{\mu}(t) = \sum_{i=1}^h \Delta n_i(t) \overrightarrow{\mu}_i \quad (21)$$

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

$$\gamma(t) = \frac{\langle \overrightarrow{\mu}(t) \cdot \overrightarrow{\mu}(0) \rangle}{\langle \mu^2 \rangle} = \frac{1}{\langle \mu^2 \rangle} \sum_i \sum_j \langle \Delta n_i(t) \Delta n_j(0) \rangle \overrightarrow{\mu}_i \cdot \overrightarrow{\mu}_j \quad (22)$$

Le carré moyen $\langle \mu^2 \rangle$ s'écrit de même :

$$\langle \mu^2 \rangle = \sum_i \sum_j \langle \Delta n_i \Delta n_j \rangle \overrightarrow{\mu}_i \cdot \overrightarrow{\mu}_j \quad (23)$$

où nous avons posé

$$\langle \Delta n_i \Delta n_j \rangle = \langle \Delta n_i(0) \Delta n_j(0) \rangle \quad (24)$$

De même la relation (16) donne :

$$\langle \Delta n_i(t) \Delta n_j(0) \rangle = \sum_k \left[\exp(-\mathbf{R}t) \right]_{ik} \langle \Delta n_k \Delta n_j \rangle \quad (25)$$

avec

$$\left[\exp(-\mathbf{R}t) \right]_{ik} = \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l \frac{t^l}{l!} \left[\mathbf{R}^l \right]_{ik} \quad (26)$$

La relation (12) donne de même :

$$B_{ij} = 2 \sum_k R_{ik} \langle \Delta n_k \Delta n_j \rangle \quad (27)$$

Les relations (22) et (23) complétées par les équations (25), (26) et (27) permettent, en principe, de calculer $\gamma(t)$ et $\langle \mu^2 \rangle$ si l'on connaît les probabilités de transition $p_{ij}(n)$ et les valeurs des moments $\vec{\mu}_i$.

Remarquons cependant que l'équation (25) est d'un emploi peu commode en raison de la présence, en nombre infini, des éléments matriciels $\left[\mathbf{R}^n \right]_{ik}$ dans (26). Pour obtenir des relations plus simples, il est nécessaire de ne faire intervenir dans la théorie que la forme diagonalisée de la matrice \mathbf{R} .*

Dans ce but, nous allons écrire, les relations (22) et (23) sous une forme matricielle qui se prête mieux à cette transformation.

II.2.2 - Forme matricielle de $\gamma(t)$ et $\langle \mu^2 \rangle$

Introduisons les deux matrices carrées $\mathbf{\Delta}$ et $\mathbf{\Pi}$ à h lignes et h colonnes dont les éléments sont définis respectivement par les relations :

$$\Delta_{kj} = \langle \Delta n_k \Delta n_j \rangle \quad (28)$$

$$\Pi_{jl} = \vec{\mu}_j \cdot \vec{\mu}_l \quad (29)$$

et formons la matrice produit

$$\mathbf{\Lambda} = \mathbf{\Delta} \cdot \mathbf{\Pi} \quad (30)$$

Les éléments de ce produit sont donnés par :

$$\Lambda_{kl} = \sum_j \Delta_{kj} \Pi_{jl}$$

En prenant la trace de cette matrice, nous obtenons :

$$\text{Tr } \mathbf{\Lambda} = \sum_i \Lambda_{ii} = \sum_i \sum_j \Delta_{ij} \Pi_{ji} \quad (31)$$

et en revenant aux notations primitives :

$$\text{Tr } \mathbf{\Lambda} = \sum_i \sum_j \langle \Delta n_i \Delta n_j \rangle \vec{\mu}_j \cdot \vec{\mu}_i \quad (31')$$

* Nous admettrons dans ce qui suit que \mathbf{R} est diagonalisable par une matrice \mathbf{H} régulière. Cette condition est réalisée dans la plupart des cas rencontrés dans la pratique.

En comparant les relations (23) et (31') nous observons que le carré moyen $\langle \mu^2 \rangle$ peut s'écrire sous la forme :

$$\langle \mu^2 \rangle = \text{Tr } \Lambda \quad (32)$$

De même introduisons la matrice $\Delta(t)$ dont les éléments sont définis par :

$$\Delta_{mj}(t) = \langle \Delta n_m(t) \Delta n_j(0) \rangle \quad (33)$$

et formons la matrice produit

$$\Lambda(t) = \Delta(t) \cdot \Pi \quad (34)$$

Un calcul identique au précédent montre que nous pouvons écrire la relation (22) donnant la fonction de corrélation $\gamma(t)$ sous la forme

$$\gamma(t) = \frac{\text{Tr } \Lambda(t)}{\text{Tr } \Lambda} \quad (35)$$

Les équations (32) et (35) nous fournissent les formes matricielles générales de $\gamma(t)$ et $\langle \mu^2 \rangle$.

II.2.3. - Introduction de la forme diagonalisée de la matrice \mathbf{R}

Avec les notations introduites dans le paragraphe précédent, la relation (25) s'écrit sous la forme

$$\Delta(t)_{mj} = \sum_k \left[\exp(-\mathbf{R}t) \right]_{mk} \Delta_{kj} \quad (36)$$

ou encore

$$\Delta(t) = \left[\exp(-\mathbf{R}t) \right] \cdot \Delta \quad (36')$$

En portant cette expression dans (34), nous obtenons :

$$\Lambda(t) = \left[\exp(-\mathbf{R}t) \right] \cdot \Delta \cdot \Pi \quad (37)$$

Introduisons la forme diagonalisée \mathbf{R}' de la matrice \mathbf{R}

$$\mathbf{R}' = \mathbf{H}^{-1} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{H} \quad (38)$$

où \mathbf{H} est la matrice de la transformation qui diagonalise \mathbf{R} et \mathbf{H}^{-1} la matrice inverse de \mathbf{H}

La matrice $[\exp(-\mathbf{R}t)]$ s'écrit :

$$[\exp(-\mathbf{R}t)] = [\exp(-\mathbf{H} \cdot \mathbf{R}' \cdot \mathbf{H}^{-1} t)] = \mathbf{H} \cdot [\exp(-\mathbf{R}'t)] \cdot \mathbf{H}^{-1} \quad (39)$$

En portant (39) dans (37) et en utilisant la propriété d'invariance de la trace dans une permutation cyclique nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} \text{Tr } \mathbf{\Lambda}(t) &= \text{Tr} \{ \mathbf{H} \cdot [\exp(-\mathbf{R}'t)] \cdot \mathbf{H}^{-1} \cdot \mathbf{\Delta} \cdot \mathbf{\Pi} \} \\ &= \text{Tr} \{ [\exp(-\mathbf{R}'t)] \cdot \mathbf{H}^{-1} \cdot \mathbf{\Delta} \cdot \mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{H} \} \end{aligned}$$

Posons :

$$\mathbf{\Delta}' \cdot \mathbf{\Pi}' = \mathbf{H}^{-1} \cdot \mathbf{\Delta} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}^{-1} \cdot \mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{H} = \mathbf{H}^{-1} \cdot \mathbf{\Delta} \cdot \mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{H} \quad (40)$$

Nous obtenons :

$$\text{Tr } \mathbf{\Lambda}(t) = \text{Tr} \{ [\exp(-\mathbf{R}'t)] \cdot \mathbf{\Delta}' \cdot \mathbf{\Pi}' \} \quad (41)$$

Nous avons de même :

$$\begin{aligned} \text{Tr } \mathbf{\Lambda} &= \text{Tr} \{ \mathbf{\Delta} \cdot \mathbf{\Pi} \} = \text{Tr} \{ \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}^{-1} \cdot \mathbf{\Delta} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}^{-1} \cdot \mathbf{\Pi} \} \\ &= \text{Tr} \{ \mathbf{H}^{-1} \cdot \mathbf{\Delta} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}^{-1} \cdot \mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{H} \} = \text{Tr} \{ \mathbf{\Delta}' \cdot \mathbf{\Pi}' \} \end{aligned} \quad (42)$$

L'équation (41) permet d'exprimer la fonction de corrélation $\Upsilon(t)$ en fonction de la forme diagonalisée de la matrice \mathbf{R} .

Nous obtenons d'après (35)

$$\Upsilon(t) = \frac{\text{Tr} \{ [\exp(-\mathbf{R}'t)] \cdot \mathbf{\Delta}' \cdot \mathbf{\Pi}' \}}{\text{Tr} \{ \mathbf{\Delta}' \cdot \mathbf{\Pi}' \}} \quad (35')$$

et de même en utilisant (32)

$$\langle \mu^2 \rangle = \text{Tr} \{ \mathbf{\Delta}' \cdot \mathbf{\Pi}' \} \quad (32')$$

II.2.4 - Calcul explicite de $\gamma(t)$ et $\langle \mu^2 \rangle$

La matrice Δ s'obtient à partir de la relation (27).

En utilisant l'écriture matricielle, nous avons :

$$\mathbf{B} = 2 \mathbf{R} \cdot \Delta \quad (43)$$

Introduisons la matrice \mathbf{B}' définie par la transformation :

$$\mathbf{B}' = \mathbf{H}^{-1} \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{H} = 2 \mathbf{H}^{-1} \cdot \mathbf{R} \cdot \Delta \cdot \mathbf{H} = 2 \mathbf{R}' \cdot \Delta' \quad (44)$$

Les éléments de cette matrice s'écrivent :

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

où nous avons utilisé le fait que \mathbf{R}' est diagonale

Posons :

$$R'_{ii} = \frac{1}{\tau_i} \quad (45)$$

nous obtenons* :

$$\Delta'_{ij} = \frac{\tau_i}{2} B'_{ij} \quad (46)$$

En utilisant ces résultats, nous pouvons écrire la relation (32') sous la forme :

$$\begin{aligned} \langle \mu^2 \rangle &= \sum_i \Lambda_{ii} = \sum_i \sum_j \Delta'_{ij} \Pi'_{ji} \\ &= \frac{1}{2} \sum_i \tau_i \sum_j B'_{ij} \Pi'_{ji} \end{aligned}$$

* La relation (46) peut se trouver en défaut lorsque la matrice \mathbf{R} possède une valeur propre nulle. Nous verrons que ceci n'entraîne pas de difficultés, les termes correspondant à cette valeur propre étant éliminés des expressions finales de $\gamma(t)$ et $\langle \mu^2 \rangle$.

Posons :

$$x_i = \frac{\tau_i}{2} \sum_j B'_{ij} \Pi'_{ji} \quad (47)$$

Nous obtenons :

$$\langle \mu^2 \rangle = \sum_i x_i \quad (48)$$

De même l'équation (41) s'écrit :

$$\begin{aligned} \text{Tr } \Lambda(t) &= \sum_i \sum_j \sum_k \left[\exp(-\mathbf{R}' t) \right]_{ik} \cdot \Delta'_{kj} \Pi'_{ji} \\ &= \sum_i \sum_j \exp(-R'_{ii} t) \Delta'_{ij} \Pi'_{ji} \end{aligned}$$

d'où en utilisant les équations (45), (46) et (47) :

$$\text{Tr } \Lambda(t) = \sum_i x_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

ce qui donne en reportant dans (35')

$$\gamma(t) = \frac{\sum_i x_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)}{\sum_i x_i} \quad (49)$$

Posons encore :

$$a_i = \frac{x_i}{\sum_j x_j} \quad (50)$$

L'expression de $\gamma(t)$ s'écrit sous la forme

$$\gamma(t) = \sum_i a_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (51)$$

Nous verrons dans la suite sur des exemples que seuls les a_i correspondant à des modes actifs en diélectrique sont différents de zéro. Tous les autres a_i sont nuls et en particulier ceux qui correspondent à des valeurs propres nulles de \mathbf{R} .

Les relations (47), (48) et (49) montrent que l'on peut calculer la fonction de corrélation $\gamma(t)$ et le carré moyen $\langle \mu^2 \rangle$ si l'on connaît les matrices **R**, **B** et **Π** .

La matrice **Π** est déterminée à partir des conditions géométriques du modèle de diélectrique étudié. Les matrices **R** et **B** sont obtenues à l'aide des probabilités de transition $p_{ij}(n)$.

Dans les paragraphes suivants, nous allons calculer ces dernières lorsque les $p_{ij}(n)$ ont des formes particulières.

II.3 ETUDE DE QUELQUES CAS PARTICULIERS

II.3.1 - Cas de dipôles sans interaction

Lorsque les interactions entre les dipôles peuvent être négligées, nous pouvons exprimer les probabilités de transition p_{ij} sous une forme très simple. Nous supposons que, dans ce cas, la probabilité pour qu'un dipôle fasse une transition d'un état i à un état j par unité de temps est proportionnelle au nombre de dipôles se trouvant dans l'état i dans le "système". Nous admettons de plus qu'elle dépend de la hauteur U_{ij}^0 de la barrière de potentiel que le dipôle doit franchir pour passer de l'état i à l'état j , par l'intermédiaire d'un facteur de Boltzman. Nous posons donc :

$$p_{ij} = \gamma_{ij}^0 n_i \quad (53)$$

$$\text{avec} \quad \gamma_{ij}^0 = n_{ij} \exp \left(- \frac{U_{ij}^0}{kT} \right) \quad (54)$$

les n_{ij} sont des termes qui dépendent peu de la température⁽⁴⁵⁾. Nous admettons que les γ_{ij}^0 sont nuls si la transition $i \rightarrow j$ est interdite et que les U_{ij}^0 sont des constantes en l'absence d'interaction.

En portant les relations (53) et (54) dans l'équation (19), nous pouvons calculer les éléments de la matrice **R** qui prennent la forme :

$$R_{ii} = \sum_{k=1}^h \gamma_{ik}^0 \quad (55)$$

$$R_{ij} = - \gamma_{ji}^0$$

De même, les relations (20) donnent :

$$B_{ii} = \sum_{k=1}^h (\gamma_{ik}^{\circ} n_i^{\circ} + \gamma_{ki}^{\circ} n_k^{\circ})$$

$$B_{ij} = - (\gamma_{ij}^{\circ} n_i^{\circ} + \gamma_{ji}^{\circ} n_j^{\circ})$$
(56)

où les n_i° désignent les valeurs des n_i à l'équilibre.

Remarquons que les équations (55) sont identiques aux relations (I-29) du chapitre I. Le cas étudié ici correspond donc aux modèles de Hoffman ainsi qu'à ceux qui en dérivent (voir paragraphe I.2).

Dans le cas particulier où les puits sont équivalents les expressions précédentes se simplifient. Nous avons en effet

$$n_k^{\circ} = n^{\circ} \quad \forall k$$

$$\gamma_{ik}^{\circ} = \gamma^{\circ} \text{ ou } 0$$

ce qui donne

$$R_{ii} = \sum \gamma^{\circ} \text{ (où la sommation s'étend à tous les } \gamma_{ik}^{\circ} \text{ non nuls)}$$
(57)

$$R_{ij} = - \gamma^{\circ} \text{ ou } 0 \text{ pour } i \neq j$$

et

$$B_{ij} = 2 n^{\circ} R_{ij}$$
(58)

ce qui donne en notation matricielle

$$\mathbf{B} = 2 n^{\circ} \mathbf{R}$$
(58')

d'où

$$\mathbf{B}' = 2 n^{\circ} \mathbf{R}'$$
(58'')

Les équations (48) et (49) s'écrivent donc dans ce cas

$$\langle \mu^2 \rangle = n^{\circ} \sum_i \Pi'_{ii}$$

$$\gamma(t) = \frac{\sum_i \Pi'_{ii} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)}{\sum_i \Pi'_{ii}}$$

Nous verrons dans les applications que les Π'_{ii} qui ne sont pas liés à des modes actifs en diélectrique sont tous nuls en particulier celui qui correspond à la valeur propre nulle de \mathbf{R} .

II.3.2. - Cas où il existe des corrélations spatiales

Considérons le cas où les interactions à longue distance entre les dipôles peuvent être négligées, mais où il existe cependant des corrélations entre les diverses positions des dipôles dues par exemple à des conditions d'encombrement stérique. Nous rencontrerons un cas de ce genre au chapitre III.

La probabilité p_{ij} pour qu'un dipôle fasse une transition de l'état i à l'état j obéit aux mêmes conditions que dans le cas précédent. Nous admettrons qu'elle est, de plus, proportionnelle à la probabilité pour que l'état j ne soit pas occupé. Nous prendrons donc les p_{ij} de la forme :

$$p_{ij} = \frac{\gamma_{ij}^0}{N'} n_i (N' - n_j) \quad (60)$$

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 (voir paragraphe II.1.2.)*.

A l'aide de (60) l'équation (19) s'écrit :

$$R_{ii} = \sum_{k=1}^h \frac{1}{N'} \left[\gamma_{ik}^0 (N' - n_k^0) + \gamma_{ki}^0 n_k^0 \right] \quad (61)$$

$$R_{ij} = - \frac{1}{N'} \left[\gamma_{ij}^0 n_i^0 + \gamma_{ji}^0 (N' - n_i^0) \right] \text{ pour } i \neq j$$

de même, les équations (20) s'écrivent :

$$B_{ii} = \frac{1}{N'} \sum_{k=1}^h \left[\gamma_{ik}^0 n_i^0 (N' - n_k^0) + \gamma_{ki}^0 n_k^0 (N' - n_i^0) \right] \quad (62)$$

$$B_{ij} = - \frac{1}{N'} \left[\gamma_{ij}^0 n_i^0 (N' - n_j^0) + \gamma_{ji}^0 n_j^0 (N' - n_i^0) \right]$$

Si les puits sont équivalents, ces relations se simplifient. Nous obtenons :

* Nous admettrons dans tout ce qui suit que ce nombre est le même pour tous les j .

$$R_{ii} = \frac{h}{\sum_{k=1}^h} \gamma^0 \quad (63)$$

$$R_{ij} = -\gamma^0 \text{ ou } 0$$

et
$$B_{ij} = \frac{2 n^0 (N' - n^0)}{N'} R_{ij} \quad \forall i \text{ et } j \quad (64)$$

d'où
$$B'_{ij} = \frac{2 n^0 (N' - n^0)}{N'} R'_{ij} \quad (64')$$

ce qui donne en reportant dans (48) et (49)

$$\langle \mu^2 \rangle = n^0 \left(1 - \frac{n^0}{N'}\right) \sum_i \Pi_{ii} \quad (65)$$

$$\gamma(t) = \frac{\sum_i \Pi_{ii} \exp(-t/\tau_i)}{\sum_i \Pi_{ii}}$$

Il est possible d'utiliser d'autres formes encore pour les p_{ij} afin de tenir compte de corrélations spatiales de types divers. Nous étudions dans le chapitre III des cas particuliers.

II.3.3 - Interactions entre les dipôles appartenant à un système

Pour tenir compte de l'interaction à longue distance entre les dipôles appartenant à un système donné, nous pouvons écrire l'expression de la hauteur de la barrière de potentiel U_{ij} entre les positions d'équilibre i et j d'un dipôle donné sous la forme suivante :

$$U_{ij} = U_{ij}^0 - \sum_{\alpha} \sum_k u_{ij,k}^{\alpha} \xi_k^{\alpha} \quad (66)$$

où U_{ij}^0 désigne comme précédemment la hauteur de la barrière en l'absence d'interaction,

$u_{ij,k}^{\alpha}$ représente l'influence, sur la barrière de potentiel, de l'interaction entre le dipôle considéré se trouvant dans l'état i et le dipôle α situé dans l'état k

ξ_k^{α} est un nombre qui peut prendre les valeurs 1 ou 0 suivant que le dipôle α se trouve dans l'état k ou non.

Le symbole Σ'_{α} désigne une sommation sur tous les dipôles α se trouvant dans le système excepté le dipôle considéré.

Nous avons :

$$\Sigma_{\alpha} \xi_k^{\alpha} = n_k \quad (67)$$

où cette fois le symbole Σ_{α} désigne une sommation sur tous les dipôles α du système

et de même :

$$\Sigma_k \Sigma_{\alpha} \xi_k^{\alpha} = \Sigma_k n_k = N'' \quad (68)$$

où N'' est le nombre de dipôles dans un système.

Introduisons la valeur moyenne $\overline{\xi_k^{\alpha}}$ définie par l'expression :

$$n_k = N'' \overline{\xi_k^{\alpha}}$$

ce qui donne :

$$\overline{\xi_k^{\alpha}} = \frac{n_k}{N''}$$

Dans une première approximation (approximation du champ moléculaire)

nous pouvons remplacer les ξ_k^{α} par leurs valeurs moyennes $\overline{\xi_k^{\alpha}}$ dans la relation (66). Nous obtenons :

$$U_{ij} = U_{ij}^{\circ} - \frac{1}{N''} \Sigma_k \Sigma'_{\alpha} u_{ij,k}^{\alpha} n_k$$

Posons

$$\Sigma'_{\alpha} u_{ij,k}^{\alpha} = u_{ij,k}$$

Il vient

$$U_{ij} = U_{ij}^{\circ} - \frac{1}{N''} \Sigma_k u_{ij,k} n_k \quad (69)$$

La hauteur de la barrière de potentiel est donc fonction des n_k .

Nous poserons en général

$$U_{ij} = U_{ij}(n_k) \quad (70)$$

Considérons de nouveau le cas où il n'y a pas de corrélations spatiales dues à des interactions à courte distance. Les probabilités de transition p_{ij} sont données par des relations du type (53) qui s'écrivent ici :

$$p_{ij} = \gamma_{ij} n_i \quad (71)$$

avec

$$\gamma_{ij} = n_{ij} \exp \left(- \frac{U_{ij}(n_k)}{k T} \right) \quad (72)$$

En portant ces relations dans l'équation (19), nous obtenons les éléments de la matrice \mathbf{R} qui s'écrivent :

$$R_{ii} = \sum_{k=1}^h \gamma_{ik}^{\circ} - \frac{1}{k T} \sum_{k=1}^h \left[\gamma_{ik}^{\circ} n_i^{\circ} U_{ik,i}^{\circ} - \gamma_{ki}^{\circ} n_k^{\circ} U_{ki,i}^{\circ} \right] \quad (73)$$

$$R_{ij} = - \gamma_{ji}^{\circ} - \frac{1}{k T} \sum_{k=1}^h \left[\gamma_{ik}^{\circ} n_i^{\circ} U_{ik,j}^{\circ} - \gamma_{ki}^{\circ} n_k^{\circ} U_{ki,j}^{\circ} \right] \text{ pour } j \neq i$$

où γ_{ij}° représente la valeur de γ_{ij} à l'équilibre

et où nous avons posé

$$U_{ik,j}^{\circ} = \left(\frac{\partial U_{ik}}{\partial n_j} \right)_{\{n\} = \{n^{\circ}\}} \quad (74)$$

Dans l'approximation du champ moléculaire, les dérivées $U_{ik,j}^{\circ}$ s'écrivent :

$$U_{ik,j}^{\circ} = - \frac{u_{ik,j}}{N^{\circ}} \quad (74')$$

Les éléments de la matrice \mathbf{B} sont donnés par les équations (56).

Les relations (73) montrent que nous pouvons mettre la matrice \mathbf{R} sous la forme suivante :

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}^{\circ} + \frac{\mathbf{V}}{k T} \quad (75)$$

où les éléments des matrices \mathbf{R}° et \mathbf{V} sont donnés respectivement par :

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{ii}^{\circ} = \sum_{k=1}^h \gamma_{ik}^{\circ} \\ R_{ij}^{\circ} = - \gamma_{ji}^{\circ} \text{ pour } i \neq j \end{array} \right. \quad (76)$$

$$V_{ij} = \frac{1}{N''} \sum_{k=1}^h \left[\gamma_{ik}^{\circ} n_i^{\circ} u_{ik,j} - \gamma_{ki}^{\circ} n_k^{\circ} u_{ki,j} \right] \quad (77)$$

Si les matrices \mathbf{R} , \mathbf{R}° et \mathbf{V} commutent avec les matrices d'une représentation du même groupe de symétrie, nous pouvons écrire :

$$\mathbf{R}' = \mathbf{H}^{-1} \mathbf{R} \mathbf{H} = \mathbf{H}^{-1} \mathbf{R}^{\circ} \mathbf{H} + \frac{1}{kT} \mathbf{H}^{-1} \mathbf{V} \mathbf{H} = \mathbf{R}^{\circ'} + \frac{1}{kT} \mathbf{V}' \quad (78)$$

Soient $r_i^{\circ} = \frac{1}{\tau_i^{\circ}}$ et v_i les valeurs propres des matrices \mathbf{R}° et \mathbf{V} .

Nous avons :

$$R_{ii}' = \frac{1}{\tau_i^{\circ}} + \frac{v_i}{kT} = \frac{1}{\tau_i} \quad (79)$$

$$R_{ij}' = 0 \quad \text{pour } j \neq i$$

Les temps de relaxation τ_i sont donc donnés par

$$\tau_i = \frac{\tau_i^{\circ}}{1 + \frac{\tau_i^{\circ} v_i}{kT}} \quad (80)$$

Si l'interaction est faible, nous pouvons écrire :

$$\tau_i = \tau_i^{\circ} \left(1 - \frac{\tau_i^{\circ} v_i}{kT} \right) \quad (80')$$

Dans le cas où les puits de potentiel sont équivalents, les relations (76) et (77) se simplifient. Nous avons :

$$R_{ii}^{\circ} = \sum_k \gamma^{\circ} \quad (\text{où la sommation s'étend à tous les } \gamma_{ik}^{\circ} \text{ non nuls}) \quad (76')$$

$$R_{ij}^{\circ} = -\gamma^{\circ} \quad \text{ou } 0 \quad \text{pour } j \neq i$$

$$V_{ij} = \frac{\gamma^{\circ} n^{\circ}}{N''} \sum_{k=1}^h (u_{ik,j} - u_{ki,j}) \quad (77')$$

la matrice \mathbf{B} est donnée par la relation :

$$\mathbf{B} = 2 n^{\circ} \mathbf{R}^{\circ} \quad (81)$$

d'où

$$\mathbf{B}' = 2 n^{\circ} \mathbf{R}^{\circ} \quad (81')$$

Les relations (48) et (49) s'écrivent donc :

$$\langle \mu^2 \rangle = n^{\circ} \sum_i \frac{\Pi_{ii}'}{1 + \frac{\tau_i^{\circ} v_i}{k T}} \quad (82)$$

$$\gamma(t) = \frac{\sum_i \Pi_{ii}' \exp(-t/\tau_i)}{\sum_i \Pi_{ii}'} \quad (83)$$

avec $n^{\circ} = N'/h$

Si l'interaction est faible (82) peut s'écrire

$$\langle \mu^2 \rangle = n^{\circ} \sum_i \Pi_{ii}' \left(1 - \frac{\tau_i^{\circ} v_i}{k T} \right) \quad (82')$$

Dans le cas où il existe des corrélations spatiales liées à des interactions à courte distance, nous remarquons que la matrice \mathbf{R} peut toujours se mettre sous la forme (75). Par exemple si les probabilités p_{ij} sont données par :

$$p_{ij} = \frac{\gamma_{ij}}{N'} n_i (N' - n_j) \quad (84)$$

où γ_{ij} est donné par (72)

nous obtenons :

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{ii}^{\circ} = \sum_{k=1}^h \frac{1}{N'} [\gamma_{ik}^{\circ} (N' - n_k^{\circ}) + \gamma_{ki}^{\circ} n_k^{\circ}] \\ R_{ij}^{\circ} = -\frac{1}{N'} [\gamma_{ij}^{\circ} n_i^{\circ} + \gamma_{ji}^{\circ} (N' - n_i^{\circ})] \quad \text{pour } j \neq i \end{array} \right. \quad (85)$$

$$V_{ij} = \frac{1}{N'N''} \sum_{k=1}^h [\gamma_{ik}^{\circ} (N' - n_k^{\circ}) n_i^{\circ} u_{ik,j} - \gamma_{ki}^{\circ} (N' - n_i^{\circ}) n_k^{\circ} u_{ki,j}] \quad (86)$$

Dans le cas de puits de potentiel équivalents, ces relations deviennent :

$$R_{ii}^{\circ} = \sum_k \gamma^{\circ} \quad (\text{où la sommation s'étend à tous les } \gamma_{ik}^{\circ} \neq 0) \quad (85')$$

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{ij}^{\circ} = -\gamma^{\circ} \quad \text{ou } 0 \quad \text{pour } j \neq i \\ V_{ij} = \frac{\gamma^{\circ}}{N'N''} (N' - n^{\circ}) n^{\circ} \sum_{k=1}^h (u_{ik,j} - u_{ki,j}) \end{array} \right. \quad (86')$$

La matrice **B** s'écrit :

$$\mathbf{B} = 2 n^{\circ} \left(1 - \frac{n^{\circ}}{N'}\right) \mathbf{R}^{\circ} \quad (87)$$

d'où

$$\langle \mu^2 \rangle = n^{\circ} \left(1 - \frac{n^{\circ}}{N'}\right) \sum_i \frac{\Pi_{ii}'}{1 + \frac{\tau_i^{\circ} v_i}{k T}} \quad (88)$$

$$\gamma(t) = \frac{\sum_i \Pi_{ii}' \exp(-t/\tau_i)}{\sum_i \Pi_{ii}'} \quad (89)$$

avec

$$\tau_i = \frac{\tau_i^{\circ}}{1 + \frac{\tau_i^{\circ} v_i}{k T}} \quad (90)$$

Si l'interaction est faible, nous pouvons écrire :

$$\langle \mu^2 \rangle = n^{\circ} \left(1 - \frac{n^{\circ}}{N'}\right) \sum_i \Pi_{ii}' \left(1 - \frac{\tau_i^{\circ} v_i}{k T}\right) \quad (88')$$

$$\tau_i = \tau_i^{\circ} \left(1 - \frac{\tau_i^{\circ} v_i}{k T}\right) \quad (90')$$

$$H^{-1} = \begin{bmatrix} [H^1]^{-1} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & [H^2]^{-1} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & [H^n]^{-1} \end{bmatrix} \quad (94)$$

où les matrices H^i et $[H^i]^{-1}$ sont les matrices qui diagonalisent les R^i :

$$R^{i,i} = [H^i]^{-1} \cdot R^i \cdot H^i \quad (95)$$

Les sous matrices $B^{i,i}$ s'écrivent de même

$$B^{i,i} = [H^i]^{-1} \cdot B^i \cdot H^i \quad (96)$$

Enfin la matrice Π' peut être mise sous la forme :

$$\Pi' = \begin{bmatrix} \pi^{,11} & \pi^{,12} & \dots & \pi^{,1n} \\ \pi^{,21} & \pi^{,22} & \dots & \pi^{,2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \pi^{,n1} & \pi^{,n2} & \dots & \pi^{,nn} \end{bmatrix} \quad (97)$$

où les matrices $\pi^{,ij}$ sont données par :

$$\pi^{,ij} = H^{i-1} \cdot \pi^{ij} \cdot H^j \quad (98)$$

D'après les relations (48) et (49), nous voyons que le calcul de $\gamma(t)$ et $\langle \mu^2 \rangle$ fait intervenir les paramètres x_i qui sont donnés par l'expression (47). Nous remarquons que celle-ci peut s'écrire sous la forme :

$$x_i = \frac{\tau_i}{2} * \left[\text{élément diagonal d'ordre } i \text{ de la matrice } B' \cdot \Pi' \right]$$

La matrice $B' \cdot \Pi'$ s'écrit :

$$B' \cdot \Pi' = \begin{bmatrix} B^{,1} \cdot \pi^{,11} & B^{,1} \cdot \pi^{,12} & \dots & B^{,1} \cdot \pi^{,1n} \\ B^{,2} \cdot \pi^{,21} & B^{,2} \cdot \pi^{,22} & \dots & B^{,2} \cdot \pi^{,2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ B^{,n} \cdot \pi^{,n1} & B^{,n} \cdot \pi^{,n2} & \dots & B^{,n} \cdot \pi^{,nn} \end{bmatrix} \quad (99)$$

Les relations (47) et (99) montrent qu'il suffit de calculer les matrices du type $[B^i, \Pi^{ii}]$.

Les relations (98) montrent de plus que seules les sous-matrices Π^{ii} éléments de la super matrice Π interviennent dans le calcul des x_i .

Remarquons enfin que la diagonalisation des matrices R^i peut se faire séparément ainsi que le calcul des matrices H^i et $[H^i]^{-1}$ ce qui entraîne une grande simplification dans l'application de la théorie à ce cas particulier.

II.3.5 - Calcul des paramètres caractéristiques de la structure d'un diélectrique à partir des résultats expérimentaux.

La fonction de corrélation $\gamma(t)$ se met donc, dans le cas général, sous la forme (51)

$$\gamma(t) = \sum_i a_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (51)$$

avec $\sum_i a_i = 1$

En reportant cette équation dans la relation de Nee-Zwanzig (I-19'), nous obtenons :

$$\frac{(\epsilon^* - \epsilon_\infty)(2\epsilon^* + \epsilon_\infty)}{\epsilon^*} = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{\epsilon_s} \sum_i \frac{a_i}{1 + j\omega\tau_i} \quad (100)$$

avec $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$

Dans le cas général, il y a plusieurs ensembles de paramètres (a_i, τ_i) et le domaine résultant est distribué. Le problème qui se pose en pratique est la détermination des a_i et τ_i , qui caractérisent la structure du diélectrique, à partir des résultats expérimentaux qui donnent ϵ_s et ϵ_∞ ainsi que les valeurs de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence.

Pour faciliter ce calcul, posons :

$$A_i = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) (2 \epsilon_s + \epsilon_\infty)}{2 \epsilon_s} a_i \quad (101)$$

il vient

$$\frac{(\epsilon^* - \epsilon_\infty) (2 \epsilon^* + \epsilon_\infty)}{\epsilon^*} = \sum_i \frac{2 A_i}{1 + j \omega \tau_i}$$

Introduisons également la permittivité "fictive" complexe du diélectrique ϵ_f^* définie par :

$$\epsilon_f^* = \epsilon_f' - j \epsilon_f'' = \epsilon_\infty + \sum_i \frac{A_i}{1 + j \omega \tau_i} \quad (102)$$

ϵ_f^* est la permittivité complexe d'un matériau fictif dont les temps de relaxation macroscopiques Debye seraient égaux aux τ_i .

Nous obtenons :

$$\epsilon_f^* = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon^* - \epsilon_\infty) (2 \epsilon^* + \epsilon_\infty)}{2 \epsilon^*} \quad (103)$$

d'où

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon_f' = \frac{\epsilon_\infty}{2} + \epsilon' \left[1 - \frac{\epsilon_\infty^2}{2 (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)} \right] \\ \epsilon_f'' = \epsilon'' \left[1 + \frac{\epsilon_\infty^2}{2 (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)} \right] \end{array} \right. \quad (104)$$

Il suffit donc de calculer d'abord pour toutes les fréquences les valeurs des composantes réelle ϵ_f' et imaginaire ϵ_f'' de la permittivité fictive ϵ_f^* au moyen des relations (104). En reportant ensuite ces valeurs dans (102) il est possible de déterminer les constantes A_i et τ_i en utilisant les méthodes classiques de décomposition d'un domaine distribué en domaines élémentaires développées par de nombreux auteurs^(49,37, 9) et en particulier par G. RAVALITERA⁽¹⁴⁾.

II.3.6. - Conclusion

Nous avons montré dans les paragraphes précédents que l'utilisation des propriétés des processus de Markoff à N variables permet de développer une théorie phénoménologique de la relaxation diélectrique dans les solides. Cette théorie n'introduit qu'un petit nombre de paramètres. Elle est applicable chaque fois que les dipôles élémentaires responsables de la polarisation du matériau possèdent plusieurs positions d'équilibre entre lesquelles ils peuvent effectuer des transitions.

Elle permet de tenir compte des interactions à longue distance entre les dipôles et des corrélations spatiales liées à des interactions à courte distance ce qui ne peut être fait facilement avec les méthodes antérieures.

Dans le paragraphe suivant nous allons appliquer, à titre d'exemples, cette théorie à des cas simples qui ont déjà été traités par les méthodes de Hoffman et Cole. Nous nous contenterons, dans ce travail, d'examiner les cas où les puits de potentiel sont identiques ce qui suffit pour l'utilisation de la théorie que nous avons en vue. Les cas de puits non identiques seront traités par C. Bourgeois⁽⁵⁰⁾ dans sa thèse de 3ème cycle que nous dirigeons. Enfin, dans le chapitre III, nous appliquons ce formalisme à l'étude du mécanisme de relaxation responsable du domaine II du spectre des zéolithes 4A.

II.4 - APPLICATION A L'ETUDE DE QUELQUES MODELES SIMPES DE DIELECTRIQUES

II.4.1 - Modèle à deux positions d'équilibre équivalentes

C'est un cas particulier du modèle étudié par Frohlich⁽³³⁾ et Hoffman et Pfeiffer⁽³⁵⁾ (paragraphe I.3.3.).

Considérons un matériau diélectrique isotrope contenant N dipôles, sans interaction, de moment $\vec{\mu}$, par unité de volume. Chacun de ces dipôles a deux positions d'équilibre équivalentes correspondant à des orientations différant de 180° et séparées par une barrière de potentiel U° constante.

En l'absence de corrélations, nous pouvons prendre les probabilités de transition P_{ij} sous la forme (53). La matrice de relaxation \mathbf{R} est donnée par les relations (57) et s'écrit :

$$\mathbf{R} = \gamma^\circ \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (105)$$

après diagonalisation à l'aide de la matrice :

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}$$

Nous obtenons :

$$\mathbf{R}' = \gamma^\circ \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$$

La matrice \mathbf{B}' s'obtient à l'aide de la relation (58").

Enfin la matrice \mathbf{n} définie par l'équation (29) s'écrit :

$$\mathbf{n} = \mu^2 \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (106)$$

d'où

$$\mathbf{n}' = \mathbf{H}^{-1} \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{H} = \mu^2 \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$$

En appliquant les relations (59) avec $n^{\circ} = \frac{1}{2}$, nous obtenons :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \mu^2 \rangle = \mu^2 \\ \gamma(t) = \exp(-t/\tau) \end{array} \right. \quad (107)$$

avec $\tau = 1/2 \gamma^{\circ}$ (108)

Nous retrouvons les résultats bien connus de Frohlich et Hoffman. Notons qu'il est possible d'appliquer cette méthode aussi simplement au cas de deux puits non équivalents⁽⁵⁰⁾.

II.4.2. - Modèle à quatre positions d'équilibre équivalentes

Considérons encore, à titre d'exemple, un diélectrique isotrope composé de N dipôles par unité de volume ayant chacun quatre positions d'équilibre équivalentes situées dans un plan à 90° l'une de l'autre (fig. II.2). Ces positions

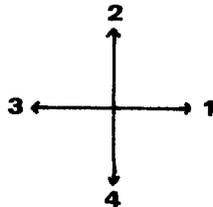


Fig. II-2

correspondent à quatre puits de potentiel séparés par des barrières de potentiel identiques U° (fig. II.3).

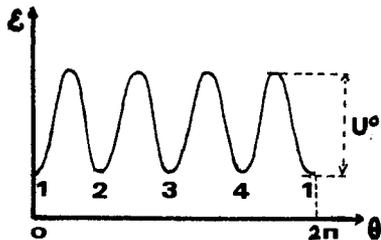


Fig. II-3

Nous supposons que les dipôles peuvent passer d'une position d'équilibre à une autre immédiatement voisine. Nous admettons aussi, comme précédemment, qu'il n'y a pas d'interaction entre les dipôles et pas de corrélations entre leurs mouvements. Les probabilités de transition sont encore de la forme (53). Nous obtenons le tableau des p_{ij} suivant :

$$| p_{ij} | = \begin{bmatrix} 0 & \gamma^{\circ n_1} & 0 & \gamma^{\circ n_1} \\ \gamma^{\circ n_2} & 0 & \gamma^{\circ n_2} & 0 \\ 0 & \gamma^{\circ n_3} & 0 & \gamma^{\circ n_3} \\ \gamma^{\circ n_4} & 0 & \gamma^{\circ n_4} & 0 \end{bmatrix} \quad (109)$$

La matrice **R** s'écrit donc :

$$\mathbf{R} = \gamma^0 \begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 & -1 \\ -1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 \\ -1 & 0 & -1 & 2 \end{bmatrix} \quad (110)$$

La matrice **H** de la transformation qui diagonalise **R** s'obtient en utilisant le groupe de symétrie C_4 du système^(40, 41). Nous avons :

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

ce qui donne :

$$\mathbf{R}' = \gamma^0 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$

La matrice **B'** est encore donnée par l'équation (58").

Enfin la matrice **Π** qui prend ici la forme :

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

donne :

$$\mathbf{n}' = \mu^2 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$

enfin $n^0 = \frac{1}{4}$

Les relations (59) s'écrivent donc ici sous la forme :

$$\begin{cases} \langle \mu^2 \rangle = \mu^2 \\ \gamma(t) = \exp(-t/\tau) \end{cases} \quad (111)$$

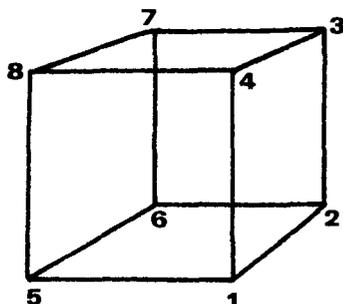
avec $\tau = 1/2 \gamma^0$ (112)

Ces résultats sont en accord avec ceux de Hoffman.

II.4.3 - Relaxation diélectrique dans Th O₂ contenant Ca O - Modèle de Wachtman

La relaxation diélectrique et mécanique d'un dipôle constitué par un cation et une vacance dans un cristal ionique cubique a été étudiée théoriquement par Wachtman⁽³⁸⁾. Cet auteur a vérifié expérimentalement ses résultats dans le cas de Th O₂ contenant de petites quantités de Ca O. Nous nous contentons ici d'étudier la relaxation diélectrique de ce corps en appliquant au modèle de Wachtman la méthode que nous avons développée dans ce chapitre et en reprenant les hypothèses de cet auteur.

Dans Th O₂ un atome d'impureté "Ca" se trouvant en position substitutionnelle est associé à une vacance d'oxygène qui peut occuper l'une ou l'autre



des huit positions les plus proches de l'atome "Ca". Ces huit positions sont situées au sommet d'un cube (fig. II.4) et déterminent huit orientations équivalentes pour le dipôle constitué par la vacance d'oxygène et l'atome "Ca" ionisé. Nous admettons qu'il n'y a pas d'interaction entre les dipôles.

Fig. II-4

Nous supposons de plus que la probabilité de transition p_{ij} d'une vacance d'une position d'équilibre i à une autre j est nulle, excepté pour les trois positions les plus proches du site i qu'elle occupe à l'instant considéré. Dans le cas où elle n'est pas nulle, nous admettons que p_{ij} a la forme (53)

$$p_{ij} = \gamma^0 n_i$$

où γ^0 est une constante.

En numérotant les sites de la manière indiquée sur la figure II.4, nous obtenons pour la matrice de relaxation \mathbf{R} l'expression suivante :

$$\mathbf{R} = \gamma^0 \begin{bmatrix} 3 & -1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 3 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 3 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & 3 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 3 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 3 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 3 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & 3 \end{bmatrix} \quad (113)$$

Cette matrice commute avec les matrices d'une représentation réductible du groupe de symétrie (groupe O_h) du système. A l'aide des vecteurs propres des représentations irréductibles qui composent cette représentation, nous pouvons construire la matrice \mathbf{H} qui diagonalise \mathbf{R} . Nous obtenons :

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\sqrt{8}} \begin{bmatrix} 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

A l'aide de ces résultats, nous obtenons :

$$\langle \mu^2 \rangle = \mu^2 \quad (114)$$

$$\gamma(t) = \exp(-t/\tau)$$

avec $\tau = 1/2 \gamma^0$ (115)

Nous retrouvons naturellement les résultats de Wachtman.

Notons que les éléments diagonaux non nuls de la matrice Π' correspondent à la représentation irréductible T_{1u} du groupe O_h qui donne les modes actifs en diélectrique.

II. 4. 4 - Relaxation diélectrique dans la glace - Modèle de Onsager-Runnels

La relaxation diélectrique dans un cristal de glace cubique a été étudiée par Onsager et Runnels⁽³⁹⁾. Ces auteurs admettent que, dans cette structure, une molécule de H_2O a six orientations possibles. Dans le cas de

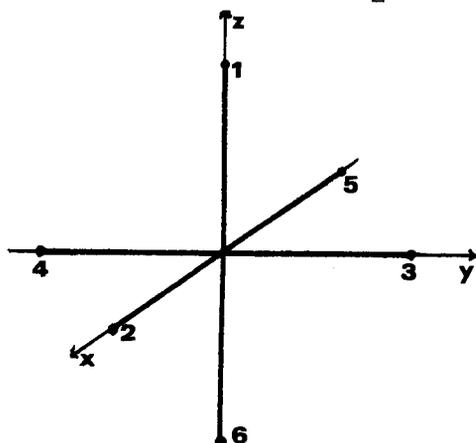


Fig. II-5

la fig. II.5 l'axe dipolaire de la molécule est aligné le long des axes x, y, z . La rotation d'une molécule d'une position d'équilibre à une autre voisine est facilitée par la présence dans le cristal de défauts de Bjerum.

Nous prendrons de nouveau les probabilités de transition p_{ij} sous la forme :

$$p_{ij} = \gamma^0 n_i \quad \text{si les positions } i \text{ et } j \text{ sont voisines}$$

$$p_{ij} = 0 \quad \text{dans le cas contraire.}$$

avec $\gamma^0 = \text{Cte}$ ce qui signifie que nous admettons qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules. En numérotant les positions d'équilibre de la manière indiquée sur la figure II-5, nous obtenons pour la matrice de relaxation R l'expression suivante :

$$\mathbf{R} = \gamma^0 \begin{bmatrix} 4 & -1 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ -1 & 4 & -1 & -1 & 0 & -1 \\ -1 & -1 & 4 & 0 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 0 & 4 & -1 & -1 \\ -1 & 0 & -1 & -1 & 4 & -1 \\ 0 & -1 & -1 & -1 & -1 & 4 \end{bmatrix} \quad (116)$$

De même que dans le cas précédent, cette matrice commute avec les matrices d'une représentation réductible du groupe de symétrie O du système. L'étude des caractères de cette représentation permet de la décomposer en représentations irréductibles et d'en déduire la matrice \mathbf{H} qui diagonalise \mathbf{R} . Nous pouvons alors calculer \mathbf{R}' ce qui donne :

$$\mathbf{R}' = 2 \gamma^0 \begin{bmatrix} 0 & & & & & \\ & 3 & & & & \\ & & 3 & & & \\ & & & 2 & & \\ & & & & 2 & \\ & & & & & 2 \end{bmatrix}$$

et $\mathbf{B}' = 2 n^0 \mathbf{R}'$

enfin le calcul de $\mathbf{\Pi}'$ donne :

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

d'où

$$\langle \mu^2 \rangle = \mu^2$$

$$\gamma(t) = \exp(-t/\tau) \quad (117)$$

avec $\tau = 1/4 \gamma^0$ (118)

Nous retrouvons ici encore les résultats de Onsager-Runnels.

II.4.5 - Conclusion

L'application de la théorie de la relaxation diélectrique que nous venons de développer dans ce chapitre, permet donc de retrouver d'une manière directe les résultats obtenus par d'autres méthodes. Notons que dans les exemples précédents, la fonction de corrélation ne dépend que d'un seul temps de relaxation. Il est cependant possible de traiter des cas plus compliqués pour lesquels il existe, dans le diélectrique, plusieurs catégories de dipôles ou encore des cas où les dipôles ont plusieurs positions d'équilibre non équivalentes qui entraînent l'existence de plusieurs temps de relaxation. Dans la suite, nous rencontrerons un exemple du premier cas. Des exemples du second cas sont traités par C. BOURGEOIS⁽⁵⁰⁾.

Notons encore que pour les exemples précédents, il serait facile de traiter à l'aide de cette théorie le cas où les dipôles sont en interaction. C'est ce que nous ferons dans l'étude de la relaxation diélectrique d'une zéolithe 4 A.

C H A P I T R E III

APPLICATION A L'ETUDE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE DANS UNE ZEOLITHE 4A

Dans ce chapitre nous appliquons le modèle stochastique que nous avons présenté précédemment à l'étude de la relaxation diélectrique due aux cations d'une zéolithe synthétique 4 A.

III. 1 - ETUDE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE DUE AUX CATIONS D'UNE ZEOLITHE 4 A

III.1.1. - Introduction

Nous avons vu au paragraphe (I.2.5.) que le modèle de A. CHAPOTON permet d'interpréter quelques unes des principales propriétés diélectriques de la zéolithe 4 A. Il est possible évidemment d'appliquer à ce modèle la méthode que nous venons de développer en associant à chaque ensemble << cation - site anionique >> un "système" (du type décrit au paragraphe II.1.2.) qui ne contient par conséquent qu'un seul dipôle. Ce calcul a été fait par C. BOURGEOIS⁽⁵¹⁾ et a permis de retrouver les résultats de A. CHAPOTON.

Ce modèle ne permet pas cependant de tenir compte de tous les déplacements des cations occupant les sites S_{2A} et des corrélations entre ces mouvements. Pour obtenir une description plus complète du phénomène de relaxation il est nécessaire de reconsidérer le modèle de A. CHAPOTON de manière à représenter l'ensemble des déplacements des cations dans une cavité de zéolithe.

III.1.2. - Hypothèses fondamentales

Considérons une cavité de zéolithe. Nous pouvons la représenter du point de vue électrique par un "système" qui possède un moment dipolaire $\vec{\mu}$. Ce moment résulte de la superposition des moments des dipôles élémentaires associés aux ensembles << cation - site anionique >> qui se trouvent dans la cavité. Dans le cas de la zéolithe 4 A, il y a par conséquent dans chaque "système" 8 dipôles associés aux cations Na se trouvant dans les sites S_{1A} qui possèdent chacun 3 positions d'équilibre et 4 dipôles associés aux cations Na répartis dans les 6 sites S_{2A} d'une cavité qui possèdent chacun 4 positions d'équilibre.

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

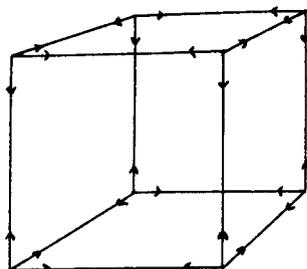


Fig. III-1

Pour des raisons de symétrie nous prendrons les directions d'équilibre des moments $\vec{\mu}_i$ des dipôles suivant les arêtes du cube (fig. III.1).

Nous admettrons de plus, d'après les résultats de Reed et Breck⁽⁴⁴⁾, qu'il n'y a pas d'échange de cation entre les sites S_{1A} .*

* De manière plus précise, nous admettrons qu'il n'y a pas d'échange de cation entre les sites S_{1A} durant l'intervalle de temps considéré.

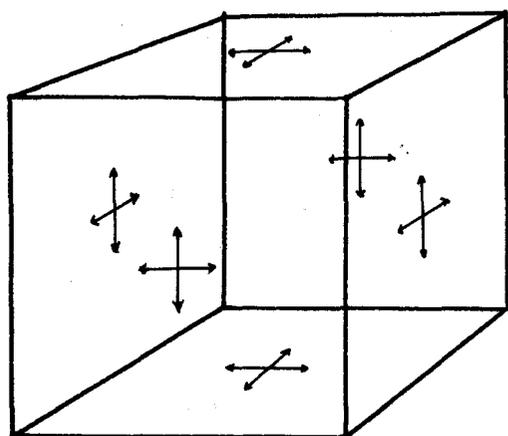


Fig. III-2

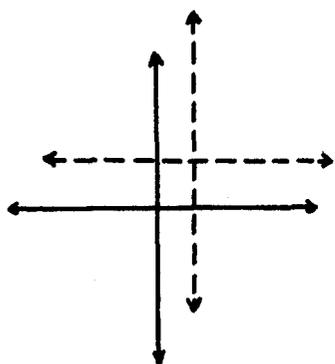


Fig. III-3

De même les 6 sites S_{2A} sont situés au voisinage des canaux donc sur les faces d'un cube de même orientation que le précédent. Les directions du moment électrique $\vec{\mu}_j$ d'un dipôle situés dans les positions d'équilibre de ces sites sont, d'après les indications de Howell⁽⁴³⁾ (voir tableau A.1), parallèles aux arêtes du cube (fig. III.2). Les 4 cations occupant les sites S_{2A} peuvent passer d'un site à l'autre et se répartissent en moyenne également sur les 6 sites. Par ailleurs, chacun des sites S_{2A} d'une cavité se trouve au voisinage d'un site homologue appartenant à une cavité voisine (fig. III.3). Ces deux sites sont situés de part et d'autre du canal à 8 "O" qui relie les deux cavités. Les distances séparant les cations dans les sites peuvent être calculées à partir des résultats de Howell⁽⁴³⁾. Des considérations d'encombrement stérique montrent qu'il existe des limitations aux mouvements d'un cation dans le site S_{2A} si le site adjacent de la cavité voisine est occupé. Tous ces faits entraînent des corrélations entre les mouvements des dipôles qui se trouvent dans ces sites.

Enfin, d'après les résultats de Reed et Breck⁽⁴⁴⁾, nous pouvons admettre qu'il n'y a pas d'échange de cations entre les sites S_{1A} et S_{2A} .

En résumé, nous trouvons, dans un "système", deux catégories de dipôles entre lesquelles il n'y a pas d'échange. Les mouvements de l'une des catégories de dipôles (dipôles associés aux sites S_{1A}) sont peu corrélés tandis que les mouvements des dipôles de l'autre catégorie (dipôles associés aux sites S_{2A}) le sont au contraire très étroitement.

Dans le cas où les interactions à long rayon d'origine dipolaire entre les dipôles peuvent être négligées, les deux catégories de dipôles peuvent être considérées comme indépendantes. Dans le cas contraire, les interactions entraînent une corrélation supplémentaire entre les mouvements de tous les dipôles d'un système.

Dans la suite de ce paragraphe, nous calculons la fonction de corrélation microscopique en tenant compte de ce qui précède. Nous effectuons le calcul d'abord en négligeant les interactions entre les dipôles. Nous introduisons ensuite une interaction et examinons les conséquences qu'elle entraîne.

III.1.3. - Forme générale de la matrice de relaxation

D'après les remarques qui précèdent nous voyons que, pour la zéolithe 4 A, chaque "système" contient des dipôles appartenant à deux catégories. Nous appellerons les dipôles se trouvant dans les sites S_{1A} "dipôles de type 1" et les dipôles résidant dans les sites S_{2A} "dipôles de type 2".

La matrice \mathbf{R} peut, dans ces conditions, se mettre sous la forme d'une super matrice :

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} \mathbf{R}^{11} & \mathbf{R}^{12} \\ \mathbf{R}^{21} & \mathbf{R}^{22} \end{bmatrix}$$

où les matrices

$$\begin{aligned} \mathbf{R}^{11} &= \mathbf{R}_1 \\ \text{et } \mathbf{R}^{22} &= \mathbf{R}_2 \end{aligned}$$

sont respectivement attachées aux dipôles de type 1 et de type 2.

Les matrices \mathbf{R}^{12} et \mathbf{R}^{21} traduisent la dépendance entre les dipôles appartenant à des catégories différentes.

Dans le cas où les interactions entre cations sont faibles nous pouvons, en première approximation, négliger l'influence de ces deux matrices et écrire \mathbf{R} sous la forme :

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} \mathbf{R}_1 & \circ \\ \circ & \mathbf{R}_2 \end{bmatrix} \quad (1)$$

De même la matrice \mathbf{B} s'écrit :

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \mathbf{B}_1 & \circ \\ \circ & \mathbf{B}_2 \end{bmatrix} \quad (2)$$

où les matrices \mathbf{B}_1 et \mathbf{B}_2 sont respectivement attachées aux populations de dipôles de type 1 et de type 2.

Nous nous trouvons donc dans un cas analogue à celui que nous avons examiné au paragraphe II.3.4. et nous pouvons, par conséquent, considérer séparément les matrices \mathbf{R}_1 , \mathbf{B}_1 , $\mathbf{\Pi}_1$ et \mathbf{R}_2 , \mathbf{B}_2 , $\mathbf{\Pi}_2$ relatives aux deux populations de dipôles.

III.1.4. - Etude de la relaxation des dipôles de la catégorie 1

Les sites S_{1A} sont situés aux sommets d'un cube (fig. III.4). D'après les remarques du paragraphe III.1.2. nous admettons qu'il y a un dipôle par site.

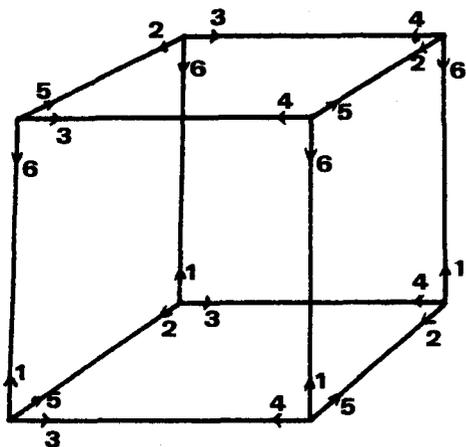


Fig. III-4

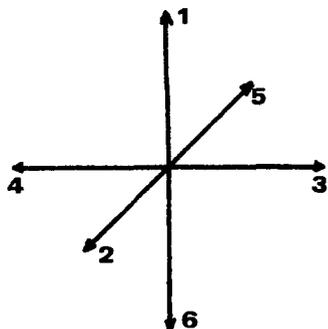


Fig. III-5

Pour simplifier les calculs, en particulier lorsque nous traiterons par la suite des interactions, nous ne distinguons pas les dipôles de la catégorie 1 mais seulement leurs directions d'équilibre. Il y a 6 directions d'équilibre distinctes qui sont situées le long de 3 axes orthogonaux (fig. III.5). En numérotant les positions d'équilibre de la manière indiquée sur les figures et en tenant compte de l'absence d'échange entre les cations nous pouvons écrire le tableau des p_{ij} sous la forme suivante :*

* Notons que nous avons ici une définition de γ_1 différente de celle adoptée par A. CHAPOTON⁽⁹⁾.

$$[P_{ij}]_1 = \begin{bmatrix} 0 & \gamma_1 n_1 & \gamma_1 n_1 & \gamma_1 n_1 & \gamma_1 n_1 & 0 \\ \gamma_1 n_2 & 0 & \gamma_1 n_2 & \gamma_1 n_2 & 0 & \gamma_1 n_2 \\ \gamma_1 n_3 & \gamma_1 n_3 & 0 & 0 & \gamma_1 n_3 & \gamma_1 n_3 \\ \gamma_1 n_4 & \gamma_1 n_4 & 0 & 0 & \gamma_1 n_4 & \gamma_1 n_4 \\ \gamma_1 n_5 & 0 & \gamma_1 n_5 & \gamma_1 n_5 & 0 & \gamma_1 n_5 \\ 0 & \gamma_1 n_6 & \gamma_1 n_6 & \gamma_1 n_6 & \gamma_1 n_6 & 0 \end{bmatrix}$$

La matrice R_1 , en l'absence d'interactions s'écrit :

$$R_1 = \gamma_1 \begin{bmatrix} 4 & -1 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ -1 & 4 & -1 & -1 & 0 & -1 \\ -1 & -1 & 4 & 0 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 0 & 4 & -1 & -1 \\ -1 & 0 & -1 & -1 & 4 & -1 \\ 0 & -1 & -1 & -1 & -1 & 4 \end{bmatrix} \quad (3)$$

Le calcul de R'_1 donne :

$$R'_1 = 2 \gamma_1 \begin{bmatrix} 0 & & & & & \\ & 3 & & & & \\ & & 3 & & & \\ & & & 2 & & \\ & & & & 2 & \\ & & & & & 2 \end{bmatrix} \quad (4)$$

Nous avons de même :

$$B'_1 = 2 n_1^0 R'_1 \quad (5)$$

avec $n_1^0 = \frac{4}{3}$

Enfin, la matrice \mathbf{n}_1 s'écrit :

$$\mathbf{n}_1 = \mu_1^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (6)$$

où μ_1 est le moment dipolaire (effectif) d'un dipôle de la catégorie 1, ce qui donne

$$\mathbf{n}'_1 = \mu_1^2 \begin{bmatrix} 0 & & & & & \\ & 0 & & & & \\ & & 0 & & & \\ & & & 0 & & \\ & & & & 0 & \\ & & & & & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \text{circle} \\ \text{circle} \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (7)$$

III.1.5. - Etude de la relaxation des dipôles de la catégorie 2

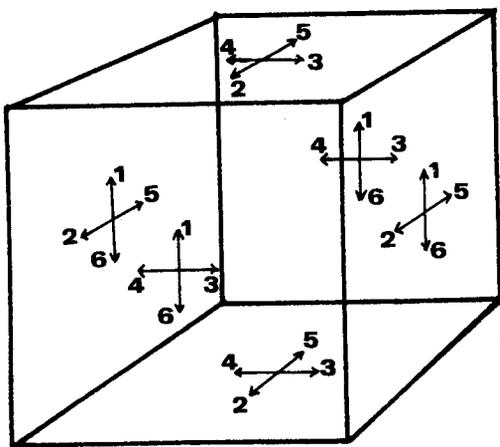


Fig. III.6

Les sites S_{2A} sont situés sur les faces d'un cube inscrit dans la cavité (fig. III.6). Comme précédemment, nous ne distinguons pas les sites et les dipôles de la catégorie 2 mais seulement les directions d'équilibre de ces derniers. Il y a 6 directions d'équilibre distinctes que nous numérotions de la manière indiquée sur la figure III.6 et qui sont situées le long de 3 axes orthogonaux (fig. III.7).

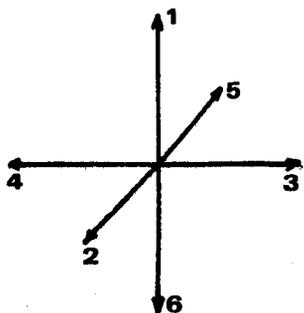


Fig. III-7

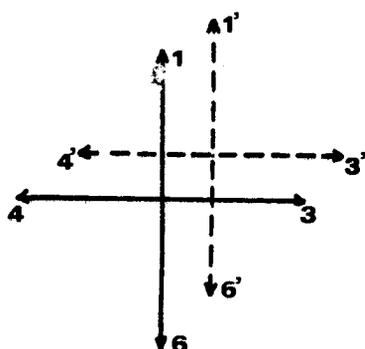


Fig. III-8

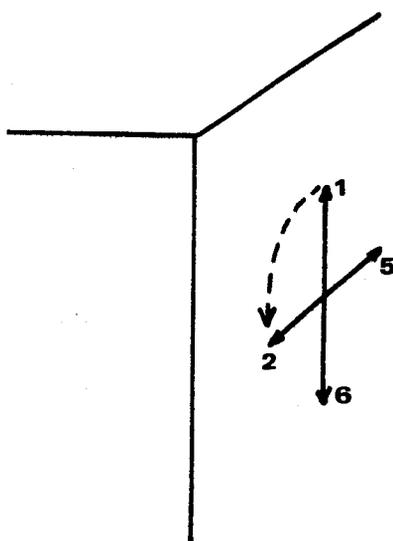


Fig. III-9

Chacun des sites est adjacent à un site homologue d'une cavité voisine qui possède les mêmes positions d'équilibre (fig. III.8).

Pour tenir compte des remarques du paragraphe III.1.2, nous faisons les hypothèses suivantes :

a) Nous admettons que si la position i dans un site est occupée par un dipôle, les positions les plus proches du site considéré et du site adjacent appartenant à la cavité voisine sont nécessairement inoccupées. Par exemple si la position 1 du site représenté sur la figure III.8 est occupée, les positions 3 et 4 de ce site et les positions 1', 3' et 4' du site adjacent sont vides.

b) Nous supposons que, dans un site, une transition ne peut se faire que d'une position à une autre immédiatement voisine et que cette transition n'est possible que si la position opposée à la position initiale est vide ainsi que la position homologue du site adjacent appartenant à la cavité voisine. Par exemple la transition $1 \rightarrow 2$ illustrée sur la figure III.9 n'est possible que si la position 6 est vide ainsi que la position 6' appartenant au site adjacent de la cavité voisine.

La transition $1 \rightarrow 6$ est impossible.

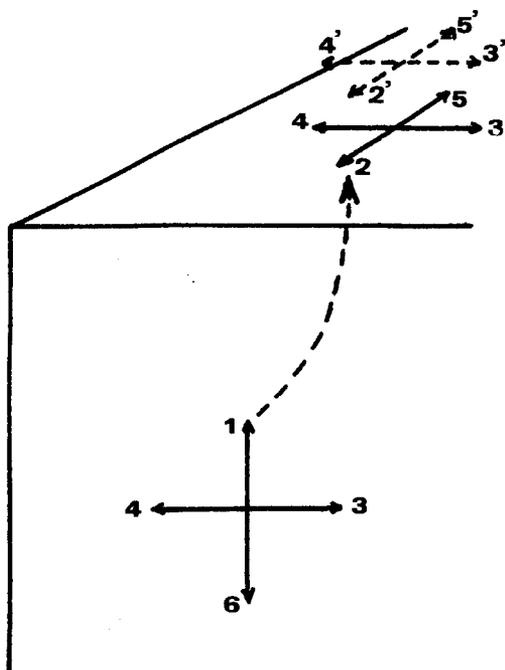


Fig. III-10

c) Nous admettons que des transitions de site à site sont possibles entre positions d'équilibre les plus proches appartenant à des sites voisins occupant la même cavité. Par exemple la transition $1 \rightarrow 2$ illustrée sur la figure III.10 est possible. Nous supposons cependant que pour qu'elle puisse se produire il faut que les positions 2, 3 et 4 du site d'arrivée soient vides ainsi que les positions homologues 2', 3' et 4' du site adjacent appartenant à la cavité voisine.

d) Enfin, nous admettons que les sauts entre sites appartenant à des cavités différentes sont tous interdits en raison de l'absence de conductivité du matériau.

En tenant compte de ces hypothèses et en négligeant l'influence de toutes les autres interactions possibles, nous pouvons mettre la probabilité de transition p_{12} sous la forme suivante :

$$p_{12} = \frac{\gamma_2}{N_2'} n_1 (N_2' - n_6) + \frac{\gamma_2'}{N_2^3} n_1 (N_2' - n_2)(N_2' - n_3)(N_2' - n_4) \quad (8)$$

où N_2' est le nombre de places disponibles dans les puits de la catégorie 2.

Nous avons $N_2' = 4$. les n_i représentent le nombre de dipôles se trouvant dans les positions i . γ_2 et γ_2' sont reliés respectivement aux transitions dans un site et aux transitions de site à site (nous supposons que $\gamma_2 \gg \gamma_2'$).

Tous les autres p_{ij} s'obtiennent d'une manière analogue. La matrice $[p_{ij}]_2$ a donc la forme d'une somme de deux termes, l'un $[p_{ij}]_2^{(1)}$ est relatif aux transitions dans un même site, l'autre $[p_{ij}]_2^{(2)}$ est lié aux transitions entre deux sites S_{2A} d'une cavité. Nous avons :

$$[p_{ij}]_2 = [p_{ij}]_2^{(1)} + [p_{ij}]_2^{(2)}$$

La matrice \mathbf{R}_2 se présente donc sous la forme d'une somme de deux termes :

$$\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_2^{(1)} + \mathbf{R}_2^{(2)}$$

En tenant compte du fait que le nombre moyen de dipôles dans une position d'équilibre est le même pour toutes les positions

$$n_1^0 = n_2^0 = \frac{2}{3}$$

nous pouvons calculer facilement les matrices $\mathbf{R}_2^{(1)}$ et $\mathbf{R}_2^{(2)}$. Nous obtenons :

$$\mathbf{R}_2^{(1)} = \frac{2}{3} \gamma_2 \begin{bmatrix} 5 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & 5 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 5 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & 5 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & -1 & 5 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 5 \end{bmatrix} \quad (9)$$

$$\mathbf{R}_2^{(2)} = \frac{25}{36} \gamma_2' \begin{bmatrix} 4 & -1 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ -1 & 4 & -1 & -1 & 0 & -1 \\ -1 & -1 & 4 & 0 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 0 & 4 & -1 & -1 \\ -1 & 0 & -1 & -1 & 4 & -1 \\ 0 & -1 & -1 & -1 & -1 & 4 \end{bmatrix} \quad (10)$$

La matrice \mathbf{B}_2 s'écrit de même :

$$\mathbf{B}_2 = \left(-\frac{10}{9} \gamma_2 + \frac{125}{162} \gamma_2' \right) \begin{bmatrix} 4 & -1 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ -1 & 4 & -1 & -1 & 0 & -1 \\ -1 & -1 & 4 & 0 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 0 & 4 & -1 & -1 \\ -1 & 0 & -1 & -1 & 4 & -1 \\ 0 & -1 & -1 & -1 & -1 & 4 \end{bmatrix} \quad (11)$$

Enfin, nous avons :

$$\mathbf{P}_2 = \mu_2^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (12)$$

où μ_2 est le moment dipolaire d'un dipôle de la catégorie 2.

La diagonalisation des matrices $\mathbf{R}_2^{(1)}$ et $\mathbf{R}_2^{(2)}$ s'effectue à l'aide de la matrice \mathbf{H} que l'on obtient à partir du groupe de symétrie du système (groupe 0), ce qui donne :

$$\mathbf{R}_2^{(1)} = 4 \gamma_2 \begin{bmatrix} 0 & & & & & \\ & 1 & & & & \\ & & 1 & & & \\ & & & 1 & & \\ & & & & 1 & \\ & & & & & 1 \end{bmatrix} \quad (9)$$

$$\mathbf{R}_2^{(2)} = \frac{25}{18} \gamma_2' \begin{bmatrix} 0 & & & & & \\ & 3 & & & & \\ & & 3 & & & \\ & & & 2 & & \\ & & & & 2 & \\ & & & & & 2 \end{bmatrix} \quad (10')$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_1 = \frac{8 \mu_1^2}{8 \mu_1^2 + \frac{10}{3} \mu_2^2} \\ a_2 = \frac{\frac{10}{3} \mu_2^2}{8 \mu_1^2 + \frac{10}{3} \mu_2^2} \\ \tau_1 = \frac{1}{4 \gamma_1} \\ \tau_2 = \frac{1}{4 \gamma_2 + \frac{25}{9} \gamma_2'} \neq \frac{1}{4 \gamma_2} \end{array} \right. \quad (15)$$

L'analyse de ces relations montre qu'elles sont très proches de celles obtenues par A. CHAPOTON⁽⁹⁾. Notons cependant que la prise en considération des corrélations entre les mouvements des cations dans les sites S_{2A} d'une même cavité se traduit ici par la présence d'un facteur $\frac{10}{3}$ (au lieu de 4 en l'absence de corrélations) devant le terme μ_2^2 dans les expressions de a_1 , a_2 et $\langle \mu^2 \rangle$.

III.2 - ETUDE DES INTERACTIONS ENTRE LES CATIONS D'UNE ZEOLITHE 4 A

III.2.1. - Etude des interactions entre cations appartenant à des cavités voisines

Les résultats précédents ont été obtenus en négligeant les interactions entre dipôles d'une même cavité et aussi celles qui existent entre deux cations occupant des sites S_{2A} adjacents appartenant à deux cavités voisines. Ces cations se trouvent nécessairement, d'après les hypothèses du paragraphe (III.1.5), dans des positions opposées, par exemple dans les positions 1 et 6' de la figure III.8.

Cette interaction interdit les sauts d'un puits à un autre dans le site considéré et modifie la probabilité de transition d'un site à l'autre, donc modifie la matrice $\left[p_{ij} \right]_2^{(2)}$ du paragraphe (III.1.5).

Examinons d'abord l'influence de cet effet. Pour en tenir compte, nous pouvons écrire la probabilité de transition p_{12} (donnée précédemment par la relation (8)) sous la forme :

$$p_{12} = \frac{\gamma_2}{N_2'} n_1 (N_2' - n_6) + \frac{\gamma_2'}{N_2'^5} n_1 (N_2' - n_2)(N_2' - n_3)(N_2' - n_4) \left[\alpha_1 (N_2' - n_5) n_6 \right. \\ \left. + \alpha_2 (N_2' - n_5)(N_2' - n_6) + \alpha_3 n_5 n_6 + \alpha_4 n_5 (N_2' - n_6) \right] \quad (16)$$

où $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, et α_4 sont des coefficients obéissant aux inégalités suivantes:

$$\alpha_4 \ll \alpha_2 \text{ et } \alpha_3$$

$$\alpha_2 \text{ et } \alpha_3 \ll \alpha_1$$

Les autres p_{ij} s'obtiennent d'une manière analogue.

La matrice \mathbf{R}_2 s'écrit dans ce cas sous la forme :

$$\mathbf{R}_2 = \frac{2}{3} \gamma_2 \mathbf{N}_2 + \frac{1}{36} \left(\frac{5}{6}\right)^2 \gamma_2' \left[5\alpha_1 (\mathbf{N}_1 + \bar{\mathbf{N}}_1) + (25\alpha_2 + \alpha_3) \mathbf{N}_1 + 20\alpha_4 \mathbf{N}_3 \right] \quad (17)$$

où nous avons introduit les matrices numériques suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{N}_1 = \begin{bmatrix} 4 & -1 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ -1 & 4 & -1 & -1 & 0 & -1 \\ -1 & -1 & 4 & 0 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 0 & 4 & -1 & -1 \\ -1 & 0 & -1 & -1 & 4 & -1 \\ 0 & -1 & -1 & -1 & -1 & 4 \end{bmatrix} \\ \mathbf{N}_1^I = \begin{bmatrix} 0 & -1 & -1 & -1 & -1 & 4 \\ -1 & 0 & -1 & -1 & 4 & -1 \\ -1 & -1 & 0 & 4 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 4 & 0 & -1 & -1 \\ -1 & 4 & -1 & -1 & 0 & -1 \\ 4 & -1 & -1 & -1 & -1 & 0 \end{bmatrix} \\ \mathbf{N}_2 = \begin{bmatrix} 5 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & 5 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 5 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & 5 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & -1 & 5 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 5 \end{bmatrix} \end{array} \right. \quad (18)$$

$$\mathbf{N}_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (18)$$

Le temps de relaxation τ_2 est obtenu après diagonalisation de la matrice \mathbf{R}_2 et est donné par :

$$\frac{1}{\tau_2} = 4 \gamma_2 + \frac{1}{9} \left(\frac{5}{6}\right)^2 \gamma_2' \left[25 \alpha_2 + \alpha_3 + 10 \alpha_4 \right] \quad (19)$$

Nous remarquons que le terme en $\alpha_1 \gamma_2'$ n'intervient pas dans cette relation. Les autres termes en α_2 , α_3 et α_4 sont petits. On peut donc écrire avec une bonne approximation :

$$\tau_2 = \frac{1}{4 \gamma_2}$$

De même la matrice \mathbf{B}_2 s'écrit en négligeant les termes en α_2 , α_3 et α_4 :

$$\mathbf{B}_2 = \frac{10}{9} \left[\gamma_2 + \frac{1}{6} \left(\frac{5}{6}\right)^3 \alpha_1 \gamma_2' \right] \mathbf{N}_1$$

A l'aide de cette expression nous pouvons écrire :

$$\langle \mu^2 \rangle = 8 \mu_1^2 + \frac{10}{3} \mu_2^2 \left[1 + \frac{1}{6} \left(\frac{5}{6}\right)^3 \frac{\alpha_1 \gamma_2'}{\gamma_2} \right] \quad (20)$$

Notons que le coefficient de μ_2^2 dans l'expression du carré moyen $\langle \mu^2 \rangle$ comprend un terme en $\alpha_1 \frac{\gamma_2'}{\gamma_2}$. D'après (II.54) nous voyons que ce terme, qui traduit l'influence de l'interaction entre cations appartenant à deux cavités voisines, dépend exponentiellement de la température. Or, aucun des résultats expérimentaux obtenus jusqu'ici dans la gamme de température - 100 à + 100°C n'a mis en évidence une telle variation. Nous pouvons par conséquent admettre que ce terme reste toujours petit devant 1 dans la gamme de température explorée et écrire :

$$\langle \mu^2 \rangle = 8 \mu_1^2 + \frac{10}{3} \mu_2^2 \quad (20')$$

Ces résultats montrent que nous pouvons négliger avec une bonne approximation les effets de l'interaction entre cations appartenant à des cavités voisines.

III.2.2. - Etude des interactions entre dipôles d'une même cavité

Examinons maintenant l'influence des interactions entre les dipôles d'une cavité. Nous pouvons écrire pour cela la matrice \mathbf{R} sous la forme (II-75) :

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}^{\circ} + \frac{1}{kT} \mathbf{V} \quad (21)$$

où \mathbf{R}° est la matrice de relaxation considérée aux trois paragraphes précédents et \mathbf{V} une matrice dont les éléments sont donnés par des relations du type (II-77) ou (II-86) qui s'écrivent ici :

$$V_{ij} = \frac{1}{N_j^{\circ}} \sum_{k=1}^h \left[\gamma_{ik}^{\circ} n_i^{\circ} u_{ik,j} - \gamma_{ki}^{\circ} n_k^{\circ} u_{ki,j} \right] \quad (22)$$

ou .

$$V_{ij} = \frac{1}{N_j^{\circ}} \sum_{k=1}^h \left[\gamma_{ik}^{\circ} \left(1 - \frac{n_k^{\circ}}{N_2^{\circ}}\right) n_i^{\circ} u_{ik,j} - \gamma_{ki}^{\circ} \left(1 - \frac{n_i^{\circ}}{N_2^{\circ}}\right) n_k^{\circ} u_{ki,j} \right]$$

où les N_j° représentent le nombre de dipôles se trouvant dans les sites de la catégorie qui comprend la position j . Dans notre cas il y a deux catégories de sites, donc deux valeurs des N_j° :

$$N_1^{\circ} = 8 \text{ pour les sites } S_{1A}$$

$$N_2^{\circ} = 4 \text{ pour les sites } S_{2A}$$

De même les γ_{ij}° peuvent prendre deux valeurs :

$$\gamma_1 \text{ pour les sites } S_{1A}$$

$$\gamma_2 \text{ pour les sites } S_{2A}$$

Notons que nous négligeons ici l'influence de l'interaction sur les termes en γ_2^* .

Les termes $u_{ik,j}$ décrivent l'interaction et sont de la forme indiquée sur le tableau suivant :

* Les résultats du paragraphe précédent montrent que cette approximation est justifiée.

$u_{12,1} = u_1$	$u_{1'2',1'} = u_1'$
$u_{12,2} = u_2$	$u_{1'2',2'} = u_2'$
$u_{12,3} = u_{12,4} = u_3$	$u_{1'2',3'} = u_{1'2',4'} = u_3'$
$u_{12,5} = u_4$	$u_{1'2',5'} = u_4'$
$u_{12,6} = u_5$	$u_{1'2',6'} = u_5'$
$u_{12,1'} = u_6$	$u_{1'2',1} = u_6'$
$u_{12,2'} = u_7$	$u_{1'2',2} = u_7'$
$u_{12,3'} = u_{12,4'} = u_8$	$u_{1'2',3} = u_{1'2',4} = u_8'$
$u_{12,5'} = u_9$	$u_{1'2',5} = u_9'$
$u_{12,6'} = u_{10}$	$u_{1'2',6} = u_{10}'$

Pour écrire les définitions de ce tableau, nous avons utilisé la numérotation des sites indiquée sur la fig. III.11.

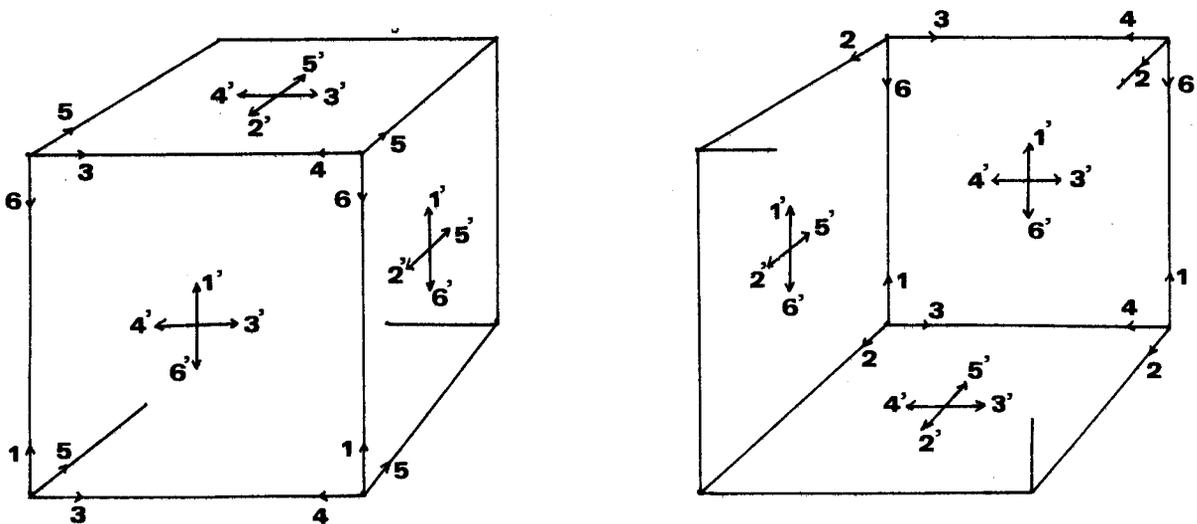


Fig. III.11

La matrice \mathbf{R}° dans (21) est égale à la matrice de relaxation des paragraphes précédents. Nous avons par conséquent :

$$\mathbf{R}^{\circ} = \begin{bmatrix} \mathbf{R}_1^{\circ} & 0 \\ 0 & \mathbf{R}_2^{\circ} \end{bmatrix} \quad (23)$$

où les matrices \mathbf{R}_1° et \mathbf{R}_2° sont données respectivement par les relations (3) et (17)

La matrice \mathbf{V} s'écrit :

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \alpha \mathbf{N}_1 & \gamma \mathbf{N}_1 \\ \delta \mathbf{N}_1 & \beta \mathbf{N}_1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \bar{\alpha} \bar{\mathbf{N}}_1 & \bar{\gamma} \bar{\mathbf{N}}_1 \\ \bar{\delta} \bar{\mathbf{N}}_1 & \bar{\beta} \bar{\mathbf{N}}_1 \end{bmatrix} \quad (24)$$

où nous avons posé :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \frac{\gamma_1 n_1^{\circ}}{N''_1} (u_1 - u_2) \\ \beta = \frac{\gamma_2 n_2^{\circ}}{N''_1} \left(1 - \frac{n_2^{\circ}}{N'_2}\right) (u'_1 - u'_2) \\ \gamma = \frac{\gamma_1 n_1^{\circ}}{N''_2} (u_6 - u_7) \\ \delta = \frac{\gamma_2 n_2^{\circ}}{N''_1} \left(1 - \frac{n_2^{\circ}}{N'_2}\right) (u'_6 - u'_7) \\ \bar{\alpha} = \frac{\gamma_1 n_1^{\circ}}{N''_1} (u_5 - u_4) \\ \bar{\beta} = \frac{\gamma_2 n_2^{\circ}}{N''_2} \left(1 - \frac{n_2^{\circ}}{N'_2}\right) (u'_5 - u'_4) \\ \bar{\gamma} = \frac{\gamma_1 n_1^{\circ}}{N''_2} (u_{10} - u_9) \\ \bar{\delta} = \frac{\gamma_2 n_2^{\circ}}{N''_1} \left(1 - \frac{n_2^{\circ}}{N'_2}\right) (u'_{10} - u'_9) \end{array} \right. \quad (25)$$

et où \mathbf{N}_1 et $\bar{\mathbf{N}}_1$ sont les matrices numériques données par les deux premières relations (136).

Nous avons observé au paragraphe précédent que l'influence des termes en γ_2' qui apparaissent dans \mathbf{R}_2^0 est négligeable en première approximation. Dans ces conditions, en utilisant les relations (3), (17) et (18) nous pouvons écrire la matrice \mathbf{R} sous la forme :

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} (\gamma_1 + \frac{\alpha}{kT}) \mathbf{N}_1 + \frac{\bar{\alpha}}{kT} \bar{\mathbf{N}}_1 & \frac{1}{kT} (\gamma \mathbf{N}_1 + \bar{\gamma} \bar{\mathbf{N}}_1) \\ \frac{1}{kT} (\delta \mathbf{N}_1 + \bar{\delta} \bar{\mathbf{N}}_1) & \frac{2}{3} \gamma_2 \mathbf{N}_2 + \frac{1}{kT} (\beta \mathbf{N}_1 + \bar{\beta} \bar{\mathbf{N}}_1) \end{bmatrix} \quad (26)$$

La diagonalisation de cette matrice permet d'obtenir les temps de relaxation τ_1 et τ_2 intervenant en absorption diélectrique. Nous trouvons :

$$\begin{cases} \frac{1}{\tau_1} = 2 \left[\gamma_1 \left(1 + \frac{u}{kT}\right) + \gamma_2 \left(1 + \frac{u'}{kT}\right) + \Delta \right] \\ \frac{1}{\tau_2} = 2 \left[\gamma_1 \left(1 + \frac{u}{kT}\right) + \gamma_2 \left(1 + \frac{u'}{kT}\right) - \Delta \right] \end{cases} \quad (27)$$

où nous avons posé :

$$\Delta = \sqrt{\left[\gamma_1 \left(1 + \frac{u}{kT}\right) - \gamma_2 \left(1 + \frac{u'}{kT}\right) \right]^2 + 4 \gamma_1 \gamma_2 \frac{v v'}{(kT)^2}} \quad (28)$$

et

$$\begin{cases} u = \frac{1}{\gamma_1} (\alpha - \bar{\alpha}) = \frac{n_1^0}{N''_1} (u_1 - u_2 + u_4 - u_5) \\ u' = \frac{1}{\gamma_2} (\beta - \bar{\beta}) = \frac{n_2^0}{N''_2} \left(1 - \frac{n_2^0}{N'_2}\right) (u'_1 - u'_2 + u'_4 - u'_5) \\ v = \frac{1}{\gamma_1} (\gamma - \bar{\gamma}) = \frac{n_1^0}{N''_2} (u_6 - u_7 + u_9 - u_{10}) \\ v' = \frac{1}{\gamma_2} (\delta - \bar{\delta}) = \frac{n_2^0}{N''_1} \left(1 - \frac{n_2^0}{N'_2}\right) (u'_6 - u'_7 + u'_9 - u'_{10}) \end{cases} \quad (29)$$

Dans ces expressions, les termes u et u' caractérisent les interactions entre les dipôles appartenant à une même catégorie (respectivement les catégories 1 et 2). Par contre, les termes v et v' traduisent l'influence des corrélations entre dipôles appartenant à des catégories différentes.

De même nous observons que la matrice \mathbf{B} est de la forme (2). Elle s'écrit, en négligeant de nouveau les termes en γ_2' :

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \frac{8}{3} \gamma_1 & \mathbf{N}_1 & & 0 \\ & & & \\ 0 & & \frac{10}{9} \gamma_2 & \mathbf{N}_1 \end{bmatrix} \quad (30)$$

où \mathbf{N}_1 est la matrice donnée par la première relation (18).

Enfin la matrice $\mathbf{\Pi}$ a la forme suivante :

$$\mathbf{\Pi} = \begin{bmatrix} \mu_1^2 & \mathbf{N}_3 & \mu_1 \mu_2 & \mathbf{N}_3 \\ & & & \\ \mu_1 \mu_2 & \mathbf{N}_3 & \mu_2^2 & \mathbf{N}_3 \end{bmatrix} \quad (31)$$

où \mathbf{N}_3 est la matrice donnée par la quatrième équation (18). Après transformation de ces matrices à l'aide de la matrice \mathbf{H} qui diagonalise \mathbf{R} et en utilisant les relations générales (II.47), (II.48), (II.49) et (II.50), nous obtenons :

$$\langle \mu^2 \rangle = \frac{2}{\Delta} \left[(8 \gamma_1 \tau_1 A - \frac{10}{3} \gamma_2 \tau_2 \bar{A}) \mu_1^2 + (8 \gamma_1 \tau_1 - \frac{10}{3} \gamma_2 \tau_2) C \mu_1 \mu_2 + (\frac{10}{3} \gamma_2 \tau_2 A - 8 \gamma_1 \tau_1 \bar{A}) \mu_2^2 \right] \quad (32)$$

$$\gamma(t) = a_1 \exp(-\frac{t}{\tau_1}) + a_2 \exp(-\frac{t}{\tau_2}) \quad (33)$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_1 = \frac{8 \gamma_1}{\langle \mu^2 \rangle} \cdot \frac{2 \tau_1}{\Delta} (A \mu_1^2 + C \mu_1 \mu_2 - \bar{A} \mu_2^2) \\ a_2 = \frac{10 \gamma_2}{3 \langle \mu^2 \rangle} \cdot \frac{2 \tau_2}{\Delta} (A \mu_2^2 - C \mu_1 \mu_2 - \bar{A} \mu_1^2) \end{array} \right. \quad (34)$$

où nous avons posé :

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \gamma_1 \left(1 + \frac{u}{kT}\right) - \gamma_2 \left(1 + \frac{u'}{kT}\right) + \Delta \\ \bar{A} = \gamma_1 \left(1 + \frac{u}{kT}\right) - \gamma_2 \left(1 + \frac{u'}{kT}\right) - \Delta \\ C = \frac{2}{kT} (\gamma_1 v + \gamma_2 v') \end{array} \right. \quad (35)$$

Les relations (32) et (33) nous donnent le carré moyen et la fonction de corrélation dipolaire en présence d'interaction. Elles sont très compliquées dans le cas général aussi nous nous bornerons à traiter deux cas particuliers limites.

III.2.3 - Cas des interactions faibles

Dans ce cas les termes u , u' , v et v' sont petits devant kT . Nous obtenons alors :

$$\langle \mu^2 \rangle = 8 \left(1 - \frac{u}{kT}\right) \mu_1^2 + \frac{14}{3kT} \frac{\gamma_1 v + \gamma_2 v'}{\gamma_1 - \gamma_2} \mu_1 \mu_2 + \frac{10}{3} \left(1 - \frac{u'}{kT}\right) \mu_2^2 \quad (36)$$

$$\gamma(t) = a_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + a_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (37)$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_1 = \frac{8}{\langle \mu^2 \rangle} \left[\left(1 - \frac{u}{kT}\right) \mu_1^2 + \frac{1}{kT} \frac{\gamma_1 v + \gamma_2 v'}{\gamma_1 - \gamma_2} \mu_1 \mu_2 \right] \\ a_2 = \frac{10}{3\langle \mu^2 \rangle} \left[\left(1 - \frac{u'}{kT}\right) \mu_2^2 - \frac{1}{kT} \frac{\gamma_1 v + \gamma_2 v'}{\gamma_1 - \gamma_2} \mu_1 \mu_2 \right] \end{array} \right. \quad (38)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\tau_1} = 4 \left[\gamma_1 \left(1 + \frac{u}{kT}\right) + \frac{2 \gamma_1 \gamma_2}{\gamma_1 - \gamma_2} \frac{vv'}{(kT)^2} \right] \\ \frac{1}{\tau_2} = 4 \left[\gamma_2 \left(1 + \frac{u'}{kT}\right) - \frac{2 \gamma_1 \gamma_2}{\gamma_1 - \gamma_2} \frac{vv'}{(kT)^2} \right] \end{array} \right. \quad (39)$$

L'analyse des relations (39) montre que les termes en v et v' qui caractérisent l'interaction entre des dipôles appartenant à des populations différentes introduisent un "mélange" de l'influence de ces populations sur chacun des temps de relaxation diélectrique. Notons cependant que dans le cas des interactions faibles, ces termes sont du second ordre et que, par conséquent, leur effet peut être négligé.

De même les termes en v et v' dans les relations (38) entraînent également un "mélange" dans la contribution des sites S_{1A} et S_{2A} à l'amplitude des deux domaines élémentaires. Toutefois l'influence de ces termes reste petite.

Nous pouvons donc conclure que, dans le cas d'interactions faibles, il apparaît deux domaines de relaxation qui, en première approximation, sont associés chacun à une population de dipôles bien déterminée.

III.2.4 - Cas des interactions fortes

Nous dirons que les interactions sont fortes lorsque les termes u , u' , v et v' sont grands vis à vis de kT . Notons tout de suite que les résultats que nous obtiendrons dans le cadre de cette approximation n'ont qu'une valeur indicative. En effet l'hypothèse du "champ moléculaire" que nous avons introduite au paragraphe II.2.7 et sur laquelle sont basés les calculs précédents est sans doute très grossière dans le cas considéré ici.

Le carré moyen $\langle \mu^2 \rangle$ et la fonction de corrélation $\gamma(t)$ sont donnés par les relations (32), (33) et (34) dans lesquelles les grandeurs τ_1 , τ_2 , A , \bar{A} et C ont maintenant la forme suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\tau_1} = \frac{2}{kT} \left[\gamma_1 u + \gamma_2 u' + kT \Delta \right] \\ \frac{1}{\tau_2} = \frac{2}{kT} \left[\gamma_1 u + \gamma_2 u' - kT \Delta \right] \\ A = \frac{1}{kT} \left[\gamma_1 u - \gamma_2 u' + kT \Delta \right] \\ \bar{A} = \frac{1}{kT} \left[\gamma_1 u - \gamma_2 u' - kT \Delta \right] \\ C = \frac{2}{kT} \left[\gamma_1 v + \gamma_2 v' \right] \end{array} \right. \quad (40)$$

avec :

$$\Delta = \frac{1}{kT} \sqrt{(\gamma_1 u - \gamma_2 u')^2 + 4 \gamma_1 \gamma_2 v v'} \quad (41)$$

On observe donc, en général, un "mélange" des contributions des différentes catégories de cations aux deux domaines élémentaires. Cependant une séparation partielle peut apparaître par exemple lorsque $\gamma_2 \gg \gamma_1$.

On obtient alors :

$$\langle \mu^2 \rangle = kT \left[\frac{8 \mu_1^2}{u - \frac{v v'}{u'}} + \left(\frac{10}{3u'} - \frac{8}{u - \frac{v v'}{u'}} \right) \frac{v'}{u'} \mu_1 \mu_2 + \frac{10}{3} \frac{\mu_2^2}{u'} \right] \quad (42)$$

$$\gamma(t) = a_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + a_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (43)$$

avec

$$\begin{cases} a_1 = \frac{8}{\langle \mu^2 \rangle} \frac{kT}{u - \frac{vv'}{u'}} (\mu_1^2 - \frac{v'}{u'} \mu_1 \mu_2) \\ a_2 = \frac{10}{3\langle \mu^2 \rangle} \frac{kT}{u'} (\mu_2^2 + \frac{v'}{u'} \mu_1 \mu_2) \end{cases} \quad (44)$$

$$\begin{cases} \frac{1}{\tau_1} = \frac{4\gamma_1}{kT} \left(u - \frac{vv'}{u'}\right) \\ \frac{1}{\tau_2} = \frac{4\gamma_2}{kT} u' \end{cases} \quad (45)$$

En conclusion, nous observons que, dans le cas d'interactions fortes, il apparait deux domaines de relaxation qui, en général, sont le résultat d'un "mélange" des contributions des deux populations de cations existant dans la zéolithe. Une séparation partielle de ces contributions portant sur les temps de relaxation peut cependant intervenir dans certains cas particuliers.

III.3 - PERMITTIVITE COMPLEXE D'UNE ZEOLITHE 4A

III.3.1 - Calcul de la permittivité complexe d'une zéolithe 4A

La relation (33) montre que, dans tous les cas la fonction de corrélation $\gamma(t)$ qui décrit la relaxation des dipôles associés aux cations d'une zéolithe 4A s'écrit sous la forme :

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

La permittivité complexe ϵ^* d'un échantillon de zéolithe 4A peut être calculée en reportant cette expression dans les équations de Nee et Zwanzig (I-19') et (I-20) du chapitre I. Nous obtenons :

$$\frac{(\epsilon^* - \epsilon_\infty)(2\epsilon^* + \epsilon_\infty)}{\epsilon^*} = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{\epsilon_s} \left[\frac{a_1}{1 + j\omega\tau_1} + \frac{a_2}{1 + j\omega\tau_2} \right] \quad (46)$$

avec

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + \epsilon_\infty} \frac{N \langle \mu^2 \rangle}{3kT} \quad (47)$$

Ces expressions montrent que le domaine du spectre diélectrique lié aux cations de la zéolithe 4A résulte de la superposition de deux domaines élémentaires qui peuvent être associés, dans certains cas, chacun à un type de site déterminé. Ces domaines sont caractérisés par les paramètres a_1 , τ_1 et a_2 , τ_2 respectivement. La permittivité complexe ϵ^* est fonction de ces paramètres ainsi que du carré moyen $\langle \mu^2 \rangle$.

Le calcul de ces grandeurs peut se faire, à l'aide des relations précédentes, à partir des résultats expérimentaux en utilisant la méthode que nous avons proposée au paragraphe II.3.5.

Dans le paragraphe suivant nous donnons les résultats de ce calcul obtenus à partir de mesures effectuées sur deux échantillons d'une zéolithe 4A par C. BOURGEOIS⁽⁵¹⁾.

III.3.2. - Calcul des paramètres caractéristiques de la structure des zéolithes 4A

Ces calculs ont été effectués à partir de mesures faites à une température de 50°C sur deux échantillons d'une zéolithe 4A ayant subi les préparations suivantes :

a) Echantillon I : une dessiccation de 8 heures sous azote à une température de 300°C suivie d'une réhydratation à 3 % d'eau.

b) Echantillon II : une dessiccation de 8 heures sous azote à une température de 380°C suivie d'une réhydratation à 3,7 % d'eau.

Les figures (III-12) et (III-13) donnent les diagrammes de Cole et Cole obtenus à partir des résultats expérimentaux, en introduisant la permittivité fictive ϵ_f^* des échantillons étudiés ainsi que la décomposition en domaines élémentaires.

Ces courbes montrent, qu'en réalité, le domaine II du spectre diélectrique de la zéolithe 4A étudiée qui est associé aux cations comporte, en plus des deux domaines élémentaires précités (domaines II b et II c sur les figures), des domaines supplémentaires (domaines II a et II c) dont l'amplitude est moins élevée. Ces derniers sont liés à la présence d'impuretés dans les cavités situées à la périphérie des granules de zéolithe qui composent les échantillons étudiés au laboratoire⁽⁹⁾. Ces domaines supplémentaires résultent par conséquent de phénomènes parasites, c'est pourquoi nous ne les étudierons pas en détail dans ce qui suit.

Les valeurs des principaux paramètres expérimentaux calculés à partir des courbes (III-12) et (III-13) sont rassemblés dans le tableau III-1.

FIG III.12

Zéolithe 4A 3% H₂O T_c = 300°C T = 50°C

o points théoriques

+ points expérimentaux

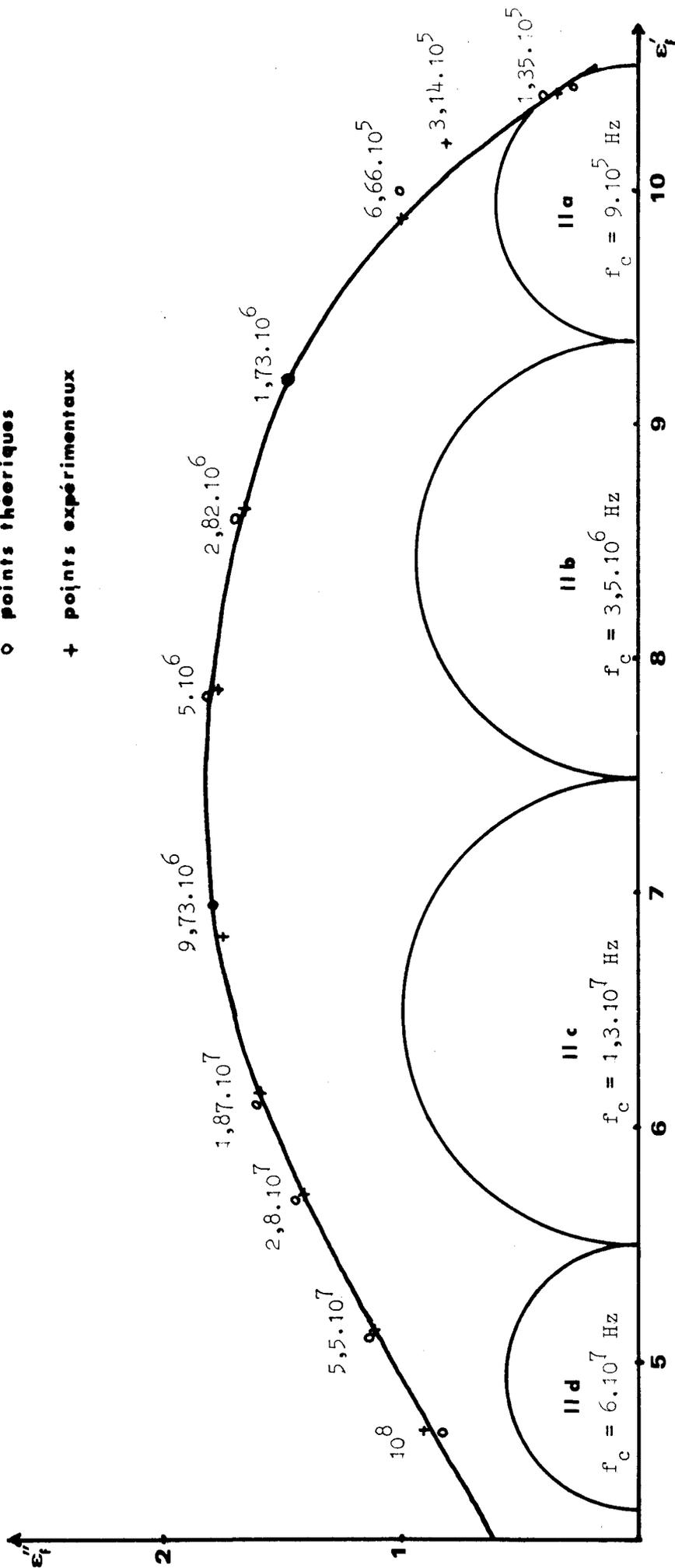




FIG III.13

1

Zéolithe 4A · 3,7 % H₂O T_c = 380 °C T = 50 °C

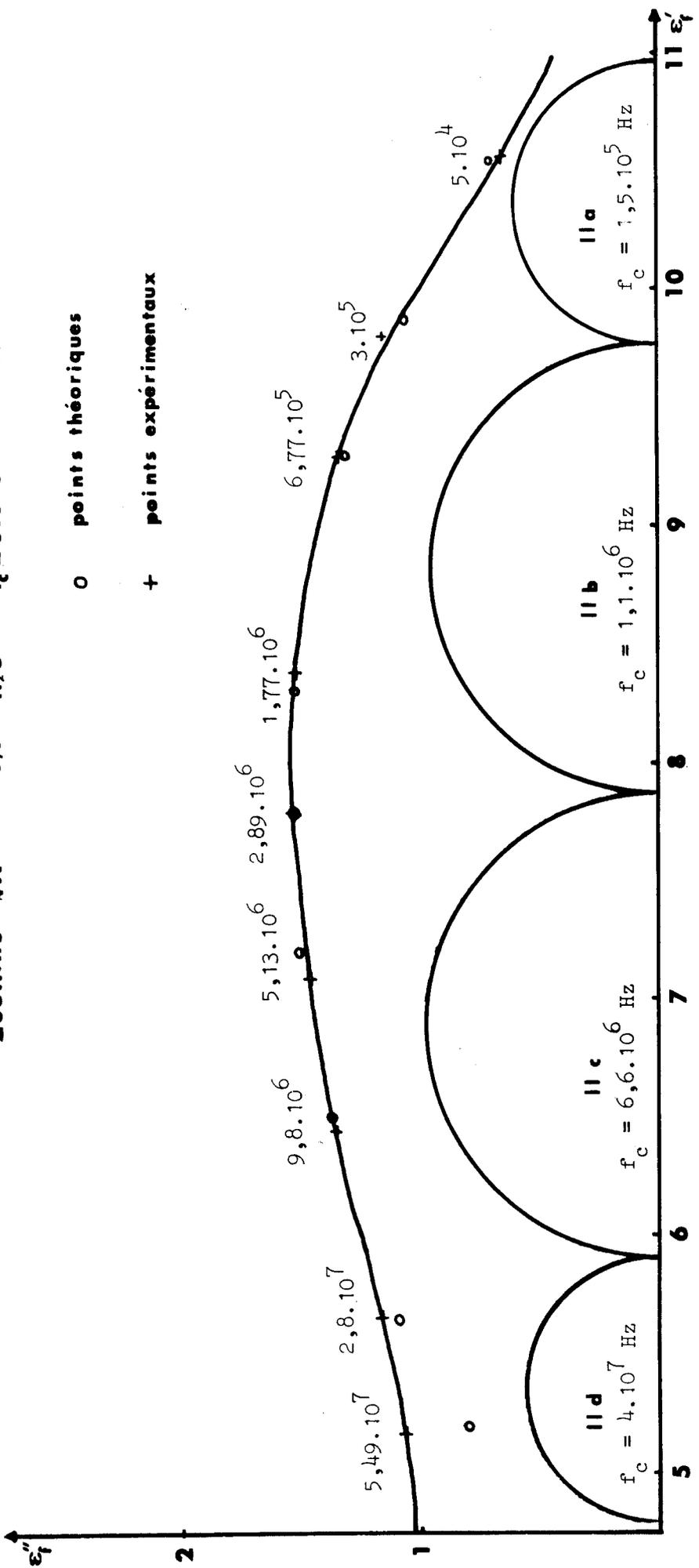


Tableau III-1

Echantillon	ϵ_s	ϵ_∞	Domaine	a_2	τ_2 10^{-9} s
Echantillon I	9,35	4,35	II a	0,191	177
			II b	0,301	45,5
			II c	0,325	12,2
			II d	0,183	2,66
Echantillon II	9,7	4,8	II a	0,188	1060
			II b	0,312	145
			II c	0,320	24,1
			II d	0,180	3,98

A partir de ces valeurs, il est possible d'évaluer certains paramètres caractéristiques de la structure de la zéolithe 4A, en particulier la valeur des moments dipolaires μ_1 et μ_2 des dipôles associés respectivement aux sites S_{1A} et S_{2A} de cette zéolithe. Ce calcul peut être fait dans les deux cas limites que nous avons envisagés précédemment :

a) dans le cas des interactions faibles à l'aide des relations (36), (38) et (39),

b) dans le cas des interactions fortes en utilisant en première approximation les équations (42), (44) et (45).

Les résultats de ces évaluations sont donnés dans le tableau III-2.

Tableau III-2

Type d'interaction	Echantillon	μ_1 Debye	μ_2 Debye	r_1 A	r_2 A
Faible	Echantillon I	3,48	5,6	0,73	1,17
	Echantillon II	3,53	5,55	0,74	1,16
Forte	Echantillon I	11	18	2,3	3,7
	Echantillon II	11	17	2,3	3,6

Les valeurs numériques de ce tableau ont été obtenues en tenant compte de la structure des échantillons du diélectrique. De même, nous avons négligé, dans le cas des interactions faibles, tous les termes d'interaction et nous avons admis, dans le cas des interactions fortes que

$$v \ll u \quad \text{et} \quad v' \ll u'$$

ainsi que $\frac{u}{kT} \sim \frac{u'}{kT} \sim 10$

Les grandeurs r_1 et r_2 évaluées en Angströms qui apparaissent dans les deux dernières colonnes du tableau sont les distances minimales (évaluées à partir des valeurs de μ_1 et μ_2) séparant des cations respectivement dans les sites S_{1A} et S_{2A} de la charge anionique correspondante de la structure de la zéolithe.

On observe que les valeurs obtenues pour ces grandeurs dans l'hypothèse d'une interaction forte sont très grandes et incompatibles avec les résultats de l'étude structurale effectuée sur la zéolithe 4A par Reed et Break⁽⁴⁴⁾. Ce résultat montre que l'hypothèse des interactions fortes traitée dans le cadre de l'approximation du "champ moléculaire" n'est pas vérifiée dans le cas considéré ici.

Par contre, les résultats numériques obtenus dans l'hypothèse des interactions faibles sont tout à fait comparables à ceux de Reed et Break⁽⁴⁴⁾ et de Howell⁽⁴³⁾ et très proches de ceux obtenus par A. CHAPOTON⁽⁵⁾. Ils peuvent par conséquent être exploités de la manière indiquée par ce dernier auteur pour obtenir des informations sur les propriétés de la zéolithe 4A.

Nous n'avons pas pu jusqu'ici entreprendre l'étude complète des paramètres u , u' , v et v' , qui caractérisent l'interaction dans le cas où celle-ci est faible, en raison de la précision insuffisante des résultats expérimentaux. Cette imprécision est due, d'une part, aux corrections que l'on doit apporter aux mesures du fait de la présence des phénomènes de polarisation interfaciale en très basse fréquence⁽⁹⁾ et, d'autre part, aux erreurs introduites au cours de la décomposition en domaines élémentaires.

Des améliorations récentes apportées aux techniques de mesure et aux méthodes de préparation des échantillons (utilisation d'échantillons de poudre) nous permettront d'aborder ce problème prochainement .

III.3.3. - Conclusion

Le modèle stochastique que nous venons de développer permet donc d'étudier la relaxation diélectrique liée aux déplacements des cations dans une zéolithe 4A en tenant compte des corrélations existant entre ces mouvements. Il permet de calculer plusieurs grandeurs caractéristiques de la surface de ce solide. Nous avons déterminé les moments dipolaires μ_1 et μ_2 des dipôles associés aux deux catégories de cations ce qui permet d'obtenir des informations sur leurs positions d'équilibre dans les sites. La mesure de l'énergie d'activation des domaines élémentaires permet également de calculer la hauteur des barrières de potentiel séparant deux puits voisins dans les deux types de sites. Enfin, il est possible, en principe, de calculer à partir des résultats expérimentaux certains paramètres caractéristiques des interactions entre les cations d'une cavité. Cependant les premiers résultats que nous avons obtenus, qui sont très proches de ceux de A. Chapoton montrent que l'influence de ces interactions est relativement faible dans le cas considéré.

Il est possible d'étendre cette étude à d'autres matériaux en particulier aux zéolithes de type A qui diffèrent de la NaA par le type de cations présents dans les cavités et aussi aux diverses zéolithes de type X et Y. Ce travail sera abordé dans la thèse de 3ème cycle de C. Bourgeois⁽⁵⁰⁾.

On peut également examiner, avec ce modèle, les mécanismes de relaxation diélectrique liés aux déplacements de molécules polaires adsorbées sur la surface des cavités des zéolithes. Ces mécanismes sont responsables en partie du domaine III du spectre diélectrique de ces matériaux⁽⁹⁾. Les résultats expérimentaux concernant ce domaine sont cependant encore insuffisants pour que l'on puisse envisager une étude théorique complète de ces phénomènes. Nous pensons aborder ce problème dans l'avenir.

Par contre, le modèle stochastique ne permet pas d'étudier les phénomènes de relaxation intervenant en très hautes fréquences (ondes millimétriques et infrarouge lointain) en particulier les phénomènes liés aux librations des dipôles dans les puits de potentiel. Il est de plus, limité aux processus markoviens et ne permet pas, par conséquent, d'aborder l'étude des déformations des spectres diélectriques qui peuvent apparaître lorsque les phénomènes physiques n'obéissent pas à ce type de processus aléatoires.

C'est pourquoi nous développons, dans le chapitre suivant, une méthode de calcul de la permittivité complexe plus générale. Nous montrons ensuite qu'elle est équivalente au modèle stochastique dans le cas des processus markoviens intervenant en basses fréquences.

C H A P I T R E IV

APPLICATION DU FORMALISME DES FONCTIONS DE GREEN

A L'ETUDE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES SOLIDES.

Dans ce chapitre nous développons une nouvelle méthode d'étude de la relaxation diélectrique en utilisant le formalisme des fonctions de Green de la physique statistique. Ce modèle est valable dans un domaine plus vaste que le précédent et permet, en principe, de traiter les phénomènes intervenant dans la gamme des fréquences hertziennes et en infra-rouge. En particulier, il peut être utilisé dans l'étude de la relaxation due à la libration des dipôles dans leurs puits de potentiel. Nous montrons, dans ce travail, que dans le cas des basses fréquences et pour des processus markoviens, cette nouvelle méthode est équivalente au modèle stochastique précédent.

IV.1. - EQUATIONS GENERALES

IV. 1. 1 - Réponse d'un diélectrique à une perturbation extérieure sinusoïdale

Considérons un matériau diélectrique isotrope contenant N éléments ou "systèmes" polaires identiques par unité de volume, soumis à un champ électrique $\vec{E}(t)$ variant sinusoïdalement dans le temps avec la pulsation ω . Nous pouvons écrire $\vec{E}(t)$ sous la forme :

$$\vec{E}(t) = \vec{E}(\omega) \cos \omega t = \frac{\vec{E}(\omega)}{2} (e^{j\omega t} + e^{-j\omega t}). \quad (1)$$

Nous admettons comme précédemment que chaque "système" peut être représenté par une sphère de rayon a remplie d'un matériau homogène de permittivité ϵ_∞ et contenant, en son centre, un dipôle ponctuel rigide. Cette sphère est plongée dans un milieu de permittivité complexe ϵ^* .

Soient $\vec{\mu}(t)$ l'opérateur vectoriel écrit dans la description de Heisenberg associé à l'instant t au moment électrique du dipôle contenu dans la sphère et $\vec{\mu}(\omega)$ l'opérateur associé à l'amplitude complexe de ce moment à la pulsation ω . Un raisonnement identique à celui de Nee et Zwanzig (voir paragraphe I.3.2) montre que la valeur moyenne de l'opérateur $\vec{\mu}(\omega) \cdot \vec{e}$ qui représente la projection du moment $\vec{\mu}(\omega)$ sur la direction \vec{e} parallèle au champ électrique $\vec{E}(\omega)$ est donnée en fonction de ce champ par la relation :

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mu}(\omega) \cdot \vec{e} ; E \rangle &= \text{Tr} \{ \rho(E) \vec{\mu}(\omega) \cdot \vec{e} \} \\ &= \frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{N} E(\omega) \end{aligned} \quad (2)$$

où $\rho(E)$ est l'opérateur densité calculé en présence du champ E .

Par ailleurs la théorie des processus irréversibles^(52,53,54,25,26) permet d'écrire :

$$\langle \vec{\mu}(\omega) \cdot \vec{e} ; E \rangle = 2 \pi G_{\mu 2}^-(\omega) E_c(\omega) \quad (3)$$

où $E_c(\omega)$ est le champ de cavité donné par (I.15) et $G_{\mu 2}^-(\omega)$ la fonction définie par :

$$G_{\mu 2}^-(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G_{\mu 2}^-(t) e^{-j\omega t} dt = \mathcal{F} [G_{\mu 2}^-(t)] \quad (4)$$

Dans cette expression le symbole $\overline{\mathcal{F}} [a(t)]$ désigne la transformée inverse de Fourier de la fonction $a(t)$ et $G_{\mu 2}^{-}(t)$ est la fonction de Green retardée^(52 à 56) définie par :

$$G_{\mu 2}^{-}(t) = \theta(t) \phi_{\mu 2}(t) = \frac{j}{\hbar} \theta(t) \langle [\overline{\mu(t)} \cdot \vec{e}, \overline{\mu(0)} \cdot \vec{e}] \rangle \quad (5)$$

où \hbar est la constante réduite de Planck : $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

$\theta(t)$ est la fonction de Heaviside définie par :

$$\begin{aligned} \theta(t) &= 0 && \text{pour } t < 0 \\ &= 1 && \text{pour } t > 0 \end{aligned}$$

et où l'expression $\langle [\overline{\mu(t)} \cdot \vec{e}, \overline{\mu(0)} \cdot \vec{e}] \rangle$ est définie par

$$\langle [\overline{\mu(t)} \cdot \vec{e}, \overline{\mu(0)} \cdot \vec{e}] \rangle = \text{Tr} \{ \rho [\overline{\mu(t)} \cdot \vec{e}, \overline{\mu(0)} \cdot \vec{e}] \}$$

où ρ est l'opérateur densité calculé en l'absence de champ $E(\omega)$

et où le symbole $[a, b]$ désigne le commutateur des opérateurs a et b :

$$[a, b] = ab - ba$$

En utilisant la transformée de Kubo^(28,29), nous pouvons écrire la fonction $\phi_{\mu 2}(t)$ sous la forme :

$$\phi_{\mu 2}(t) = \frac{j}{\hbar} \langle [\overline{\mu(t)} \cdot \vec{e}, \overline{\mu(0)} \cdot \vec{e}] \rangle = - \int_0^\beta \langle (\overline{\mu(-j\hbar\beta^+) \cdot \vec{e}}) (\overline{\mu(t) \cdot \vec{e}}) \rangle d\beta' \quad (6)$$

où le symbole $\overrightarrow{\dot{a}} = \frac{d a}{d t}$ désigne la dérivée de l'opérateur \vec{a} par rapport au temps t

et où $\beta = \frac{1}{k T}$

Dans cette dernière expression k désigne la constante de Boltzmann et T la température.

Introduisons la fonction :

$$G_{\mu 2}^{-R}(t) = \theta(t) \phi_{\mu 2}^R(t) \quad (7)$$

avec

$$\phi_{\mu^2}^R(t) = \int_t^\infty \phi_{\mu^2}(t') dt' = \int_0^\beta \langle \overrightarrow{\mu}(-j\omega\beta') \cdot \vec{e} \rangle \langle \overrightarrow{\mu}(t) \cdot \vec{e} \rangle d\beta' \quad (8)$$

nous obtenons :

$$G_{\mu^2}^-(t) = \theta(t) \overset{\cdot R}{\phi}_{\mu^2}^R(t) = \delta(t) \phi_{\mu^2}^R(t) - \overset{\cdot R}{G}_{\mu^2}^-(t) \quad (9)$$

où $\delta(t)$ désigne la distribution de Dirac.

En portant l'expression (9) dans (4), nous trouvons :

$$G_{\mu^2}^-(\omega) = G_{\mu^2}^-(0) - j\omega G_{\mu^2}^{-R}(\omega) \quad (10)$$

où

$$G_{\mu^2}^-(0) = \frac{1}{2\pi} \phi_{\mu^2}^R(0) \quad (11)$$

et

$$G_{\mu^2}^{-R}(\omega) = \overline{\mathcal{F}} [G_{\mu^2}^{-R}(t)] \quad (12)$$

En utilisant les équations (7) et (8) nous pouvons écrire (12) sous la forme

$$G_{\mu^2}^{-R}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_0^\beta d\beta' \theta(t) \langle \overrightarrow{\mu}(-j\omega\beta') \cdot \vec{e} \rangle \langle \overrightarrow{\mu}(t) \cdot \vec{e} \rangle e^{-j\omega t}$$

d'où après un changement de variables :

$$G_{\mu^2}^{-R}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\beta d\beta' e^{-j\omega\beta'} \int_{-\infty+j\omega\beta'}^{+\infty+j\omega\beta'} dt' \theta(t'-j\omega\beta') \langle \overrightarrow{\mu}(0) \cdot \vec{e} \rangle \langle \overrightarrow{\mu}(t) \cdot \vec{e} \rangle e^{-j\omega t'}$$

L'intégration sur t' s'effectue dans le plan complexe $(t, j\omega\beta')$ en utilisant les conditions suivantes qui découlent des propriétés générales des fonctions du type $\langle a(0) a(t) \rangle$

$$a) \quad \lim_{\text{Re } t' \rightarrow \pm \infty} \left\{ \langle \overrightarrow{\mu}(0) \cdot \vec{e} \rangle \langle \overrightarrow{\mu}(t) \cdot \vec{e} \rangle \right\} = 0$$

b) La fonction $\langle \overline{\mu(0)} \cdot \vec{e} | \overline{\mu(t)} \cdot \vec{e} \rangle$ est analytique dans le domaine
 $0 \leq \text{Im } t' < \Re \beta$

Nous obtenons

$$G_{\mu^2}^{-R}(\omega) = \frac{1 - e^{-\beta \Re \omega}}{\Re \omega} \cdot \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \theta(t) \langle \overline{\mu(0)} \cdot \vec{e} | \overline{\mu(t)} \cdot \vec{e} \rangle e^{-j\omega t}$$

Dans le cas d'un diélectrique isotrope nous pouvons écrire

$$\langle \overline{\mu(0)} \cdot \vec{e} | \overline{\mu(t)} \cdot \vec{e} \rangle = \frac{1}{3} \langle \overline{\mu(0)} \cdot \overline{\mu(t)} \rangle \quad (13)$$

d'où

$$G_{\mu^2}^{-R}(\omega) = \frac{1 - e^{-\beta \Re \omega}}{\Re \omega} \cdot \frac{1}{6\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \theta(t) \langle \overline{\mu(0)} \cdot \overline{\mu(t)} \rangle e^{-j\omega t}$$

Introduisons la fonction de Green retardée dipolaire définie par (56)

$$G_{\mu^2}(t) = j \theta(t) \langle \overline{\mu(0)} \cdot \overline{\mu(t)} \rangle \quad (14)$$

et sa transformée inverse de Fourier :

$$G_{\mu^2}(\omega) = \overline{\mathcal{F}} [G_{\mu^2}(t)] \quad (15)$$

il vient :

$$G_{\mu^2}^{-R}(\omega) = -j \frac{1 - e^{-\beta \Re \omega}}{3 \Re \omega} G_{\mu^2}(\omega) \quad (16)$$

ce qui donne en reportant dans l'équation (10)

$$G_{\mu^2}^{\bar{}}(\omega) = G_{\mu^2}^{\bar{}}(0) - \frac{\omega \beta}{3} \frac{1 - e^{-\beta \Re \omega}}{\beta \Re \omega} G_{\mu^2}(\omega) \quad (17)$$

L'équation (17) établit donc une relation entre la transformée de Fourier de la fonction de Green générale $G_{\mu^2}^{\bar{}}(t)$ qui décrit la réponse d'un diélectrique polaire isotrope à un champ électrique sinusoïdal et la transformée de Fourier de la fonction de Green dipolaire plus simple $G_{\mu^2}(t)$.

IV.1.2. - Propriétés de la fonction de Green générale $G_{\mu 2}^{-}(t)$

Un champ électrique sinusoïdal de la forme (1) étant appliqué sur le diélectrique, la valeur moyenne de l'opérateur $\vec{\mu} \cdot \vec{e}$ qui représente la projection du moment dipolaire d'un "système" sur la direction du champ E s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mu} \cdot \vec{e} ; E \rangle &= \text{Tr} \{ \rho(E) \vec{\mu} \cdot \vec{e} \} \\ &= \frac{1}{2} \{ \langle \overrightarrow{\mu}(\omega) \cdot \vec{e} ; E \rangle e^{j\omega t} + \langle \overrightarrow{\mu}(-\omega) \cdot \vec{e} ; E \rangle e^{-j\omega t} \} \end{aligned} \quad (18)$$

d'où en utilisant l'équation (3)

$$\langle \vec{\mu} \cdot \vec{e} ; E \rangle = \pi \{ G_{\mu 2}^{-}(\omega) e^{j\omega t} + G_{\mu 2}^{-}(-\omega) e^{-j\omega t} \} E_c(\omega) \quad (18')$$

Le terme $\langle \vec{\mu} \cdot \vec{e} ; E \rangle$ qui représente la réponse du diélectrique à l'application du champ électrique est réel. Nous avons donc la relation ;

$$G_{\mu 2}^{-}(-\omega) = G_{\mu 2}^{-*}(\omega) \quad (19)$$

où le symbole $G_{\mu 2}^{-*}(\omega)$ désigne la quantité complexe conjuguée de la fonction $G_{\mu 2}^{-}(\omega)$.

Cette propriété importante de la fonction de Green générale du diélectrique sera utilisée dans la suite.

IV.1.3. - Fonction de Green du diélectrique dans le cas des basses fréquences

Dans ce travail, nous nous intéressons surtout aux phénomènes de relaxation diélectrique se produisant dans la bande de fréquence correspondant au spectre hertzien et pour des températures supérieures à $\sim 100^{\circ}\text{C}$. Dans ce cas, nous avons toujours :

$$\beta \hbar \omega \ll 1 \quad (20)$$

Dans le cadre de cette approximation, nous avons :

$$\frac{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}{\beta \hbar \omega} \neq 1 \quad (21)$$

et

$$G_{\mu 2}^{-}(0) = \frac{\beta}{2\pi} \Phi_{\mu 2}^R(0) = \frac{\beta}{6\pi} \langle \overrightarrow{\mu}(0) \cdot \overrightarrow{\mu}(0) \rangle \quad (22)$$

En reportant (21) et (22) dans l'équation (17), nous obtenons :

$$G_{\mu^2}^-(\omega) = \frac{\beta}{6\pi} \langle \mu^2 \rangle \left[1 - \frac{2\pi\omega}{\langle \mu^2 \rangle} G_{\mu^2}(\omega) \right] \quad (23)$$

où nous avons posé

$$\langle \mu^2 \rangle = \langle \overrightarrow{\mu}(0) \cdot \overrightarrow{\mu}(0) \rangle \quad (24)$$

Remarquons aussi que la relation générale⁽⁵³⁾

$$\overline{\mathcal{F}} \left[\langle \overrightarrow{\mu}(0) \cdot \overrightarrow{\mu}(t) \rangle \right] = e^{\beta \hbar \omega} \overline{\mathcal{F}} \left[\langle \overrightarrow{\mu}(t) \cdot \overrightarrow{\mu}(0) \rangle \right] \quad (25)$$

devient dans le cadre de l'hypothèse (20) :

$$\overline{\mathcal{F}} \left[\langle \overrightarrow{\mu}(0) \cdot \overrightarrow{\mu}(t) \rangle \right] = \overline{\mathcal{F}} \left[\langle \overrightarrow{\mu}(t) \cdot \overrightarrow{\mu}(0) \rangle \right]$$

ce qui donne dans notre cas

$$\langle \overrightarrow{\mu}(0) \cdot \overrightarrow{\mu}(t) \rangle = \langle \overrightarrow{\mu}(t) \cdot \overrightarrow{\mu}(0) \rangle$$



La fonction de Green dipolaire $G_{\mu^2}(t)$ peut donc s'écrire indifféremment sous les deux formes :

$$\begin{aligned} G_{\mu^2}(t) &= j \theta(t) \langle \overrightarrow{\mu}(0) \cdot \overrightarrow{\mu}(t) \rangle \\ &= j \theta(t) \langle \overrightarrow{\mu}(t) \cdot \overrightarrow{\mu}(0) \rangle \end{aligned} \quad (26)$$

Nous observons enfin en reportant l'équation (23) dans l'expression (19) que la fonction $G_{\mu^2}(\omega)$ possède la propriété importante :

$$G_{\mu^2}(-\omega) = -G_{\mu^2}^*(\omega) \quad (27)$$

IV.1.4. - Relation entre la permittivité complexe et la fonction de Green dipolaire

En reportant la relation (23) dans (3), nous obtenons :

$$\langle \mu(\omega) \cdot e ; E \rangle = \frac{\beta}{3} \langle \mu^2 \rangle \left[1 - \frac{2\pi\omega}{\langle \mu^2 \rangle} G_{\mu^2}(\omega) \right] E_c(\omega) \quad (28)$$

où $E_c(\omega)$ le champ de cavité est donné par (I.15), soit :

$$E_c(\omega) = \frac{3 \epsilon^*}{2 \epsilon^* + \epsilon_\infty}$$

En égalant les relations (2) et (28), nous tirons :

$$\frac{(\epsilon^* - \epsilon_\infty)(2\epsilon^* + \epsilon_\infty)}{3\epsilon^*} = \frac{N\beta \langle \mu^2 \rangle}{3} \left[1 - \frac{2\pi\omega}{\langle \mu^2 \rangle} G_{\mu^2}(\omega) \right]$$

En introduisant la permittivité à fréquence nulle ϵ_s , nous obtenons finalement

$$\frac{(\epsilon^* - \epsilon_\infty)(2\epsilon^* + \epsilon_\infty)}{\epsilon^*} = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{\epsilon_s} \left[1 - \frac{2\pi\omega}{\langle \mu^2 \rangle} G_{\mu^2}(\omega) \right] \quad (29)$$

avec

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + \epsilon_\infty} \frac{N\beta \langle \mu^2 \rangle}{3} \quad (30)$$

IV.2 - FONCTION DE GREEN DU DIELECTRIQUE

IV.2.1 - Généralités

Dans la suite, nous admettons que chacun des "systèmes" contenus dans le diélectrique possède un moment électrique qui résulte de la superposition de N moments dipolaires élémentaires*. Ces dipôles élémentaires sont portés par des "particules"*** de structure plus ou moins complexe. Nous supposons que chaque système est en interaction faible avec le milieu qui l'entoure (contact thermique avec le réseau non polaire), et que chaque dipôle élémentaire est soumis à un potentiel V qui présente h minimum, ou puits de potentiel, séparés par des barrières que nous supposerons élevées ($U_i \gg kT$).

Le potentiel V a en général une symétrie qui est liée à celle du réseau qui entoure la "particule" (symétrie de site).

Pour déterminer les états d'énergie d'un dipôle élémentaire, il faut résoudre l'équation de Schrödinger

$$H \Psi = \mathcal{E} \Psi \quad (31)$$

où Ψ est la fonction d'onde qui décrit l'état du système dipolaire élémentaire

H est l'hamiltonien de ce système

\mathcal{E} est l'énergie du dipôle.

* Comme dans le chapitre II, N peut éventuellement être égal à 1

** Le mot "particule" désigne ici un système dipolaire tel qu'une molécule polaire une association de défauts de réseau chargés, l'association d'un cation et de charge anionique du réseau d'une zéolithe etc...

Ce calcul a été effectué dans des cas particuliers par de nombreux auteurs (57 à 61). Ceux-ci ont montré que les états d'énergie se divisent approximativement en deux catégories :

- a) les états de libration
- b) les états de rotation dont l'énergie est supérieure aux barrières de potentiel ($\mathcal{E} > U_{\max}$).

On montre, en particulier dans le cas de h puits identiques, que les niveaux d'énergie des états de libration sont approximativement h fois dégénérés si le recouvrement des fonctions d'ondes correspondantes de la particule appartenant à deux puits voisins est négligeable. Cette approximation est justifiée dans le cas de puits profonds ($U_i \gg kT$).

Dans ce dernier cas, les états de rotation sont très peu peuplés et leur influence sur les spectres diélectriques est négligeable.

IV.2.2. - Opérateurs de transition - Relations de commutation

Considérons une particule portant un moment dipolaire plongée dans un potentiel V qui présente h puits de potentiel que nous supposons profonds ($V_i \gg kT$). Nous admettons que, dans chaque puits (désignés par l'indice i), la particule a p_i niveaux d'énergie discrets (désignés par l'indice ρ) qui peuvent être dégénérés. A ces états de libration nous associons un ensemble de vecteurs Ket $|i, \rho\rangle$ orthonormés, c'est-à-dire que :

$$\langle i, \rho | i', \rho' \rangle = \delta_{ii'} \delta_{\rho\rho'} \quad (32)$$

où $\delta_{ii'}$ et $\delta_{\rho\rho'}$ désignent des symboles de Kronecker.

Cette relation est valable dans la mesure où nous pouvons négliger le recouvrement des fonctions d'ondes de libration appartenant à des puits différents.

Nous supposons également que la particule a p' niveaux d'énergie de rotation (repérés par l'indice α) auxquels nous associons un ensemble de vecteurs Ket $|\alpha\rangle$ orthonormés tels que :

$$\langle \alpha | \alpha' \rangle = \delta_{\alpha\alpha'} \quad (33)$$

Nous avons de plus :

$$\langle i, \rho | \alpha \rangle = 0 \quad (34)$$

pour toutes les valeurs des indices i , ρ et α .

Pour simplifier les notations nous désignerons, dans ce qui suit, l'ensemble des vecteurs $|i, \rho\rangle$ et $|\alpha\rangle$ par le symbole $|\lambda\rangle$ où l'indice λ représente tous les i, ρ et α .

Nous avons donc les relations d'orthogonalité :

$$\langle \lambda | \lambda' \rangle = \delta_{\lambda\lambda'} \quad (35)$$

L'ensemble des vecteurs $|\lambda\rangle$ supposé complet sous-tend un espace vectoriel V qui est l'espace des états accessibles à une particule. Nous devons cependant considérer l'ensemble des N' particules qui se trouvent dans un "système". Pour cela nous pouvons définir l'espace $V^{N'}$ des états du système comme le produit de N' sous espaces V se rapportant aux particules et introduire la représentation des nombres d'occupation (ou seconde quantification) dans laquelle les variables sont les nombres de particules du système occupant les états accessibles à une particule.

Considérons les opérateurs du type :

$$F^{(1)} = \sum_{r=1}^{N'} f_r^{(1)} \quad (36)$$

où $F^{(1)}$ est un opérateur agissant sur les vecteurs de l'espace $V^{N'}$ des états accessibles au système et où $f_r^{(1)}$ est un opérateur associé à une grandeur physique relative à la particule r et agissant sur l'espace V des états accessibles à cette particule.

Dans la représentation des nombres d'occupation, l'opérateur $F^{(1)}$ s'écrit sous la forme ^(62,55) :

$$F^{(1)} = \sum_{\lambda\lambda'} f_{\lambda\lambda'}^{(1)} b_{\lambda}^{\dagger} b^{\lambda'} \quad (37)$$

où les

$$f_{\lambda\lambda'}^{(1)} = \langle \lambda | f^{(1)} | \lambda' \rangle \quad (38)$$

sont les éléments de la matrice représentant un des opérateurs $f_r^{(1)}$ dans la base formée par les vecteurs d'états $|\lambda\rangle$.

Dans la relation (37) nous avons introduit les opérateurs b_{λ}^{+} et $b^{\lambda'}$ qui sont respectivement les opérateurs création d'une particule du système dans l'état λ et annihilation d'une particule du système dans l'état λ' . Ces opérateurs obéissent aux relations suivantes :

$$[b^{\lambda}, b_{\lambda'}^{+}]_{\pm} = b^{\lambda} b_{\lambda'}^{+} \pm b_{\lambda'}^{+} b^{\lambda} = \delta_{\lambda\lambda'} \quad (39)$$

$$[b^{\lambda}, b^{\lambda'}]_{\pm} = [b_{\lambda}^{+}, b_{\lambda'}^{+}]_{\pm} = 0 \quad (40)$$

dans lesquelles le signe + intervient lorsque les particules sont des fermions et le signe - lorsque les particules sont des bosons.

Nous pouvons introduire l'opérateur^(63, 64)

$$c_{\lambda}^{\lambda'} = b_{\lambda}^{+} b^{\lambda'} \quad (41)$$

ce qui permet d'écrire l'équation (37) sous la forme

$$F^{(1)} = \sum_{\lambda\lambda'} f_{\lambda\lambda'}^{(1)} c_{\lambda}^{\lambda'} \quad (42)$$

L'opérateur $c_{\lambda}^{\lambda'}$ caractérise la transition de l'état λ' à l'état λ pour une particule du système. Pour cette raison nous l'appellerons opérateur de transition^{*}.

Lorsque $\lambda' = \lambda$ nous avons :

$$c_{\lambda}^{\lambda} = n_{\lambda} \quad (43)$$

n_{λ} est l'opérateur nombre de particules dans l'état λ .

L'opérateur adjoint de $c_{\lambda}^{\lambda'}$ que nous noterons $c_{\lambda}^{\lambda'+}$ est donné par

$$c_{\lambda}^{\lambda'+} = (b_{\lambda}^{+} b^{\lambda'})^{+} = b_{\lambda}^{+} b^{\lambda} = c_{\lambda}^{\lambda} \quad (44)$$

Enfin en utilisant les relations (39) et (40) nous obtenons les équations de commutation pour les opérateurs de transition :

$$[c_{\lambda_1}^{\lambda_1'}, c_{\lambda_2}^{\lambda_2'}]_{-} = c_{\lambda_1}^{\lambda_2'} \delta_{\lambda_1' \lambda_2} - c_{\lambda_2}^{\lambda_1'} \delta_{\lambda_1 \lambda_2'} \quad (45)$$

^{*} Dans le cas particulier d'un système ne contenant qu'une particule, les opérateurs $c_{\lambda}^{\lambda'}$ se réduisent aux opérateurs de transition utilisés par de nombreux auteurs^(65 à 71) et notés suivant les cas $L_{\lambda}^{\lambda'}$ ou $|\lambda, \lambda'^{*}\rangle\rangle$ (voir annexe II).

Ces relations sont valables pour les fermions et pour les bosons.

L'expression (37) se généralise en cas d'opérateurs de la forme :

$$F^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{r_1 \neq r_2} f_{r_1 r_2}^{(2)} \quad (46)$$

où le symbole $\sum_{r_1 \neq r_2}$ désigne une sommation sur les indices r_1 et r_2 avec $r_1 \neq r_2$ et où les $f_{r_1 r_2}^{(2)}$ sont des opérateurs, associés à une grandeur physique relative à un couple de particules (r_1, r_2) , qui agissent par conséquent sur les vecteurs d'états de ces deux particules.

L'opérateur $F^{(2)}$ peut s'écrire (62,55)

$$F^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\lambda \lambda' \lambda \lambda' \\ 1 \ 1 \ 2 \ 2}} f_{\lambda_1 \lambda_2}^{\lambda'_1 \lambda'_2} b_{\lambda_1}^+ b_{\lambda_2}^+ b^{\lambda'_2} b^{\lambda'_1} \quad (47)$$

où les $f_{\lambda_1 \lambda_2}^{\lambda'_1 \lambda'_2}$ sont les éléments de matrice de l'opérateur $f^{(2)}$.

En utilisant les relations (39), (40) et (41) nous pouvons écrire également :

$$F^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda_1 \lambda'_1 \lambda_2 \lambda'_2} f_{\lambda_1 \lambda_2}^{\lambda'_1 \lambda'_2} c_{\lambda_1}^{\lambda'_1} c_{\lambda_2}^{\lambda'_2} - c_{\lambda_1}^{\lambda'_2} \delta_{\lambda_1 \lambda_2} \quad (48)$$

Cette relation est valable pour des fermions et pour des bosons.

IV.2.3. - Hamiltonien du système

L'hamiltonien total du système est la somme de trois termes :

$$H = H_s + H_b + H_i \quad (49)$$

où H_s est l'hamiltonien des "particules" qui se trouvent dans le système,

H_b est l'hamiltonien du thermostat, c'est-à-dire du milieu dans lequel baigne les particules du système et qui maintient l'équilibre thermique (bain thermique),

H_i est l'hamiltonien d'interaction entre le système et le thermostat.

D'après les relations (42) et (48) l'hamiltonien des particules peut s'écrire sous la forme :

$$H_s = \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} c_{\lambda}^{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda_1 \lambda_1' \lambda_2 \lambda_2'} V_{\lambda_1 \lambda_2}^{\lambda_1' \lambda_2'} \left(c_{\lambda_1}^{\lambda_1'} c_{\lambda_2}^{\lambda_2'} - c_{\lambda_1}^{\lambda_2'} \delta_{\lambda_1' \lambda_2} \right) \quad (50)$$

où ϵ_{λ} est l'énergie d'une particule dans l'état λ et $V_{\lambda_1 \lambda_2}^{\lambda_1' \lambda_2'}$ un terme décrivant l'interaction des particules.

Notons que dans cette expression nous ne tenons compte que des interactions binaires entre particules et négligeons les interactions faisant intervenir un plus grand nombre de particules.

Dans ce qui suit nous traiterons en détail surtout le cas d'un "système" contenant des dipôles dont les interactions sont négligeables et dont l'hamiltonien s'écrit par conséquent :

$$H_s = \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} c_{\lambda}^{\lambda} \quad (50')$$

Le thermostat dans lequel se trouvent les dipôles peut être considéré comme une assemblée de bosons qui dans les cas les plus simples peuvent être des phonons et dans des cas plus généraux des excitations élémentaires de types divers, que l'on regroupe sous le nom de "polaritons" (72 à 77).

Des exemples d'excitations élémentaires de ce genre se rencontrent dans l'étude des solides ioniques ou de solides comportant des particules chargées (cas des zéolithes). Elles traduisent à la fois l'action d'un champ de phonons et la polarisation du réseau.

Nous pouvons donc écrire l'hamiltonien du thermostat, en première approximation, sous la forme :

$$H_b = \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha} \quad (51)$$

où ω_q est l'énergie d'un boson dans l'état q (nous faisons ici $\hbar = 1$ pour simplifier l'écriture),

a_q^+ et a_q sont respectivement les opérateurs création et annihilation d'un boson dans l'état q .

Ces opérateurs obéissent aux relations de commutation suivantes :

$$[a_q, a_{q'}^+]_- = \delta_{qq'} \quad (52)$$

$$[a_q, a_{q'}]_- = [a_q^+, a_{q'}^+]_- = 0$$

L'opérateur N_q défini par :

$$N_q = a_q^+ a_q \quad (53)$$

représente le nombre de bosons dans l'état q .

Notons que dans l'expression (51) nous avons supposé que les états du thermostat étaient dénombrables. En général, il est possible d'admettre que l'énergie de ces états varie de manière continue et de remplacer les sommes discrètes par des intégrales. Dans les calculs qui suivent nous conservons toutefois les sommations discrètes dans le but de simplifier l'écriture des équations.

Cette description du bain thermique est grossière mais elle suffit, comme l'indique G.L. Sewell⁽⁷³⁾, pour l'étude des phénomènes de relaxation des systèmes mécaniques qui lui sont couplés.

De même, nous admettons qu'il est possible d'écrire l'hamiltonien d'interaction H_i sous la forme générale suivante :

$$H_i = \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \lambda \neq \lambda'}} D_{\lambda\lambda'} C_{\lambda'}^\lambda \quad (54)$$

Dans cette expression les $D_{\lambda\lambda'}$ sont des opérateurs qui agissent sur les variables du bain thermique. Par contre les $C_{\lambda'}^\lambda$, définis par l'équation (41) agissent évidemment sur les vecteurs d'états des particules.

Pour assurer l'hermiticité de H_i on doit avoir :

$$D_{\lambda\lambda'}^+ = D_{\lambda'\lambda} \quad (55)$$

On peut choisir pour les $D_{\lambda\lambda'}$, différentes formes. La plus simple s'écrit*

$$D_{\lambda\lambda'} = \sum_q F_{\lambda\lambda'}(q) (a^q + a_{-q}^+) \quad (56)$$

où les $F_{\lambda\lambda'}(q)$ sont des termes caractérisant la probabilité de transition d'une particule de l'état λ à l'état λ' . D'après (55) ces termes obéissent aux relations suivantes :

$$F_{\lambda\lambda'}(q)^* = F_{\lambda'\lambda}(-q) \quad (57)$$

où le symbole $F_{\lambda\lambda'}(q)^*$ désigne le complexe conjugué de $F_{\lambda\lambda'}(q)$.

L'hamiltonien H_i décrit le couplage des dipôles au thermostat qui entraîne des transitions entre les états accessibles aux particules. L'expression (56) indique que ces transitions s'effectuent avec émission et absorption de bosons du bain thermique.

En première approximation, l'hamiltonien total s'écrit donc :

$$H = \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} C_{\lambda}^{\lambda} + \sum_q \omega_q a_q^+ a_q + \sum_{\lambda\lambda'} D_{\lambda\lambda'} C_{\lambda}^{\lambda} \quad (58)$$

IV.2.4. - Fonction de Green dipolaire et équations d'évolution.

La fonction de Green retardée dipolaire est définie par la relation (26)

$$G_{\mu 2}(t) = j \theta(t) \langle \overline{\mu(t)} \cdot \vec{\mu} \rangle = \langle\langle \overline{\mu(t)} ; \vec{\mu} \rangle\rangle \quad (26)$$

$\overline{\mu(t)}$ est l'opérateur moment dipolaire du système qui s'écrit d'après (42)

$$\vec{\mu} = \sum_{\lambda\lambda'} \langle \lambda' | \vec{\mu} | \lambda \rangle C_{\lambda}^{\lambda} \quad (59)$$

* Cette forme est analogue à celle rencontrée dans l'étude de l'interaction électron-phonon dans les solides⁽⁷⁸⁾.

En portant cette expression dans (26) nous obtenons :

$$G_{\mu^2}(t) = j \theta(t) \sum_{\lambda_1 \lambda_1' \lambda_2 \lambda_2'} \langle C_{\lambda_1'}^{\lambda_1}(t) C_{\lambda_2'}^{\lambda_2} \rangle \langle \lambda_1' | \vec{\mu} | \lambda_1 \rangle \langle \lambda_2' | \vec{\mu} | \lambda_2 \rangle \quad (60)$$

où $C_{\lambda_1'}^{\lambda_1}(t)$ est l'opérateur de transition $C_{\lambda_1'}^{\lambda_1}$ écrit dans la description de Heisenberg^(79,80) et calculé au temps t .

$$C_{\lambda_1'}^{\lambda_1}(t) = \exp\left(\frac{j}{\hbar} H t\right) C_{\lambda_1'}^{\lambda_1} \exp\left(-\frac{j}{\hbar} H t\right) \quad (61)$$

Introduisons les fonctions de Green retardées définies par :

$$G_{\lambda_1' \lambda_2'}^{\lambda_1 \lambda_2}(t) = j \theta(t) \langle C_{\lambda_1'}^{\lambda_1}(t) C_{\lambda_2'}^{\lambda_2} \rangle = \langle\langle C_{\lambda_1'}^{\lambda_1}(t) ; C_{\lambda_2'}^{\lambda_2} \rangle\rangle \quad (62)$$

Nous pouvons écrire :

$$G_{\mu^2}(t) = \sum_{\lambda_1 \lambda_1' \lambda_2 \lambda_2'} G_{\lambda_1' \lambda_2'}^{\lambda_1 \lambda_2}(t) \langle \lambda_1' | \vec{\mu} | \lambda_1 \rangle \langle \lambda_2' | \vec{\mu} | \lambda_2 \rangle \quad (63)$$

Le calcul de $G_{\mu^2}(t)$ se ramène donc au calcul des fonctions de Green $G_{\lambda_1' \lambda_2'}^{\lambda_1 \lambda_2}(t)$. Celles-ci obéissent aux équations d'évolution suivantes⁽⁵³⁾ :

$$j \dot{G}_{\lambda_1' \lambda_2'}^{\lambda_1 \lambda_2}(t) = - \langle C_{\lambda_1'}^{\lambda_1} C_{\lambda_2'}^{\lambda_2} \rangle \delta(t) - \langle\langle [H(t), C_{\lambda_1'}^{\lambda_1}(t)]_- ; C_{\lambda_2'}^{\lambda_2} \rangle\rangle \quad (64)$$

où le symbole \dot{G} indique la dérivée par rapport au temps $\frac{dG}{dt}$ et où $\delta(t)$ est la distribution de Dirac.

La fonction de Green qui apparait au second membre de (64) peut être explicitée en calculant le commutateur $[H(t), C_{\lambda_1'}^{\lambda_1}(t)]_-$. En utilisant l'hamiltonien (58), nous obtenons :

$$j \dot{G}_{\lambda_1' \lambda_2'}^{\lambda_1 \lambda_2}(t) = - \langle C_{\lambda_1'}^{\lambda_1} C_{\lambda_2'}^{\lambda_2} \rangle \delta(t) + \omega_{\lambda_1'}^{\lambda_1} G_{\lambda_1' \lambda_2'}^{\lambda_1 \lambda_2}(t) - \sum_{\lambda} \left\{ \langle\langle D_{\lambda_1 \lambda}^{\lambda_1}(t) C_{\lambda}^{\lambda_1}(t) ; C_{\lambda_2'}^{\lambda_2} \rangle\rangle - \langle\langle D_{\lambda \lambda_1}^{\lambda_1}(t) C_{\lambda_1'}^{\lambda_1}(t) ; C_{\lambda_2'}^{\lambda_2} \rangle\rangle \right\}$$

où nous avons posé :

$$\omega_{\lambda_1'}^{\lambda_1} = \epsilon_{\lambda_1} - \epsilon_{\lambda_1'} \quad (66)$$

Dans le troisième terme du second membre de l'équation (65) apparaissent deux fonctions de Green du second ordre qui obéissent, à leur tour, à des équations d'évolution du type suivant :

$$j \frac{\partial}{\partial t} \langle\langle D_{\lambda_1 \lambda_1'}(t) C_{\lambda_2}^{\lambda_2}(t) ; C_{\lambda_3}^{\lambda_3} \rangle\rangle = - \langle D_{\lambda_1 \lambda_1'} C_{\lambda_2}^{\lambda_2} C_{\lambda_3}^{\lambda_3} \rangle \delta(t) - \langle\langle [H(t), D_{\lambda_1 \lambda_1'}(t) C_{\lambda_2}^{\lambda_2}(t)]_- ; C_{\lambda_3}^{\lambda_3} \rangle\rangle \quad (67)$$

Ces équations contiennent des fonctions de Green du troisième ordre qui elles-mêmes obéissent à des équations d'évolution du même type et ainsi de suite. Nous aboutissons ainsi à une chaîne infinie d'équations d'évolution couplées faisant intervenir des fonctions de Green d'ordre de plus en plus élevé. Il est en général impossible d'obtenir une solution exacte de ce système et il est nécessaire d'introduire des approximations pour calculer une solution approchée. Deux méthodes sont possibles pour obtenir celle-ci. La première permet de déterminer les fonctions de Green cherchées au moyen d'une technique de diagrammes^(55,81) dérivée des diagrammes de Feynman utilisés dans la théorie quantique des champs^(82,83). Cette technique permet en principe d'obtenir une solution valable à tous les ordres d'approximation mais elle est, dans notre cas, d'un emploi assez délicat en raison du grand nombre d'indices dont dépendent les fonctions $G_{\lambda_1 \lambda_2}^{\lambda_1 \lambda_2}(t)$. La seconde méthode consiste à intégrer les équations d'évolution après avoir "découplé" la chaîne infinie, c'est-à-dire après avoir supprimé artificiellement une partie de la chaîne en supposant, par exemple, que les fonctions de Green d'ordre n peuvent s'exprimer en termes de fonctions de Green d'ordre inférieur. De ce fait cette méthode s'avère intéressante lorsqu'il est possible de négliger l'influence des termes d'interaction d'ordre élevé. C'est cette deuxième méthode que nous utilisons dans ce travail après avoir, si nécessaire, "renormalisé" les grandeurs intervenant dans le problème de manière à pouvoir considérer que l'interaction décrite par l'hamiltonien H_1 est faible.

IV.2.5. - Etude de la fonction de Green dipolaire dans le cas de puits profonds, aux temps longs et aux temps courts

Lorsque les puits sont profonds, les mouvements des dipôles impliquant des sauts d'un puits à un autre voisin sont beaucoup plus lents que les mouvements de libration dans un puits. Nous pouvons donc, en première approximation, séparer la fonction de Green dipolaire en deux termes, un terme prépondérant aux temps longs et un terme intervenant aux temps courts et écrire :

$$G_{\mu 2}(t) = G_{\mu 2}^{BF}(t) + G_{\mu 2}^{HF}(t) \quad (68)$$

De plus, nous pouvons négliger le recouvrement des fonctions d'onde d'une particule appartenant à des puits différents et admettre que ces fonctions s'amortissent très rapidement à l'extérieur des puits. Dans ces conditions, il est possible de négliger dans une première approximation l'influence de l'effet tunnel et admettre que les éléments matriciels de l'opérateur $\vec{\mu}$ décrivant des transitions de libration correspondant à des puits différents sont nuls.

Nous pouvons écrire :

$$\langle \lambda' | \vec{\mu} | \lambda \rangle = \langle i' \rho' | \vec{\mu} | i \rho \rangle = \delta_i^{i'} \langle i \rho' | \vec{\mu} | i \rho \rangle$$

Nous pouvons aussi négliger l'influence des transitions de rotation et écrire par conséquent l'équation (59) sous la forme :

$$\vec{\mu} = \sum_i \sum_{\rho \rho'} \langle i \rho' | \vec{\mu} | i \rho \rangle C_{i\rho}^{i\rho} \quad (69)$$

Aux temps longs nous pouvons admettre que, dans les intervalles de temps considérés, un grand nombre de transitions entre les états de libration interviennent et tout se passe comme si ces états étaient pratiquement confondus. On peut par conséquent considérer un état moyen, (au sens "coarse grained"), dégénéré, du dipôle dans le puits et poser*

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= \sum_i \sum_{\rho\rho'} \langle i \rho' | \vec{\mu} | i \rho \rangle C_{i\rho}^{i\rho} \neq \sum_i \sum_{\rho} \vec{\mu}_i C_{i\rho}^{i\rho} \\ &= \sum_i \vec{\mu}_i C_i^i \end{aligned} \quad (70)$$

où $\vec{\mu}_i$ représente la valeur moyenne du moment dipolaire de la particule dans le puits i ,

et où nous avons introduit les opérateurs de transition C_k^k , définis par

$$C_k^k = \sum_{\rho} C_{k\rho}^{k\rho} \quad (71)$$

qui décrivent les transitions d'une particule du système du puits k au puits k' .

Pour les temps longs nous pouvons donc écrire :

$$G_{\mu^2}(t) = G_{\mu^2}^{BF}(t) = \sum_{ij} G_{ij}(t) \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j \quad (72)$$

avec

$$G_{ij}(t) = \langle\langle C_i^i(t) ; C_j^j \rangle\rangle \quad (73)$$

*Des hypothèses de ce type sont souvent rencontrées en physique statistique (84,85).

Par contre, aux temps courts, c'est-à-dire pour des intervalles de temps durant lesquels pratiquement aucun dipôle ne passe d'un puits à l'autre, seules les transitions d'un état de libration à un autre interviennent dans le calcul de la fonction de Green $G_{\mu 2}(t)$.

Nous pouvons dans ces conditions supprimer les indices se rapportant aux puits dans l'expression de $\vec{\mu}$ et écrire :

$$\langle i \rho' | \vec{\mu} | i \rho \rangle = \langle \rho' | \vec{\mu} | \rho \rangle = \overrightarrow{\mu_{\rho' \rho}} \quad (74)$$

ce qui donne, dans le cas de puits identiques* :

$$\vec{\mu} = \sum_{\rho \rho'} \overrightarrow{\mu_{\rho' \rho}} C_{\rho'}^{\rho} \quad (75)$$

où nous avons introduit les opérateurs de transition $C_{\rho'}^{\rho}$, définis par :

$$C_{\rho'}^{\rho} = \sum_i C_{i \rho'}^{i \rho} \quad (76)$$

La fonction de Green $G_{\mu 2}^{HF}(t)$ s'écrit donc :

$$G_{\mu 2}^{HF}(t) = \sum_{\rho_1 \rho_1' \rho_2 \rho_2'} G_{\rho_1 \rho_2'}^{\rho_1 \rho_2}(t) \overrightarrow{\mu_{\rho_1' \rho_1}} \cdot \overrightarrow{\mu_{\rho_2 \rho_2'}} \quad (77)$$

avec

$$G_{\rho_1 \rho_2'}^{\rho_1 \rho_2}(t) = \langle\langle C_{\rho_1'}^{\rho_1}(t) ; C_{\rho_2}^{\rho_2'} \rangle\rangle \quad (78)$$

L'étude détaillée de cette fonction sort du cadre fixé au travail présenté ici qui porte essentiellement sur les phénomènes de relaxation diélectrique intervenant en basse fréquence. C'est pourquoi, nous nous intéresserons **exclusivement**, dans ce qui suit, au comportement de la fonction de Green $G_{\mu 2}(t)$ aux temps longs.

* Dans le cas où les puits ne sont pas identiques on peut encore écrire une expression du type (75) en changeant la base des vecteurs d'états d'une particule.

IV - 3 - FONCTION DE GREEN DIPOLAIRE AUX TEMPS LONGS

IV - 3 - 1 - Hamiltonien du système

L'hamiltonien (58) qui s'écrit dans le cas le plus simple sous la forme :

$$H = \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} C_{\lambda}^{\lambda} + \sum_q \omega_q a_q^+ a_q + \sum_{\lambda\lambda'q} F_{\lambda\lambda'}(q) (a_q + a_{-q}^+) C_{\lambda}^{\lambda}$$

décrit l'évolution du système, en principe, quel que soit l'intervalle de temps considéré. Dans le cas où on ne considère que des intervalles de temps très longs par rapport aux temps caractéristiques de libration des dipôles, on peut se contenter d'un hamiltonien plus simple décrivant les phénomènes principaux observés dans cette échelle de temps, c'est-à-dire essentiellement les sauts des dipôles d'un puits à l'autre. Dans le cadre de cette hypothèse nous pouvons prendre :

$$H = H_s + H_b + H'_i + H''_i \tag{79}$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} H_s = \sum_k \epsilon_k C_k^k \\ H_b = \sum_q \omega_q a_q^+ a_q \\ H'_i = \sum_{kq} F_k(q) (a_q + a_{-q}^+) C_k^k \\ H''_i = \sum_{\substack{kk'q \\ k \neq k'}} F_{kk'}(q) (a_q + a_{-q}^+) C_k^k \end{array} \right. \tag{80}$$

Les composantes de l'hamiltonien H_s et H_b décrivent respectivement le système de particules dipolaires et le thermostat. Le terme H'_i traduit l'interaction entre les dipôles et le bain thermique qui provoque une déformation du milieu entourant les particules. Enfin, le terme H''_i décrit l'influence du couplage entre les bosons du thermostat et le système sur le passage des dipôles d'un puits à l'autre.

Dans le cas considéré nous pouvons admettre que

$$| F_{kk'}(q) | \ll | F_k(q) | \quad (81)$$

et le terme H''_i peut être considéré comme une perturbation faible. La composante H'_i par contre décrit une interaction qui peut être forte. Il est donc nécessaire de l'inclure dans l'hamiltonien H_0 et diagonaliser celui-ci pour traiter le problème par la méthode indiquée précédemment (paragraphe IV-2-4).

Ce procédé de renormalisation revient à définir un nouvel ensemble d'états de base différent des états propres de $H_s + H_b$.

Pour cela nous utilisons une transformation canonique du type suivant ; (86 à 89)

$$\bar{H} = e^Q H e^{-Q} \quad (82)$$

avec

$$Q = \sum_{kq} X_k(q) (a^q - a_{-q}^+) C_k^k \quad (83)$$

Les $X_k(q)$ sont des paramètres qui sont déterminés par l'équation suivante :

$$\omega_q X_k(q) = - F_k(q) \quad (84)$$

En admettant que les interactions entre les dipôles sont faibles nous obtenons (voir annexe III) :

$$\bar{H} = \sum_k \bar{\epsilon}_k C_k^k + \sum_q \omega_q a_q^+ a_q + \sum_{kk'} \bar{D}_{kk'} C_{k'}^k \quad (85)$$

avec

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon}_k &= \epsilon_k - \sum_q \omega_q X_k(q) X_k(-q) \\ \bar{D}_{kk'} &= \sum_q F_{kk'}(q) \{ a^q + a_{-q}^+ + 2 X_{k'}(-q) \} U_{k'}^{-1} U_k \end{aligned} \quad (86)$$

où nous avons posé :

$$U_k = \exp \left[- \sum_q X_k(q) (a^q - a_{-q}^+) \right] \quad (87)$$

On peut vérifier, de plus, que les $\bar{D}_{kk'}$, obéissent aux relations suivantes :

$$\bar{D}_{kk'}^+ = \bar{D}_{k'k} \quad (88)$$

Nous admettrons dans la suite que la forme de l'hamiltonien (85), qui a été établi dans un cas particulier, reste valable dans des cas plus généraux.

IV - 3 - 2 - Fonction de Green matricielle $\mathbf{G}(t)$ et équations d'évolution

Les fonctions de Green $G_{ij}(t)$ définies par (73) peuvent être considérées comme les composantes d'une matrice :

$$\mathbf{G}(t) = [G_{ij}(t)] \quad (89)$$

Les composantes de cette matrice obéissent aux équations d'évolution suivantes :

$$j \dot{G}_{ij}(t) = -\delta(t) \phi_{ij}(0) - \ll [\bar{H}(t), C_i^i(t)]_- ; C_j^j \gg \quad (90)$$

où nous avons posé :

$$\phi_{ij}(0) = \langle C_i^i C_j^j \rangle \quad (91)$$

Le commutateur $[\bar{H}(t), C_i^i(t)]_-$ qui apparait dans l'équation (90) doit être calculé à l'aide des relations de commutation auxquelles satisfont les opérateurs C_k^k . Celles-ci s'obtiennent à partir de l'équation de définition (71) et des relations de commutation (45) ce qui donne :

$$\left[\begin{matrix} C_{k_1}^{k_1} \\ C_{k_1}^{k_2} \end{matrix}, \begin{matrix} C_{k_2}^{k_2} \\ C_{k_2}^{k_1} \end{matrix} \right]_- = C_{k_1}^{k_2} \delta_{k_1 k_2'} - C_{k_1}^{k_1} \delta_{k_1' k_2} \quad (92)$$

Ces relations permettent d'écrire les équations (90) sous la forme :

$$j \dot{G}_{ij}(t) = -\delta(t) \phi_{ij}(0) - \sum_{k \neq i} \left[\langle \langle D_{ik}(t) C_k^i(t) ; C_j^j \rangle \rangle - \langle \langle D_{ki}(t) C_i^k(t) ; C_j^j \rangle \rangle \right] \quad (93)$$

Les termes $\langle\langle D_{ik}(t) C_k^i(t) ; C_j^j \rangle\rangle$ et $\langle\langle D_{ki}(t) C_i^k(t) ; C_j^j \rangle\rangle$ sont des fonctions de Green du second ordre qui elles-mêmes obéissent à des équations d'évolution du type (90). Au lieu d'écrire ces équations introduisons les fonctions de Green inverses $G_{kj}^{-1}(t)$ définies par :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \sum_k G_{mk}^{-1}(t'-t_1) G_{kj}(t_1) = \delta(t') \delta_{mj} \quad (94)$$

Nous pouvons alors écrire la relation (93) sous la forme :

$$j \dot{G}_{ij}(t) = -\delta(t) \phi_{ij}(0) - \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \sum_k M_{ik}(t-t_1) G_{kj}(t_1) \quad (95)$$

où nous avons posé :

$$M_{ik}(t-t_1) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \sum_{mn} \left\{ \langle\langle D_{in}(t) C_n^i(t) ; C_m^m(t') \rangle\rangle - \langle\langle D_{ni}(t) C_i^n(t) ; C_m^m(t') \rangle\rangle \right\} G_{mk}^{-1}(t-t_1) \quad (96)$$

Les fonctions $M_{ik}(t-t_1)$ sont en général des fonctions complexes analogues aux fonctions désignées dans la littérature^(52,53,55,56) sous le nom "d'opérateur masse". Dans le cas d'un système en régime stationnaire ou quasi-stationnaire qui nous intéresse, cette fonction ne dépend que de la différence $(t-t_1)$ ⁽⁵³⁾.

Les équations (94) et (95) permettent d'écrire également :

$$\sum_j \phi_{ij}(0) \left[G_{jm}^{0-1}(t) - G_{jm}^{-1}(t) \right] = M_{im}(t) \quad (97)$$

Les termes $G_{jm}^{0-1}(t)$ qui apparaissent dans cette expression sont définis par l'équation :

$$j \frac{\partial}{\partial t} (\delta_{im} \delta(t-t')) = - \sum_j \phi_{ij}(0) G_{jm}^{0-1}(t-t') \quad (98)$$

Introduisons les matrices :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{M}(t) = [M_{ik}(t)] \\ \mathbf{G}^{-1}(t) = [G_{jm}^{-1}(t)] \\ \mathbf{G}^{0-1}(t) = [G_{jm}^{0-1}(t)] \\ \mathbf{\Phi}(0) = [\phi_{ik}(0)] \end{array} \right. \quad (99)$$

Nous pouvons écrire (97) sous la forme :

$$\Phi(0) \cdot [\mathbf{G}^{\circ-1}(t) - \mathbf{G}^{-1}(t)] = \mathbf{M}(t) \quad (97')$$

d'où

$$\mathbf{G}^{\circ-1}(t) - \mathbf{G}^{-1}(t) = \Phi^{-1}(0) \cdot \mathbf{M}(t) \quad (100)$$

où $\Phi^{-1}(0)$ est la matrice inverse de $\Phi(0)$

On peut donc écrire :

$$G_{ij}^{\circ-1}(t) - G_{ij}^{-1}(t) = \sum_k \phi_{ik}^{-1}(0) M_{kj}(t) \quad (100')$$

où les $\phi_{ik}^{-1}(0)$ sont les éléments de la matrice $\Phi^{-1}(0)$

IV. - 3 - 3 - Résolution des équations d'évolution

Pour résoudre les équations d'évolution, introduisons les transformées inverses de Fourier :

$$\begin{cases} G_{ij}(\omega) = \overline{\mathcal{F}} [G_{ij}(t)] \\ M_{ik}(\omega) = \overline{\mathcal{F}} [M_{ik}(t)] \end{cases} \quad (101)$$

L'équation (95) s'écrit alors :

$$\omega G_{ij}(\omega) - 2\pi \sum_k M_{ik}(\omega) G_{kj}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \phi_{ij}(0) \quad (102)$$

En introduisant les matrices $\mathbf{G}(\omega)$, $\mathbf{M}(\omega)$ et \mathbf{I} définies par :

$$\begin{cases} \mathbf{G}(\omega) = [G_{ij}(\omega)] \\ \mathbf{M}(\omega) = [M_{ik}(\omega)] \\ \mathbf{I} = [\delta_{ij}] \end{cases} \quad (103)$$

La relation (102) se met sous la forme :

$$\left[\omega \mathbf{I} - 2\pi \mathbf{M}(\omega) \right] \cdot \mathbf{G}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \Phi(0) \quad (102')$$

ce qui donne :

$$\mathbf{G}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left[\omega \mathbf{I} - 2\pi \mathbf{M}(\omega) \right]^{-1} \cdot \Phi(0) \quad (104)$$

où $\left[\omega \mathbf{I} - 2\pi \mathbf{M}(\omega) \right]^{-1}$ est la matrice inverse de la matrice $\left[\omega \mathbf{I} - 2\pi \mathbf{M}(\omega) \right]$.

En revenant aux éléments de la matrice, nous pouvons écrire :

$$G_{ij}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_k \left[\omega \mathbf{I} - 2\pi \mathbf{M}(\omega) \right]_{ik}^{-1} \phi_{kj}(0) \quad (104')$$

où le terme $\left[\omega \mathbf{I} - 2\pi \mathbf{M}(\omega) \right]_{ik}^{-1}$ est l'élément de la ième ligne et de la kème colonne de la matrice $\left[\omega \mathbf{I} - 2\pi \mathbf{M}(\omega) \right]^{-1}$.

Les équations (102) et (103) permettent donc d'obtenir la matrice $\mathbf{G}(\omega)$ si l'on connaît la matrice complexe :

$$\mathbf{M}(\omega) = \mathbf{M}'(\omega) + j \mathbf{M}''(\omega) \quad (105)$$

IV - 3 - 4 - Propriétés des matrices $\mathbf{G}(\omega)$ et $\mathbf{M}(\omega)$

En appliquant la transformée de Fourier aux deux membres de la relation (72) nous obtenons :

$$G_{\mu 2}(\omega) = \sum_{ij} G_{ij}(\omega) \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j \quad (106)$$

Or, nous avons montré (équation (27)) que :

$$G_{\mu 2}(-\omega) = - G_{\mu 2}^*(\omega)$$

Les fonctions $G_{ij}(\omega)$ obéissent donc à la relation :

$$G_{ij}(-\omega) = - G_{ij}^*(\omega) \quad (107)$$

ce qui donne :

$$\mathbf{G}(\omega) = - \mathbf{G}^*(\omega) \quad (107')$$

où \mathbf{G}^* (ω) est la matrice complexe conjuguée de la matrice \mathbf{G} (ω).

Nous voyons, d'après (104), que pour que la relation (107') soit vérifiée, il faut que :

$$\mathbf{M}(-\omega) = -\mathbf{M}^*(\omega) \quad (108)$$

où \mathbf{M}^* (ω) est la matrice complexe conjuguée de la matrice \mathbf{M} (ω).
Notons que si \mathbf{M} (ω) est indépendante de la fréquence*, elle est imaginaire pure, d'où d'après (105) :

$$\mathbf{M}(\omega) = j \mathbf{M}'' \quad (109)$$

IV - 3 - 5 - Calcul de la matrice $\mathbf{M}(t)$

Les éléments de la matrice $\mathbf{M}(t)$ sont donnés par la relation (96). Ils dépendent de fonctions de Green du second ordre du type $\langle\langle D_{ik}(t) C_k^i(t); C_j^j \rangle\rangle$ qui décrivent les transitions des dipôles d'une cavité d'un puits à l'autre. En toute rigueur ces fonctions doivent être déterminées en résolvant un système infini d'équations d'évolution faisant intervenir d'autres fonctions de Green d'ordre de plus en plus élevé. Ce calcul est, en général, impossible et il est nécessaire d'introduire des approximations.

Pour cela nous pouvons utiliser une méthode de dérivation fonctionnelle analogue à celle qui est couramment utilisée en mécanique statistique^(53,87,88). Nous montrons dans l'annexe IV qu'il est alors possible d'obtenir d'autres expressions de la matrice $\mathbf{M}(t)$ qui se prêtent à une résolution par itération. Ces expressions permettent donc, en principe d'obtenir une solution à un ordre d'approximation élevé. Dans ce qui suit nous nous contenterons de calculer les $M_{ik}(t)$ au premier ordre en admettant qu'il est possible d'exprimer les fonctions de Green du second ordre en fonction des $G_{ij}(t)$.

Nous examinons deux cas particuliers qui correspondent à ceux que nous avons traités aux paragraphes II-3-1 et II-3-2 du chapitre II à l'aide du modèle stochastique.

* Cette hypothèse correspond, comme l'a montré Zwanzig⁽⁹¹⁾ au cas de processus markoviens.

a) Cas où il n'existe aucune corrélation entre les mouvements des dipôles d'une cavité

Dans ce cas nous avons admis que la probabilité de transition d'un dipôle du système du puits i au puits k ne dépend que du taux d'occupation du puits i. Nous pouvons traduire ce fait dans notre modèle en posant :

$$\langle\langle D_{ik}(t) C_k^i(t) ; C_j^j \rangle\rangle = j \gamma_{ik} \langle\langle C_i^i(t) ; C_j^j \rangle\rangle = j \gamma_{ik} G_{ij}(t) \quad (110)$$

où les γ_{ik} sont des termes que nous prendrons constants dans l'approximation des processus de Markov.

En reportant cette expression dans (96) nous obtenons :

$$M_{ik}(t - t_1) = j R_{ik} \delta(t - t_1) \quad (111)$$

où nous avons posé :

$$\begin{aligned} R_{ik} &= \sum_{n \neq i} \{ \gamma_{in} \delta_{ik} - \gamma_{ni} \delta_{nk} \} \\ &= \sum_{n \neq i} \gamma_{in} \delta_{ik} - \gamma_{ki} (1 - \delta_{ik}) \end{aligned} \quad (112)$$

D'après (109), les R_{ik} sont des grandeurs réelles. Nous remarquons que la relation (112) est identique aux équations II -55 ce qui montre que les R_{ik} que nous avons introduits dans (111) peuvent être identifiés aux composantes de la matrice de relaxation **R** que nous avons considérée au chapitre II.

Nous avons de plus dans ce cas particulier :

$$\phi_{kj}(0) = \langle C_k^k C_j^j \rangle = n_j^{\circ} \delta_{kj}$$

où n_j° désigne la valeur moyenne du nombre de dipôles se trouvant dans le puits j. Ceci nous permet d'écrire les fonctions de Green $G_{ij}(\omega)$ sous la forme très simple suivante :

$$G_{ij}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left[\omega \mathbf{I} - j \mathbf{R} \right]_{ij}^{-1} n_j^{\circ} \quad (113)$$

En reportant ces expressions dans les équations générales (106), (29) et (30) on vérifie facilement que l'on retrouve tous les résultats du paragraphe II - 3 - 1.

b) Cas où la probabilité de transition dépend du taux d'occupation de l'état final

Dans le cas où la probabilité de transition d'un dipôle du système du puits i au puits j dépend à la fois du taux d'occupation du puits i et de la probabilité pour que le puits j ne soit pas occupé, nous admettrons que nous pouvons poser au premier ordre :

$$\begin{aligned} \langle\langle D_{ik}(t) C_k^i(t) ; C_j^j \rangle\rangle &\neq j \frac{\gamma_{ik}}{N'} \langle\langle C_i^i(t) (N' - C_k^k(t) ; C_j^j \rangle\rangle \\ &\neq j \frac{\gamma_{ik}}{N'} \{ (N' - n_k^{\circ}) G_{ij}(t) - n_i^{\circ} G_{kj}(t) \} \end{aligned} \quad (114)$$

En reportant cette expression dans (96) nous obtenons de nouveau une relation du type (111) :

$$M_{ik}(t-t_1) = j R_{ik} \delta(t-t_1) \quad (111)$$

avec

$$\begin{aligned} R_{ik} = \frac{1}{N'} \sum_{n \neq i} \{ [\gamma_{in} (N' - n_n^{\circ}) + \gamma_{ni} n_n^{\circ}] \delta_{ik} \\ - [\gamma_{in} n_i^{\circ} + \gamma_{ni} (N' - n_i^{\circ})] \delta_{nk} \end{aligned} \quad (115)$$

L'équation (115) est identique aux relations II 61 du paragraphe II-3-2 . Nous voyons de nouveau qu'il est possible d'identifier les R_{ik} introduits dans (111) avec les composantes de la matrice de relaxation \mathbf{R} considérée au chapitre II.

Le formalisme développé dans ce chapitre permet, par conséquent, de retrouver les résultats obtenus avec le modèle stochastique lorsqu'il est appliqué dans la limite des temps longs et lorsque l'on se limite aux processus markoviens.

Les méthodes de diagonalisation de \mathbf{R} mises au point précédemment peuvent être utilisées ici et permettent de calculer explicitement les fonctions de Green $G_{ij}(\omega)$.

IV - 3 - 6 - Interaction entre les dipôles

Pour tenir compte des interactions entre les dipôles, nous devons prendre pour l'hamiltonien des particules H_s l'expression plus complète (50). Dans le cas de puits profonds et pour des intervalles de temps longs nous pouvons introduire les opérateurs C_k^k , définis par (71) et écrire en première approximation :

$$H_s = H_s^{(1)} + H_s^{(2)} \quad (116)$$

avec

$$\left\{ \begin{aligned} H_s^{(1)} &= \sum_k \epsilon_k C_k^k \\ H_s^{(2)} &= \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_1' k_2 k_2'} V_{k_1' k_2'}^{k_1 k_2} \left(C_{k_1'}^{k_1} C_{k_2'}^{k_2} - C_{k_1'}^{k_2} \delta_{k_1 k_2'} \right) \end{aligned} \right. \quad (117)$$

où les $V_{k_1' k_2'}^{k_1 k_2}$ sont des coefficients numériques.

L'application de la transformation (82) sur $H_s^{(2)}$ donne :

$$e^Q H_s^{(2)} e^{-Q} = \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_1' k_2 k_2'} \bar{V}_{k_1' k_2'}^{k_1 k_2} \left(C_{k_1'}^{k_1} C_{k_2'}^{k_2} - C_{k_1'}^{k_2} \delta_{k_1 k_2'} \right) \quad (118)$$

où les $\bar{V}_{k_1' k_2'}^{k_1 k_2}$ sont cette fois des opérateurs agissant sur les vecteurs d'état du bain thermique. Nous admettons ici pour simplifier que ces opérateurs se réduisent aux paramètres numériques $V_{k_1' k_2'}^{k_1 k_2}$ correspondants dans les deux cas suivants :

$$\left\{ \begin{aligned} \bar{V}_{kk'}^{kk'} &= V_{kk'}^{kk'} \\ \bar{V}_{k'k}^{kk'} &= V_{k'k}^{kk'} \end{aligned} \right. \quad (119)$$

(Ceci se produit dans le cas simple traité dans l'annexe III, mais cette hypothèse n'est cependant pas nécessaire).

En ajoutant l'expression (118) à l'hamiltonien (85) nous obtenons le nouvel hamiltonien H décrivant l'état du système aux temps longs et qui permet de calculer les fonctions de Green $G_{ij}^{\circ}(t)$. Dans ce travail nous nous contenterons de traiter ce problème dans le cadre de l'approximation "du champ moléculaire" (voir au paragraphe II-3-3).

Dans ce cas l'expression (118) peut s'écrire :

$$e^Q H_s^{(2)} e^{-Q} = \frac{1}{2} \sum_{kk'k''} \left[\frac{1}{2} (\bar{V}_{k'k''}^{kk} + V_{k'k''}^{kk}) n_k^{\circ} - \bar{V}_{k'k''}^{kk} \right] C_{k'}^k, \quad (120)$$

ce qui donne en ajoutant à l'expression (85) :

$$H = \sum_k \hat{\epsilon}_k C_k^k + \sum_q \omega_q a_q^+ a_q + \sum_{kk'} \hat{D}_{kk'} C_{k'}^k \quad (121)$$

où nous avons posé :

$$\hat{\epsilon}_k = \bar{\epsilon}_k + \frac{1}{2} \sum_{k''} \left[\frac{1}{2} (V_{kk''}^{k''k} + V_{k''k}^{k''k}) n_{k''}^o - V_{kk''}^{k''k} \right] \quad (122)$$

$$\hat{D}_{kk'} = \bar{D}_{kk'} + \frac{1}{2} \sum_{k''} \left[\frac{1}{2} (V_{k'k''}^{k''k} + V_{k''k'}^{k''k}) n_{k''}^o - V_{k'k''}^{k''k} \right]$$

Nous posons évidemment ici : $\hat{D}_{kk'} = 0$ si $k = k'$.

L'hamiltonien (120) a la même forme que (85) ce qui nous ramène au cas précédent. Soulignons que les $\hat{\epsilon}_k$ et $\hat{D}_{kk'}$, définis en (122) dépendent des taux d'occupation des différents puits.

IV.3.7. - Conclusion

Le modèle que nous proposons dans ce chapitre permet donc d'étudier les phénomènes de relaxation diélectrique liés aux sauts de dipôles d'un puits de potentiel à l'autre qui interviennent en basse fréquence dans les spectres diélectriques des solides polaires.

Nous avons montré qu'il donne les mêmes résultats que le modèle markovien présenté au chapitre II dans le cadre des hypothèses restrictives valables pour ce dernier.

Soulignons cependant qu'il n'est pas limité, comme celui-ci, aux phénomènes de relaxation intervenant dans des intervalles de temps longs mais qu'il permet d'étudier également les mouvements de libration des dipôles dans leurs puits ainsi que les mouvements de rotation et donc d'interpréter l'absorption dans les bandes de fréquences ultra-hertziennes et dans l'infra-rouge lointain.

Ce formalisme n'est pas non plus limité aux processus markoviens et il permet d'aborder l'étude des phénomènes liés à des effets de mémoire.

Tout ceci montre qu'une étude expérimentale approfondie des propriétés diélectriques des solides dans tout le spectre hertzien jusqu'à l'infra-rouge, en permettant de préciser les différents termes de l'hamiltonien du système, peut apporter des informations sur la structure de ces corps.

Ceci permet également d'envisager la possibilité d'une étude expérimentale et d'une interprétation des corrélations entre les informations apportées par les spectres d'absorption des ondes hertziennes et infrarouges avec celles obtenues par les autres méthodes d'investigation.

C O N C L U S I O N

Dans ce travail nous avons développé tout d'abord un modèle phénoménologique basé sur les processus de Markoff à N variables. Ce modèle permet d'étudier les phénomènes de relaxation diélectrique intervenant en basse fréquence dans les solides. Il est applicable chaque fois que le matériau étudié contient des dipôles possédant plusieurs positions d'équilibre correspondant à des orientations différentes entre lesquelles ils peuvent effectuer des sauts. Cette théorie n'introduit qu'un petit nombre de paramètres et permet de retrouver très simplement les résultats obtenus par d'autres méthodes dans l'étude des diélectriques. Nous avons de plus décrit une méthode simple permettant de calculer, à l'aide de ce modèle, plusieurs grandeurs caractéristiques de la structure du diélectrique à partir des résultats expérimentaux. Il est possible de cette manière de déterminer la valeur du moment dipolaire des dipôles, la hauteur des barrières de potentiel entre les puits etc...

Nous avons ensuite utilisé ce modèle pour étudier la relaxation diélectrique liée aux déplacements des cations dans une zéolithe NaA. Nous avons montré en cette occasion qu'il est possible à l'aide de cette méthode de tenir compte des corrélations entre les différents mouvements des cations présents dans les cavités et d'étudier les effets de leurs interactions sur le spectre diélectrique de la zéolithe. Tout ceci ne pouvait se faire jusqu'ici avec les modèles antérieurs. Les résultats obtenus montrent toutefois que l'influence de ces interactions reste relativement faible dans le cas du diélectrique considéré dans ce travail et qu'elle peut être négligée dans une première approximation.

Un calcul analogue est effectué dans le cas d'autres matériaux, en particulier des zéolithes de type X et Y dans la thèse de 3ème cycle de C. Bourgeois⁽⁵⁰⁾. Le modèle stochastique est applicable également à l'étude d'autres mécanismes de relaxation intervenant dans les corps poreux tels que ceux liés aux mouvements des molécules polaires adsorbées sur la surface de ces matériaux ce qui peut mener à l'étude de la durée de vie des liaisons molécules-surface.

Soulignons toutefois que ce modèle stochastique est limité aux processus markoviens et que, de plus, il ne permet pas de traiter les phénomènes de libration et de rotation intervenant dans les gammes de fréquences ultra-hertziennes et infrarouges. D'autre part, il ne permet pas non plus d'interpréter facilement les corrélations qui peuvent exister entre les informations obtenues en absorption diélectrique et celles données par d'autres méthodes d'investigation.

Pour tenter de combler ces lacunes, nous avons développé un autre modèle utilisable dans un domaine plus vaste. La théorie correspondante est basée sur le formalisme des fonctions de Green qui est actuellement très employé en Physique du Solide. Nous nous sommes attaché à montrer que cette deuxième méthode donne des résultats identiques à ceux du modèle stochastique précédent lorsqu'elle est appliquée au cas de mécanismes obéissant aux processus de Markoff et se déroulant dans des intervalles de temps longs. Cette théorie permet de plus de décrire les mécanismes intervenant en très haute fréquence et dans l'infrarouge en particulier les phénomènes de libration des dipôles dans leurs puits de potentiel. Enfin, ce formalisme n'est pas limité aux processus markoviens et permet, de ce fait, d'étudier les phénomènes liés à des effets de mémoire.

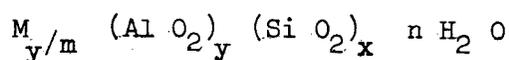
Remarquons enfin que la méthode utilisée, basée sur un formalisme général de physique statistique, permet de développer de la même manière des modèles applicables à l'étude des propriétés magnétiques des surfaces (résonance paramagnétique électronique et résonance magnétique nucléaire), à la spectroscopie Raman, à l'absorption des neutrons et, d'une façon générale, permet l'étude des formes de courbes caractéristiques des phénomènes de relaxation. Ceci permet d'envisager la possibilité d'une unification des méthodes théoriques utilisées pour interpréter les résultats obtenus dans l'étude des propriétés superficielles des corps poreux. Le développement d'un tel traitement unifié permettrait aux spécialistes qui abordent ces recherches par des voies souvent très différentes de mettre en évidence plus facilement les relations existant entre les nombreuses informations obtenues par toutes les méthodes d'investigation actuellement utilisées dans ce domaine.

L'utilisation des deux modèles théoriques présentés dans ce travail doit, par conséquent, faciliter l'interprétation des résultats d'une étude expérimentale des propriétés électriques des solides poreux dans tout le spectre hertzien jusqu'à l'infrarouge. Elle doit faciliter également l'étude des corrélations qui pourront éventuellement être mises en évidence entre les informations apportées par cette étude et celles obtenues par d'autres méthodes d'investigation. Elle doit, par conséquent, contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes se déroulant à la surface des solides poreux et améliorer nos connaissances sur les mécanismes intervenant en catalyse hétérogène.

A N N E X E I

LES ZEOLITHES SYNTHETIQUES1 - Généralités

Les zéolithes synthétiques sont des solides dont la structure présente de grands espaces interstitiels. Ce sont des aluminosilicates dont la formule générale s'écrit :



où M représente le symbole d'un cation alcalin ou alcalino-terreux

m la valence de ce métal

$\frac{x}{y}$ un rapport dépendant du type de zéolithe considéré

n un nombre lié au degré d'hydratation du matériau.

Suivant la valeur du rapport $\frac{x}{y}$, deux variétés cristallines peuvent être obtenues :

- la structure A correspondant à $\frac{x}{y} \approx 1$

- la structure X correspondant à $\frac{x}{y} \approx 1,25$

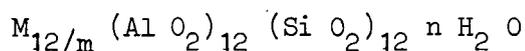
On trouve également la structure Y identique à la structure X, mais avec un rapport $\frac{x}{y}$ égal à 2,5.

Les zéolithes synthétiques sont utilisées dans de très nombreuses applications industrielles ou de laboratoire : dessiccation des gaz et des liquides, séparation sélective des fluides d'où leur nom de "tamis moléculaire", échange d'ions, catalyse, chromatographie, etc.

Dans ce qui suit, nous décrivons les structures des zéolithes de type A dont nous avons étudié plus particulièrement les propriétés diélectriques.

2 - Structure des zéolithes A

La structure des zéolithes A appartient au groupe d'espace $P m \bar{3} m^{(44)}$. C'est un réseau cubique simple bâti à partir de blocs élémentaires construits à partir de groupements d'atomes de structure tétraédrique. Sa formule chimique est donnée par :



M, m et n ont la même signification que dans le paragraphe précédent.

L'élément de base du réseau est un tétraèdre formé de quatre atomes "O" lié à un atome "Si". Ce dernier peut être remplacé par un atome "Al" à coordination 4. Dans ce cas un cation est nécessaire pour conserver la neutralité électrique de l'ensemble.

Le bloc élémentaire (fig. A.1), principal constituant du réseau, est formé par un assemblage de 24 tétraèdres $Si O_4$ ou $Al O_4$ décrits précédemment. Il présente approximativement la forme d'une sphère. On y distingue 6 anneaux octaédriques constitués chacun de 4 atomes "O", 2 atomes "Si" et 2 atomes "Al".

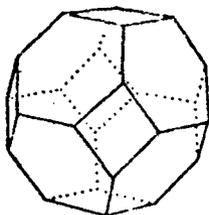


Fig. A-1 Structure d'un bloc élémentaire. Les segments de droite représentent des atomes "O", leurs points de concours des atomes "Si" ou "Al".

Ces anneaux reliés entre eux par d'autres atomes "O" déterminent une petite cage de 6,6 Å de diamètre. Elle communique avec l'extérieur par 8 ouvertures de 2,6 Å de diamètre délimitées chacune par un anneau à 6 atomes "O".

La neutralité électrique de cet ensemble est assurée par la présence de l'équivalent de 12 cations monovalents.

La maille élémentaire du réseau est formée de 8 blocs élémentaires disposés au sommet d'un cube et réunis entre eux par des anneaux à 4 "O", (fig. A.2) ils déterminent une cage de 11,4 Å de diamètre appelée "cavité", "alvéole" ou encore

"pore" qui communique avec ses voisines par l'intermédiaire de 6 ouvertures, délimitées par 8 atomes "O", appelées "canaux". Le diamètre de ces derniers varie avec la nature du cation existant dans la zéolithe.

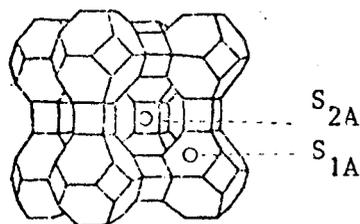
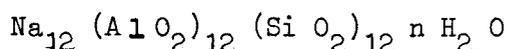


Fig. A-2 Structure d'une zéolithe A. Les segments de droite représentent des atomes "O", leurs points de concours des atomes "Si" ou "Al". Les petites sphères indiquent la position des sites S_{1A} et S_{2A} .

De ce fait, on distingue plusieurs zéolithes de type A dénommées 3A ou KA, 4A ou NaA, 5A ou CaA etc...

3 - Structure de la zéolithe 4A (ou Na A)

Cette zéolithe est caractérisée par des canaux de 4, 1 Å de diamètre d'où l'origine de sa dénomination. La neutralité électrique d'un bloc élémentaire est assurée par la présence de 12 cations "Na". Sa formule chimique est par conséquent :



où n a la même signification que précédemment.

A l'aide des spectres de diffraction de rayons X, Reed et Breck⁽⁴⁴⁾ ont déterminé la position de chacun des atomes de la maille et en particulier celles des cations. 8 d'entre eux, désignés "Na₁" sont situés au voisinage des blocs élémentaires un peu en dehors du centre des anneaux à 6 atomes "O". Ils occupent des positions appelées "sites S_{1A} " (fig. A.2). Les 4 autres, désignés "Na₂" se trouvent au voisinage des canaux qui constituent les sites " S_{2A} ". Howell⁽⁴³⁾ a trouvé des résultats analogues à l'aide d'un calcul théorique. Il a précisé en outre que chaque cation "Na₁" pouvait prendre 3 positions dans chaque site S_{1A} et chaque cation Na₂ 4 positions au voisinage des canaux dans chaque site S_{2A} . Les résultats de cet auteur sont donnés dans le tableau A.1.

TABLEAU A - 1

Coordonnées des atomes d'une maille (Howell⁽⁴³⁾).

Atome	Coordonnées		
	x	y	z
O ₁	0,1133	0,1133	0,3444
O ₂	0	0,2214	0,5000
O ₃	0,2913	0,2913	0
Si,Al	0,3702	0,1864	0
Na ₁	0,2419	0,2419	0,1708
Na ₂	0,5000	0,4093	0,0397

Les zéolithes 3A et 5A résultent du remplacement, dans la zéolithe 4A de certains cations "Na" par des cations "K" ou "Ca" respectivement.

4 - Effet de l'hydratation sur la structure de la zéolithe 4A

Les résultats précédents concernent les zéolithes anhydres. Seff et Shoemaker⁽⁹²⁾ ont montré que l'hydratation modifie peu la structure des zéolithes A. Dans le cas de zéolithes fortement hydratées (au voisinage de la saturation) ces auteurs admettent, toutefois, la possibilité de migration des cations des canaux vers l'intérieur des cavités.

A N N E X E II

REMARQUES SUR LES OPERATEURS DE TRANSITION

Considérons l'ensemble des vecteurs Ket orthonormés $|\lambda\rangle$ définis au paragraphe (IV-2-2) qui décrivent l'état d'une particule. Cet ensemble étant supposé complet nous avons la relation de fermeture :

$$\sum_{\lambda} |\lambda\rangle \langle \lambda| = I \quad (A 1)$$

où I représente l'opérateur unité.

Introduisons les opérateurs $L_{\lambda\lambda'}$ définis par* :

$$L_{\lambda\lambda'} = |\lambda\rangle \langle \lambda'| \quad (A 2)$$

Ces opérateurs linéairement indépendants forment une base dans un espace vectoriel V^2 appelé espace de Liouville^(65,66,67,68,69). Ils sont parfois désignés sous le nom d'opérateurs de base standard⁽⁷⁰⁾.

L'opérateur $L_{\lambda\lambda'}$ caractérise la transition de l'état λ' à l'état λ de la particule. Nous pouvons écrire en effet :

$$L_{\lambda\lambda'} |\lambda''\rangle = \delta_{\lambda'\lambda''} |\lambda\rangle$$

Tout opérateur f agissant sur les vecteurs de l'espace V des vecteurs d'état de la particule peut s'écrire sous la forme d'une combinaison des opérateurs $L_{\lambda\lambda'}$.

Nous avons en effet :

$$f = \sum_{\lambda\lambda'} |\lambda\rangle \langle \lambda| f |\lambda'\rangle \langle \lambda'| = \sum_{\lambda\lambda'} f_{\lambda\lambda'} L_{\lambda\lambda'} \quad (A 3)$$

* Ces opérateurs sont souvent notés $|\lambda, \lambda'^*\rangle\rangle$ (68,69,71).

avec

$$f_{\lambda \lambda'} = \langle \lambda | f | \lambda' \rangle \quad (A 4)$$

L'opérateur adjoint de $L_{\lambda \lambda'}$ (noté $L_{\lambda \lambda'}^+$) est donné par :

$$L_{\lambda \lambda'}^+ = | \lambda' \rangle \langle \lambda | = L_{\lambda' \lambda} \quad (A 5)$$

Le produit de deux opérateurs $L_{\lambda \lambda'}$ s'écrit :

$$L_{\lambda_1 \lambda'_1} L_{\lambda_2 \lambda'_2} = | \lambda_1 \rangle \langle \lambda'_1 | | \lambda_2 \rangle \langle \lambda'_2 | = \delta_{\lambda_2 \lambda'_1} L_{\lambda_1 \lambda'_2} \quad (A 6)$$

ce qui donne une relation de commutation analogue à (IV.45) :

$$\left[L_{\lambda_1 \lambda'_1}, L_{\lambda_2 \lambda'_2} \right] = L_{\lambda_1 \lambda'_2} \delta_{\lambda_2 \lambda'_1} - L_{\lambda_2 \lambda'_1} \delta_{\lambda_1 \lambda'_2} \quad (A 7)$$

Dans ce qui précède nous nous sommes intéressé aux opérateurs $L_{\lambda \lambda'}$, agissant sur les vecteurs de l'espace V des états d'une particule. Si nous considérons l'ensemble des N' particules se trouvant dans un "système", nous pouvons définir l'espace $V^{N'}$ des états du système comme le produit de N' sous espaces V se rapportant aux particules et les opérateurs $L_{\lambda \lambda'}^r$, qui agissent sur le sous espace appartenant à la particule désignée par l'indice r ($r = 1, 2, \dots, N'$). Les relations de commutation des opérateurs $L_{\lambda \lambda'}^r$ s'écrivent :

$$\left[L_{\lambda_1 \lambda'_1}^{r_1}, L_{\lambda_2 \lambda'_2}^{r_2} \right] = L_{\lambda_1 \lambda'_2}^{r_1} \delta_{\lambda_2 \lambda'_1} - L_{\lambda_2 \lambda'_1}^{r_1} \delta_{\lambda_1 \lambda'_2} \delta_{r_1 r_2} \quad (A 8)$$

En fait, il est plus intéressant dans ce cas d'utiliser la représentation des nombres d'occupation introduite au paragraphe IV-2-2.

Il est possible enfin d'obtenir une relation entre les opérateurs de transition $C_{\lambda}^{\lambda'}$ introduits au chapitre IV et les opérateurs $L_{\lambda \lambda'}^r$, en calculant l'équation (IV-42) dans le cas particulier où $f_r^{(1)} = L_{\lambda \lambda'}^r$.

Nous obtenons :

$$\sum_{r=1}^{N'} L_{\lambda \lambda'}^r = C_{\lambda}^{\lambda'} \quad (A 9)$$

A N N E X E III

CALCUL DE L'HAMILTONIEN DU SYSTEME DANS LE CAS DES TEMPS LONGS

Dans le cas où l'on considère des intervalles de temps longs vis-à-vis des temps caractéristiques de libration des dipôles dans leurs puits, l'hamiltonien peut s'écrire en première approximation sous la forme (IV-79) :

$$H = H_s + H_b + H'_i + H''_i \quad (A 10)$$

avec
$$H_s = \sum_k \epsilon_k C_k^k$$

$$H_b = \sum_q \omega_q a_q^+ a_q$$

(A 11)

$$H'_i = \sum_{kq} F_k(q) (a^q + a_{-q}^+) C_k^k$$

$$H''_i = \sum_{\substack{kk'q \\ k \neq k'}} F_{kk'}(q) (a^q + a_{-q}^+) C_{k'}^k$$

Dans ces expressions les termes $F_k(q)$ et $F_{kk'}(q)$ obéissent aux relations suivantes :

$$F_k(q)^* = F_k(-q)$$

(A 12)

$$F_{kk'}(q)^* = F_{k'k}(-q)$$

(L'astérisque indique le conjugué complexe)

Pour éliminer le terme $H_1!$ on effectue la transformation suivante :

$$\bar{H} = e^Q H e^{-Q} \quad (A 13)$$

avec

$$Q = \sum_{kq} X_k(q) (a_q^- - a_{-q}^+) C_k^k = \sum_k B_k C_k^k \quad (A 14)$$

où nous avons introduit les opérateurs B_k définis par :

$$B_k = \sum_q X_k(q) (a_q^- - a_{-q}^+) \quad (A 15)$$

Dans ces expressions les $X_k(q)$ sont des termes qui sont déterminés de manière à annuler le terme $H_1!$ dans l'hamiltonien transformé \bar{H} . Ces termes obéissent de plus aux relations :

$$X_k^*(q) = X_k(-q) \quad (A 16)$$

On peut vérifier que les opérateurs B_k obéissent aux relations suivantes :

$$B_k^+ = -B_k \quad (A 17)$$

$$[B_k, B_{k'}]_- = 0$$

Dans ce qui suit nous admettons que les interactions quantiques entre les dipôles sont négligeables. Dans ce cas nous pouvons écrire :

$$C_{k_1}^{k_1} C_{k_2}^{k_2} = C_{k_1}^{k_2} \delta_{k_1 k_2'} \quad (A 18)$$

et, en utilisant les relations précédentes, on peut montrer que :

$$\begin{aligned}
 \bar{H} = & \sum_k \epsilon_k C_k^k + \sum_q \omega_q a_q^+ a_q + \sum_{kq} \omega_q X_k(q) (a_q + a_{-q}^+) C_k^k \\
 & + \sum_{kq} \omega_q X_k(q) X_k(-q) C_k^k + \sum_{kq} F_k(q) (a_q + a_{-q}^+) C_k^k \\
 & + 2 \sum_{kq} F_k(q) X_k(-q) C_k^k + \frac{1}{2} \sum_{kk'q} F_{kk'}(q) \left((a_q + a_{-q}^+) U_{k'}^{-1} U_k \right. \\
 & \left. + U_{k'}^{-1} U_k (a_q + a_{-q}^+) + 2 \left[X_{k'}(-q) + X_k(-q) \right] U_{k'}^{-1} U_k \right) C_{k'}^k
 \end{aligned}$$

où nous avons introduit les opérateurs U_k et U_k^{-1} définis par :

$$U_k = \exp(-B_k) \tag{A 19}$$

$$U_k^{-1} = \exp(B_k)$$

Les $X_k(q)$ sont déterminés par la relation :

$$\sum_{kq} \omega_q X_k(q) (a_q + a_{-q}^+) C_k^k = - \sum_{kq} F_k(q) (a_q + a_{-q}^+) C_k^k$$

d'où

$$\omega_q X_k(q) = - F_k(q) \tag{A 20}$$

ce qui donne en reportant dans l'expression de \bar{H} et en utilisant les propriétés de commutation des opérateurs U_k , U_k^{-1} , a_q^+ et a_q :

$$\bar{H} = \sum_k \bar{\epsilon}_k C_k^k + \sum_q \omega_q a_q^+ a_q + \sum_{kk'} \bar{D}_{kk'} C_{k'}^k \tag{A 21}$$

où nous avons posé :

$$\begin{aligned}
 \bar{\epsilon}_k &= \epsilon_k - \sum_q \omega_q X_k(q) X_k(-q) \\
 \bar{D}_{kk'} &= \sum_q F_{kk'}(q) \left(a_q + a_{-q}^+ + 2 X_{k'}(-q) \right) U_{k'}^{-1} U_k
 \end{aligned} \tag{A 22}$$

A N N E X E IV

CALCUL DE LA MATRICE $\mathbf{M}(t)$ 1 - Relations générales

Les éléments de la matrice $\mathbf{M}(t)$ sont donnés par la relation (IV-96) du chapitre IV. Il est possible d'obtenir d'autres expressions de cette matrice en utilisant une méthode de dérivation fonctionnelle analogue à celle qui est couramment utilisée en physique statistique^(53,87,88,90).

Pour cela introduisons les fonctions généralisées :

$$G_{ij}(S, t) = \langle\langle S^{-1} C_i^i(t) S ; C_j^j \rangle\rangle \quad (\text{A } 23)$$

$$\langle\langle S^{-1} D_{kk'}(t) C_k^k(t) S ; C_j^j \rangle\rangle$$

dans lesquelles nous avons posé :

$$S = \exp \left[i \int_{-\infty}^{+\infty} dt \sum_{kk'} \bar{D}_{kk'}(t) C_k^k(t) J_k^k(t) \right] \quad (\text{A } 24)$$

et où les $J_k^k(t)$ sont des fonctions continues classiques du temps.

Les fonctions (A 23) tendent respectivement vers $G_{ij}(t)$ et $\langle\langle D_{kk'}(t) C_k^k(t) ; C_j^j \rangle\rangle$ lorsque les $J_k^k(t)$ tendent vers zéro.

En utilisant la dérivation fonctionnelle par rapport aux $J_k^k(t)$, nous pouvons écrire :

$$\langle\langle D_{im}(t) C_m^i(t) ; C_n^n(t_1) \rangle\rangle = \lim_{J_m^i \rightarrow 0} \left\{ i \frac{\delta G_{in}(S, t - t_1)}{\delta J_m^i(t)} \right\} \quad (\text{A } 25)$$

$$\langle\langle D_{mi}(t) C_i^m(t) ; C_n^n(t_1) \rangle\rangle = \lim_{J_i^m \rightarrow 0} \left\{ i \frac{\delta G_{in}(S, t - t_1)}{\delta J_i^m(t)} \right\}$$

ce qui donne :

$$M_{ik}(t-t') = i \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \sum_{mn} \left[\frac{\delta}{\delta J_m^i(t)} + \frac{\delta}{\delta J_i^m(t)} \right] \left[G_{in}(t-t_1) \right] G_{nk}^{-1}(t_1-t') \quad (A 26)$$

où le passage à la limite est sous-entendu pour alléger l'écriture

Introduisons l'opérateur :

$$\frac{\delta}{\delta J_i^j(t)} = \sum_m \left[\frac{\delta}{\delta J_m^i(t)} + \frac{\delta}{\delta J_i^m(t)} \right] \quad (A 27)$$

nous pouvons écrire plus simplement :

$$M_{ik}(t-t') = i \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \sum_n \frac{\delta}{\delta J_i^n(t)} \left[G_{in}(t-t_1) \right] G_{nk}^{-1}(t_1-t') \quad (A 26')$$

ou encore en utilisant la relation (IV-94) :

$$M_{ik}(t-t') = -i \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \sum_n G_{in}(t-t_1) \frac{\delta}{\delta J_i^n(t)} \left[G_{nk}^{-1}(t_1-t') \right] \quad (A 28)$$

En reportant dans cette dernière expression l'équation (100'), nous obtenons finalement :

$$M_{ik}(t-t') = -i \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \sum_n G_{in}(t-t_1) \frac{\delta}{\delta J_i^n(t)} \left[G_{nk}^{0-1}(t_1-t') \right] \quad (A 29)$$

$$+ i \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \sum_{nl} G_{in}(t-t_1) \phi_{nl}^{-1}(0) \frac{\delta}{\delta J_i^n(t)} \left[M_{lk}(t_1-t') \right]$$

Cette équation est générale et donne les composantes $M_{ik}(t)$ de la matrice $\mathbf{M}(t)$ en fonction des $G_{ij}(t)$. De ce fait, elle ne peut être résolue exactement. Cependant, elle se prête bien à une résolution par itération et permet ainsi d'obtenir, en principe, une solution à tous les ordres d'approximation. Cette méthode de résolution par itération est équivalente à la méthode de découplage indiquée au paragraphe IV-2-4.

2 - Calcul de $M(t)$ au premier et au second ordre

L'équation (A 29) s'écrit au premier ordre :

$$M_{ik}(t-t') = M_{ik}^{(1)}(t-t') = -i \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \sum_n G_{in}^{\circ}(t-t_1) \frac{\delta}{\delta J_i(t)} \left[G_{nk}^{o-1}(t_1-t') \right] \quad (A 30)$$

où nous avons introduit les fonctions de Green $G_{in}^{\circ}(t)$ qui décrivent le système de dipôles en l'absence d'interaction avec le thermostat.

Ces fonctions peuvent être facilement calculées à partir des relations (IV-95) en faisant $M_{ik}(t) = 0$ quels que soient i et k .

Nous obtenons :

$$G_{in}^{\circ}(t-t') = i \theta(t-t') \phi_{in}(0)$$

de même le calcul des fonctions inverses $G_{nk}^{o-1}(t)$ donne :

$$G_{nk}^{o-1}(t_1-t') = -i \dot{\delta}(t'-t_1) \phi_{nk}^{-1}(0)$$

où $\dot{\delta}(t'-t_1)$ est la dérivée par rapport au temps de la distribution de Dirac $\delta(t'-t_1)$.

En utilisant ces relations nous obtenons :

$$M_{ik}^{(1)}(t-t') = j R_{ik} \delta(t-t') \quad (A 31)$$

où nous avons posé :

$$R_{ik} = - \sum_n \phi_{in} \frac{\delta \phi_{nk}^{-1}}{\delta J_i} = \sum_n \frac{\delta \phi_{in}}{\delta J_i} \phi_{nk}^{-1} \quad (A 32)$$

De même en second ordre (A 29) s'écrit :

$$\begin{aligned} M_{ik}(t-t') &= M_{ik}^{(1)}(t-t') + i \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \sum_{nl} G_{in}^{\circ}(t-t_1) \phi_{nl}^{-1}(0) \frac{\delta M_{lk}^{(1)}(t_1-t')}{\delta J_i(t)} \\ &= j R_{ik} \delta(t-t') - j \frac{\delta [R_{ik}]}{\delta J_i(t)} \theta(t-t') \end{aligned} \quad (A 33)$$

Nous remarquons que le premier terme de (A 33) donne l'expression de $M_{ik}(t)$ à l'approximation des processus de Markoff. Le second traduit les écarts à cette approximation et, par conséquent, les effets de mémoire.

Dans les phénomènes de relaxation se produisant en basse fréquence et liés aux sauts de dipôles d'un puits à l'autre, le terme markovien est très largement prépondérant. En particulier, lorsque les puits sont profonds, il est possible de négliger les termes qui décrivent les effets de mémoire.

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

- 1) CHAPOTON A., Thèse 3ème cycle Lille (1966)
- 2) CHAPOTON A., WACRENIER J.M., LEBRUN A., C.R. Acad. Sc. Paris 265, 989 (1967)
- 3) CHAPOTON A., WACRENIER J.M., Colloque Lannion (1967)
- 4) WACRENIER J.M., FONTAINE J., CHAPOTON A., Rev. Gen. Elec. 76, 719 (1967)
- 5) CHAPOTON A., VANDORPE B., WACRENIER J.M., C.R. Acad. Sc. Paris 266, 1317 (1968)
- 6) CHAPOTON A., VANDORPE B., WACRENIER J.M., C.R. Acad. Sc. Paris 268, 1729 (1969)
- 7) CHAPOTON A., RAVALITERA G., VANDORPE B., CHOQUET M., LEBRUN A.,
J. Chim. Phys. 69, 1191 (1972)
- 8) TABOURIER P., Thèse 3ème cycle Lille (1972)
- 9) CHAPOTON A., Thèse doctorat d'Etat Lille (1973)
- 10) CHOQUET M., Thèse 3ème cycle Lille (1973)
- 11) FONTAINE J., LEBRUN A., C.R. Acad. Sc. Paris 266, 1227 (1968)
- 12) FONTAINE J., Thèse doctorat d'Etat Lille (1971)
- 13) WACRENIER J.M., Mémoire Ing. C.N.A.M. Lille (1965)
- 14) RAVALITERA G., Thèse 3ème cycle Lille (à paraître)
- 15) WAGNER K.W., Archiv. Für Electrotechn, 2, 371 (1914)
- 16) TRUKHAM, Fiz. Tverd. vela. U.R.S.S. 4, n° 12, 3496 (1962)
- 17) SIXOU P., Thèse doctorat d'Etat Paris (1965)
- 18) WACRENIER J.M., Thèse 3ème cycle Lille (1968)
- 19) BECKENRIDGE R.G., J. Chem. Phys. 16, 959 (1948)
- 20) LIDIARD A.B., Tech. Report Contract N.R. 017-413 Univ. Illinois Urbanac (1953)
- 21) DANIEL V.V., Dielectric Relaxation. Academic Press London and New-York (1967)
- 22) MORRIS B., J. Phys. Chem. Solids 30, 73 (1969)
- MORRIS B., - - - 30, 89 (1969)
- MORRIS B., - - - 30, 103 (1969)
- 23) GLARUM S.H., J. Chem. Phys. 33, 1371 (1960)
- 24) COLE R.H., J. Chem. Phys. 42, 637 (1965)
- 25) KUBO R., J. Phys. Soc. Japon 12, 570 (1957)
- 26) KUBO R., Lectures in theoretical physics Vol. 1 Interscience New-York (1959)
- 27) KIRKWOOD J.G., J. Chem. Phys. 7, 911 (1939)
- 28) FATUZZO E., MASON P.R., Proc. Phys. Soc, 90, 741 (1967)
- 29) KLUG D.D., KRANBUEHL D.E., VAUGHAN W.E., J. Chem. Phys. 50, 3904 (1969)
- 30) RIVAIL J.L., J. Chim. Phys. 66, 981 (1969)

- 31) NEE T.W., ZWANZIG R. , J. Chem. Phys. 52, 6353 (1970)
- 32) DEBYE P., Polar molecules Dover pub. New-York (1943)
- 33) FROHLICH H., Theory of dielectrics, Clarendon Press, Oxford (1949)
- 34) BAUER E., Cahiers Phys. 20, 1 (1944)
- 35) HOFFMAN J.D., PLEIFFER H.G., J. Chem. Phys. 22, 132 (1954)
- 36) HOFFMAN J.D., J. Chem. Phys. 23, 1331 (1955)
- 37) BALCOU Y., Thèse Doctorat d'Etat Rennes, (1970)
- 38) WACHTMAN J.B., Phys. Rev. 131, 517 (1963)
- 39) ONSAGER L., RUNNELS L.K., J. Chem. Phys. 50, 1089 (1969)
- 40) SCHONLAND D.S., "La symétrie moléculaire" Gauthiers-Villars (1971)
- 41) WILLIAMS G., COOK M. , Trans. Faraday Soc. 67, 990 (1971)
- 42) BROT C., DARMON I., Mol. Phys. 21, 785 (1971)
- 43) HOWELL P.A., Acta Crystallogr. 13, 737 (1960)
- 44) REED T.B., BRECK D.W., J. Amer. Chem. Soc. 78, 5972 (1956)
- 45) BROT C., Chem. Phys. Lett. 3, 319 (1969)
- 46) VAN VLIET K.M., FASSET J.R., Fluctuations phenomena in solids, p. 267 - 453
Academic Press New-York and London (1965)
- 47) LAX M., Rev. Mod. Phys. 32, 25 (1960)
- 48) KITTEL , Eléments de Physique statistique, Dunod (1961)
- 49) COLE R.H., J. Chem. Phys. 23, 493 (1955)
- 50) BOURGEOIS C., Thèse 3ème cycle Lille (à paraître)
- 51) BOURGEOIS C., Rapport du D.E.A. Lille (1972)
- 52) ZUBAREV D.N., Soviet Phys. Uspekhi, 3, 320 (1960)
- 53) BONCH-BRUEVICH V.L., TYABLIKOV S.V., The Green function method in statistical
mechanics. North-Holland Amsterdam (1962)
- 54) TER HAAR D., Fluctuation relaxation and resonance in magnetic systems.
Oliver and Boyd. Edinburgh and London (1961)
- 55) ABRIKOSOV A.A., GORKOV L.P., DZYALOSHINSKI, Methods of quantum field theory
in statistical physics.
Prentice-Hall, inc. (1963)
- 56) KADANOFF L.P., BAYM G., Quantum statistical mechanics, Benjamin, inc.
New-York (1962)
- 57) PAULING L. , Phys. Rev. 36, 430 (1930)
- 58) DEVONSHIRE A.F., Proc. Rog. Soc. A 153, 601 (1936)
- 59) SAUER P., Zeits. für. Phys. 194, 360 (1966)
- 60) MAC RURY T.B., SAMS J.R., Molec. Phys. 19, 337 (1970)
- 61) DECOSTER D., Thèse 3ème cycle Lille (1973)
- 62) LANDAU L., LIFCHITZ E., Physique theorique Tome III, Mecanique quantique,
Editions Mir Moscou (1966)

- 63) MOSHINSKY M., J. Math. Phys. 4, 1128 (1963)
- 64) MOSHINSKY M., Group Theory and the many-body-problem
Gordon and Breach (1968)
- 65) FANO V., Rev. Mod. Phys. 29, 74 (1957)
- 66) FANO V., Phys. Rev. 131, 259 (1963)
- 67) FANO V., Lectures on the Many Body Problem, Vol 2 (1964)
Academic Press New-York and London
- 68) BEN-REUVEN A., Phys. Rev. 34 (1966)
- 69) BEN-REUVEN A., Phys. Rev. 145, 7 (1966)
- 70) HALEY S.B., ERDÖS P., Phys. Rev. B, 5, 1106 (1972)
- 71) BARANGER M., Phys. Rev. 111, 481 (1958), 111, 494 (1958)
112, 855 (1958)
- 72) HOPFIELD J.J., Phys. Rev. 112, 1555 (1958)
- 73) SEWELL G.L., Phys. Rev. 129, 597 (1963)
- 74) OSAKA Y., IMAI Y., J. Phys. Soc. Japan 24, 236 (1968)
- 75) SEGALL B., MAHAN G.D., Phys. Rev. 171, 935 (1968)
- 76) TAIT W.C., Phys. Rev. B, 5, 648 (1972)
- 77) KITTEL C., Theorie quantique du solide Dunod Paris (1967)
- 78) PINES D., Elementary excitations in solids
W.A. Benjamin, inc. New-York Amsterdam (1964)
- 79) MESSIAH A., Mecanique quantique Dunod Paris (1964)
- 80) LANDAU L., LIFCHITZ E., Physique Theorique Tome IV Theorie quantique
des champs Editions Mir Moscou (1972)
- 81) NOZIERES P., Le problème à N corps Dunod Paris (1963)
- 82) BOGOLIUBOV N.N., CHIRKOV D.V., Introduction à la théorie quantique des champs
Dunod Paris (1960)
- 83) VISCONTI A., Théorie quantique des champs Gauthier Villars Paris (1965)
- 84) KATZ A., Principles of statistical mechanics, W.H. Freeman and Cie (1967)
- 85) PRIGOGINE I., Non equilibrium statistical mechanics, Interscience (1966)
- 86) LANG I.G., FIRSOV Y.A., Soviet Phys. J E T P 16, 1301 (1963)
- 87) FISCHER S., RICE S.A., J. Chem. Phys. 52, 2089 (1970)
- 88) GROVER M.K., SILBERG R., J. Chem. Phys. 52, 2099 (1970)
- 89) GREER W.L., RICE S.A., Adv. Chem. Phys. vol XVII, Interscience (1970)
- 90) KWOK P.C., WOO J.W. F, Phys. Rev. A., 3, 437 (1971)
- 91) ZWANZIG R., J. Chem. Phys. 40, 2527 (1964)
- 92) SELF K., SHOEMAKER D.P., Acta Crystallogr. 22, 162 (1967)

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

..... 1

CHAPITRE I : ABSORPTION DIELECTRIQUE DANS LES ZEOLITHES SYNTHETIQUES

I - 1 - Absorption diélectrique dans les zéolithes. Analyse des résultats expérimentaux.

I - 1 - 1 Généralités 5

I - 1 - 2 Polarisation dans les zéolithes - Résultats expérimentaux 5

I - 1 - 3 Etude du domaine II dans les zéolithes
Décomposition du domaine 7

I - 2 - Etude des modèles classiques utilisés pour interpréter l'absorption diélectrique dans les solides - Application aux zéolithes.

I - 2 - 1 Généralités 11

I - 2 - 2 Etude de la relaxation diélectrique liée à l'orientation des dipôles. Théories de Glarum et Cole et de Nee et Zwanzig 11

I - 2 - 3 Modèles de Frohlich et de Hoffman 16

I - 2 - 4 Modèles de Wachtman et de Onsager 20

I - 2 - 5 Application à l'étude de la relaxation diélectrique dans les zéolithes 21

I - 2 - 6 Conclusion 25

CHAPITRE II : ETUDE D'UN MODELE STOCHASTIQUE
--

II - 1 - <u>Processus markoviens à N variables</u>	
II - 1 - 1	Généralités 27
II - 1 - 2	Equation fondamentale 28
II - 1 - 3	Equations phénoménologiques 30
II - 1 - 4	Fonction de corrélation 32
II - 1 - 5	Calcul des matrices R et B 33
II - 2 - <u>Application à l'étude de la relaxation diélectrique dans les solides</u>	
II - 2 - 1	Equations générales 35
II - 2 - 2	Forme matricielle de $\gamma(t)$ et $\langle \mu^2 \rangle$ 36
II - 2 - 3	Introduction de la forme diagonalisée de la matrice R 37
II - 2 - 4	Calcul explicite de $\gamma(t)$ et $\langle \mu^2 \rangle$ 39
II - 3 - <u>Etude de quelques cas particuliers</u>	
II - 3 - 1	Cas de dipôles sans interaction 41
II - 3 - 2	Cas où il existe des corrélations spatiales 43
II - 3 - 3	Etude des interactions entre les dipôles appartenant à un système 44
II - 3 - 4	Cas où il existe plusieurs catégories de dipôles 50
II - 3 - 5	Calcul des paramètres caractéristiques de la structure d'un diélectrique à partir des résultats expérimentaux 52
II - 3 - 6	Conclusion 54
II - 4 - <u>Application à l'étude de quelques modèles simples de diélectriques</u>	
II - 4 - 1	Modèle à deux positions d'équilibre équivalentes 55
II - 4 - 2	Modèle à quatre positions d'équilibre équivalentes 56
II - 4 - 3	Relaxation diélectrique dans Th O_2 contenant Ca O Modèle de Wachtman 58
II - 4 - 4	Relaxation diélectrique dans la glace. Modèle de Onsager-Runnels 61
II - 4 - 5	Conclusion 63

CHAPITRE III : APPLICATION A L'ETUDE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE
 DANS UNE ZEOLITHE 4 A.

III - 1 -	<u>Etude de la relaxation diélectrique due aux cations dans une zéolithe 4 A.</u>	
III - 1 - 1	Introduction	65
III - 1 - 2	Hypothèses fondamentales	65
III - 1 - 3	Forme générale de la matrice de relaxation	67
III - 1 - 4	Etude de la relaxation des dipôles de la catégorie 1	68
III - 1 - 5	Etude de la relaxation des dipôles de la catégorie 2	70
III - 1 - 6	Calcul des fonctions $\langle \mu^2 \rangle$ et $\gamma(t)$	75
III - 2 -	<u>Etude des interactions entre les cations d'une zéolithe 4 A</u>	
III - 2 - 1	Etude des interactions entre des cations appartenant à des cavités voisines	76
III - 2 - 2	Etude des interactions entre dipôles d'une même cavité	79
III - 2 - 3	Cas des interactions faibles	84
III - 2 - 4	Cas des interactions fortes	85
III - 3 -	<u>Permittivité complexe d'une zéolithe 4 A</u>	
III - 3 - 1	Calcul de la permittivité complexe d'une zéolithe 4 A	86
III - 3 - 2	Calcul des paramètres caractéristiques de la structure des zéolithes 4 A	87
III - 3 - 3	Conclusion	92

CHAPITRE IV : APPLICATION DU FORMALISME DES FONCTIONS DE GREEN A
L'ETUDE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES SOLIDES.

IV - 1 - Equations générales

IV - 1 - 1	Réponse d'un diélectrique à une perturbation extérieure sinusoïdale	94
IV - 1 - 2	Propriétés de la fonction de Green générale $G_{\mu 2}^{-}(t)$	98
IV - 1 - 3	Fonction de Green du diélectrique dans le cas des basses fréquences	98
IV - 1 - 4	Relations entre la permittivité complexe et la fonction de Green dipolaire	99

IV - 2 - Fonction de Green du diélectrique

IV - 2 - 1	Généralités	100
IV - 2 - 2	Opérateurs de transition - Relations de commutation	101
IV - 2 - 3	Hamiltonien du système	104
IV - 2 - 4	Fonction de Green dipolaire et équations d'évolution	107
IV - 2 - 5	Etude de la fonction de Green dipolaire dans le cas de puits profonds aux temps longs et aux temps courts	109

IV - 3 - Fonction de Green dipolaire aux temps longs

IV - 3 - 1	Hamiltonien du système	112
IV - 3 - 2	Fonction de Green matricielle $\mathbf{G}(t)$ et équations d'évolution ..	114
IV - 3 - 3	Résolution des équations d'évolution	116
IV - 3 - 4	Propriétés des matrices $\mathbf{G}(\omega)$ et $\mathbf{M}(\omega)$	117
IV - 3 - 5	Calcul de la matrice $\mathbf{M}(t)$	118
IV - 3 - 6	Interaction entre les dipôles	120
IV - 3 - 7	Conclusion	122

CONCLUSION	124
<u>Annexe I</u> Les zéolithes synthétiques	126
<u>Annexe II</u> Remarques sur les opérateurs de transition	130
<u>Annexe III</u> Calcul de l'hamiltonien dans le cas des temps longs	132
<u>Annexe IV</u> Calcul de la matrice $M(t)$	135
<u>Bibliographie</u>	139
<u>Table des Matières</u>	142

