

M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LANSRAUX Guy	Physique
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LINDER Robert	Botanique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minérale
M. SCHILTZ René	Physique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M. DEPRez Gilbert	I.U.T. Lille
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MIGEON	EUDIL
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. RACZY	Physique
M. ROUSSEAU J. P.	Physiologie Animale
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUI Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSQ Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean-Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. CROSNIER Yves	E.U.D.I.L.
M. COUTURIER Daniel	Chimie
Mle DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DHAINAUT André	Biologie
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M. FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. Lille
M. FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNAL Gérard	Sciences Appliquées
Mle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
Mle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	Electronique (Lille)

M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHET Pierre	I.U.T. Lille
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques.

"A MES PARENTS",

"A MA FEMME",

"A MES ENFANTS".

Le présent travail a été effectué dans l'équipe de Spectroscopie Hertzienne et Infrarouge Lointain des phases liquide et plastique de Monsieur le Professeur ABBAR du Centre de Recherches sur les Propriétés Hyperfréquences des Milieux Condensés de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dirigé par Monsieur le Professeur CONSTANT.

Monsieur le Professeur ABBAR m'a proposé le sujet de cette thèse et en a dirigé la réalisation. Je le remercie infiniment de l'intérêt et des conseils qu'il a bien voulu me prodiguer tout au long de l'accomplissement de ce travail. Qu'il trouve ici, l'assurance de ma très vive et respectueuse reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur CONSTANT d'avoir bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et d'avoir suivi avec intérêt ce travail. Il me fait l'honneur de participer à ce jury. Je tiens à lui exprimer ma déférente gratitude.

J'adresse mes remerciements respectueux à Monsieur le Professeur BECART pour l'honneur qu'il me fait en président cette thèse ainsi qu'à Monsieur le Professeur THERY qui a bien voulu participer au jury.

J'exprime mes remerciements les plus chaleureux à mes amis, Bernard POURPRIX pour l'attention particulière qu'il a portée à ce travail et pour toutes les critiques et suggestions dont il m'a fait part et Didier DECOSTER dont l'aide et le soutien m'ont été précieux.

Mes remerciements amicaux vont à mes collègues du laboratoire. A l'ensemble du personnel technique et administratif, en particulier à Messieurs JENNEQUIN, MICHON et ANDRIES dont j'ai pu apprécier l'efficace aide technique, à Madame BOMMEL et Madame BLONDEL pour la gentillesse avec laquelle elles ont si bien dactylographié ce mémoire, à l'équipe des imprimeurs Messieurs PLUQUET, DEHORTER et LEMAIRE, à Monsieur ARMANT, j'adresse mes plus vifs remerciements.

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

--ooooooooooooo-----

De nombreux travaux expérimentaux et théoriques [9, 21, 24, 38, 75, 76, 80, ...], ont été effectués sur la dynamique moléculaire en phase plastique. Ils ont montré que dans les cristaux plastiques moléculaires, les molécules gardent des mouvements orientationnels de grande amplitude entre différentes positions d'équilibre. La phase plastique constitue ainsi une phase intermédiaire entre la phase cristalline totalement ordonnée et la phase liquide totalement désordonnée.

Pour cette raison, on peut espérer que, dans la recherche d'une meilleure connaissance de la dynamique moléculaire en milieu condensé désordonné, la phase plastique constitue une première étape intéressante moins ardue que la phase liquide.

Dans ce but, les techniques de l'absorption dipolaire électrique peuvent fournir des renseignements précieux, surtout, si les mesures sont faites dans toute l'étendue de son domaine spectral ; c'est-à-dire, des basses fréquences de l'hertzien à l'infrarouge lointain.

Malheureusement, dans le cas de la phase plastique les mesures en basses fréquences posent encore beaucoup de problèmes, comme en témoignent les résultats souvent discordants obtenus par différents auteurs. Cela tient à la difficulté d'obtenir un matériau polycristallin homogène et sans lacunes dans tout le volume de la cellule de mesure.

Précisément, le but du présent travail est la mise au point d'une technique de mesure de la permittivité complexe de la phase plastique dans le domaine des faibles fréquences.

Pour mener à bien ce travail, nous nous sommes inspirés des techniques de mesure de l'absorption dipolaire utilisées au laboratoire depuis plusieurs années pour la phase liquide (1,2,5,7,8) et la phase gazeuse(6).

L'obtention d'un matériau polycristallin homogène et sans lacunes et la recherche d'une méthode de mesure de sa permittivité constituent la partie la plus importante de ce travail. L'interprétation et l'exploitation des résultats expérimentaux sont l'objet de l'autre partie. L'ensemble est ici exposé en trois chapitres.

Dans le chapitre I, nous montrons, après une brève description des techniques classiques couramment utilisées en phase liquide, comment nous avons été amenés à mettre au point, pour mesurer la permittivité complexe en phase plastique, une technique utilisant "l'analyseur de réseaux Hp 8410 A" et nécessitant la mise au point d'une cellule adaptée à cette mesure.

Dans le chapitre II, nous présentons l'ensemble de nos résultats expérimentaux relatifs à trois corps polaires de la série $(\text{CH}_3)_n \text{CX}_{4-n}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, et $n = 0, \dots, 4$), étudiés en phases liquide et plastique : le 1.1.1-trichloroéthane ($n = 1$), le chlorure et le bromure de tertio-butyle ($n = 3$).

Nous jugeons d'abord les performances de la technique de mesure mise au point sur l'analyseur de réseaux, en comparant ses résultats obtenus en phase liquide à ceux des techniques classiques. Nous décrivons ensuite le mode opératoire en phase plastique et discutons de la validité des résultats obtenus dans cette phase. Nous comparons enfin nos résultats à ceux d'autres auteurs.

Dans le chapitre III, nous nous proposons de donner quelques informations sur la dynamique et les interactions moléculaires dans les phases liquide et plastique. Nous nous intéressons d'abord aux corrélations entre les orientations moyennes d'une molécule avec ses voisines puis, en utilisant des théories développées sur des modèles à puits de potentiel, à la dynamique moléculaire aux temps longs.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

§ I.1. RAPPEL DES TECHNIQUES CLASSIQUES DE MESURE DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE ϵ^* D'UN MATERIAU DIELECTRIQUE EN PHASE LIQUIDE

I.1.1. Grandeurs mesurées[4]

L'équation de propagation d'une onde transverse dans un guide rempli d'un diélectrique admet comme solution :

$$E = E_0 e^{-\gamma'_g z} e^{j\omega t} \quad (101)$$

Oz est la direction de propagation. E est le champ électrique, de pulsation ω et d'amplitude complexe $E_0 e^{-\gamma'_g z}$. La constante de propagation γ'_g peut s'exprimer sous la forme :

$$\gamma'_g = \alpha'_g + j \beta'_g \quad (102)$$

où α'_g est le facteur d'atténuation et β'_g le facteur de phase du guide rempli du matériau.

Pour un matériau non magnétique, γ'_g s'exprime simplement en fonction de la permittivité diélectrique complexe ϵ^* :

$$\gamma'_g = j \frac{\omega}{c} (\epsilon^* - d)^{1/2} \quad (103)$$

où c est la célérité de la lumière et d un facteur dépendant de la géométrie du guide (d = 0 pour une onde TEM).

Introduisons les longueurs d'onde λ_g dans le guide vide et λ'_g dans le guide plein, respectivement égales à $\frac{2\pi}{\beta_g}$ et $\frac{2\pi}{\beta'_g}$ et posons :

$$A = \frac{\alpha' \lambda}{2\pi g} \quad (104)$$

et
$$B = \frac{\lambda}{\lambda' g} \quad (105)$$

et l'on sait que :

$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda_g (1-d)^{1/2}} \quad (106)$$

En portant (104), (105) et (106) dans (103) et en posant :

$$\epsilon^{\#} = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (107)$$

on obtient :

$$\epsilon' = (B^2 - A^2) (1-d) + d \quad (108)$$

$$\epsilon'' = 2AB (1-d) \quad (109)$$

Le coefficient d'absorption en puissance, α , est relié aux grandeurs précédentes par la relation :

$$\alpha = \frac{\omega \epsilon''}{nc} \quad (110)$$

où l'indice de réfraction, n , a pour expression :

$$n = \left[\frac{\epsilon' + (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)^{1/2}}{2} \right]^{1/2} \quad (111)$$

Les grandeurs à déterminer sont ϵ' , ϵ'' et α . Les grandeurs mesurables sont λ_g , λ'_g , et α'_g et dans certains cas, α .

I.1.2. Généralités sur les conditions de mesure

Les conditions expérimentales communes à toutes les mesures sont les suivantes.

Le matériau est placé dans une cellule adaptée à chaque type de mesure et dont la section dépend de la gamme de fréquence utilisée. Dans la majorité des cas, les cellules sont placées verticalement pour éviter les problèmes de fuite du matériau et de formation de cavités d'air.

La régulation thermique de la cellule est obtenue soit par une régulation à eau (de + 25°C à + 60°C) soit par une régulation au méthanol (de + 20°C à - 25°C). La cellule est entourée d'un tube de cuivre en serpentin où circule soit l'eau, soit le méthanol.

La température du matériau est mesurée par thermocouple cuivre-constantan préalablement étalonné. L'erreur sur la mesure de la température est inférieure à 0,5°C.

Afin d'éviter la formation de givre au niveau des fenêtres des cellules, celles-ci sont précédées d'un tronçon de guide sous vide.

I.1.3. Mesure de la permittivité statique $\epsilon(o)$

On mesure la capacité d'un condensateur plan ou cylindrique, d'abord vide, puis rempli du matériau diélectrique. La différence de capacité ΔC entre les deux mesures est égale à :

$$\Delta C = \left[\epsilon(o) - 1 \right] C_a \quad (112)$$

où C_a est la capacité active de la cellule.

L'appareillage utilisé, mis au point par LIEBART [11] , comprend essentiellement un oscillateur dont la fréquence de 1 MHz est stabilisée par un signal de 200 KHz (émetteur de Droitwich).

Les valeurs des permittivités statiques mesurées dans le présent travail s'étendant de 6 à 17, la cellule [15] doit nécessairement avoir une capacité active faible, ce qui limite la sensibilité et surtout la précision. En étalonnant la capacité active en fonction de la température avec un corps de permittivité bien connue, le tétrachlorure de carbone par exemple , on améliore la précision ; elle est alors meilleure que 3%.

I.1.4. Détermination de ϵ' et ϵ'' par la méthode de

mesure du taux d'ondes stationnaires (T O S)

La cellule de mesure utilisée [5] est à longueur variable ; elle est placée à l'extrémité de la ligne de mesure du T O S.

En faisant varier la longueur l de la cellule, on mesure les distances $\lambda_g/2$ et $\lambda'_g/2$ séparant les minimums du signal détecté quand la cellule est vide puis pleine ; on obtient ensuite B à l'aide de la relation (105).

En déplaçant le piston de court-circuit au voisinage d'un minimum, on détermine le taux d'ondes stationnaires, S , par la méthode du "double du minimum" (figure I.1).

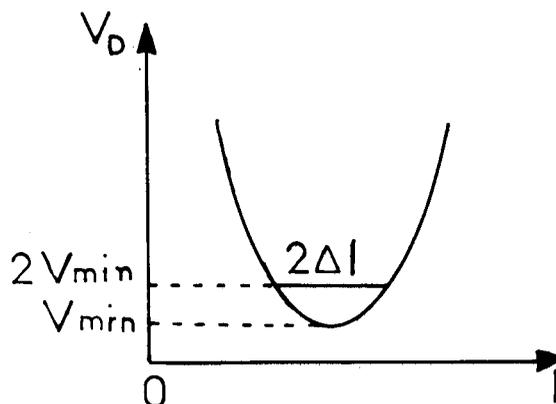


Fig I 1

Quand les pertes diélectriques du matériau sont faibles, on montre que [12] :

$$S \approx \frac{\lambda' g}{2\pi\Delta l} \quad (113)$$

On obtient alors A à partir de la relation suivante :

$$1/S = B \operatorname{th} (2p + 1) \frac{\pi A}{2 B} \quad (114)$$

où p est l'ordre du minimum au voisinage duquel a été effectuée la mesure.

L'appareillage est classique ; il nécessite une source à fréquence stable et un mesureur de T O S.

Pour un matériau à pertes faibles ($\alpha < 1 \text{ Np/cm}$) il est possible de relever plusieurs minima successifs. Il en résulte une détermination de B précise. La détermination de A est perturbée par la sonde de mesure.

On obtient pour la mesure de ϵ' , qui ne dépend que de B, une bonne précision de l'ordre de 1%. La précision sur la mesure de ϵ'' , qui dépend de A et de B, est de l'ordre de 1,5% ; encore faut-il prendre la précaution de régler rigoureusement la position de la sonde à $\lambda'_g/4$, du plan d'entrée de la cellule, avant d'effectuer la mesure du T O S.

Nous avons utilisé cette méthode de mesure en bande X dans le cas de diélectriques à faibles pertes ($\alpha < 1 \text{ Np/cm}$). Elle peut être étendue jusqu'à la bande Q.

I.1.5. Détermination de ϵ' et ϵ'' par les méthodes ----- réflectométriques -----

Les mesures s'effectuent soit à fréquence fixe et longueur de cellule variable, soit à fréquence variable et longueur de cellule fixe

I.1.5 a) Mesure à fréquence fixe

On relève le coefficient de réflexion ρ sur le plan d'entrée d'une cellule court-circuitée en fonction de sa longueur l variable. On observe une succession de minimums de ρ en fonction de l . La distance entre deux minimums successifs est $\lambda_g/2$ (cellule vide) ou $\lambda'_g/2$ (cellule pleine). On en déduit B par la relation (105)

A s'obtient à partir de la courbe enveloppe des minimums et des maximums de ρ (figure I.2).

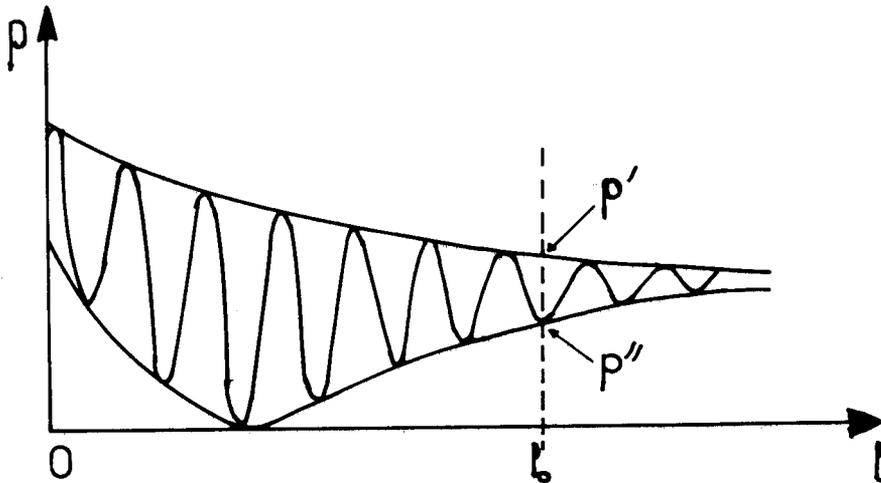


Fig I 2 Courbe Enveloppe de $\rho(l)$

Posons :

$$u = \frac{2\pi l_0 A}{\lambda_g} = \alpha'_g l_0 \quad (115)$$

$$\text{et } D = \frac{\rho'}{\rho''} \quad (116)$$

On sait que [4]:

$$\rho' = \frac{\text{th } u - 1/B}{\text{th } u + 1/B} \quad (117)$$

$$\rho'' = \frac{B - \text{th } u}{B + \text{th } u} \quad (118)$$

La relation (116) équivaut donc à :

$$\frac{1 - \text{th}^2 u}{1 + \text{th}^2 u} = \frac{D - 1}{D + 1} \frac{B^2 - 1}{B} \quad (116')$$

Un calcul numérique fournit la valeur de u solution de (116') ; on obtient ensuite A à partir de (115).

La précision sur la détermination de ϵ' et ϵ'' dépend de l'importance du coefficient d'absorption, c'est-à-dire de la fréquence de mesure et de la température de mesure :

- pour des absorptions inférieures à 6 Np/cm environ, le nombre de minimums de ρ est important ; par suite la précision est de l'ordre de 1,5% sur ϵ' et de 2% sur ϵ'' . C'est le cas des mesures en bande X.

- pour des absorptions supérieures à 6 Np/cm environ, on n'observe plus que 2 à 3 minimums ; la mesure est alors délicate et il est nécessaire de l'effectuer plusieurs fois pour atteindre une erreur moyenne de l'ordre de 1,5% à 3,5% pour ϵ' et de 2% à 4% pour ϵ'' . Ce cas correspond aux mesures en bandes K et Q.

Cette méthode de mesure peut être étendue jusqu'à la bande E si les absorptions ne sont pas trop fortes.

I.1.5. b) Mesure à fréquence variable [13]

On mesure le coefficient de réflexion ρ sur le plan d'entrée d'une cellule court-circuitée de longueur fixe. Le principe de cette mesure est exposé au paragraphe (I.2.2. b).

Cette méthode présente pour nous un intérêt particulier puisqu'elle peut en principe s'appliquer aux matériaux en phase plastique.

Cependant, elle ne convient pas dans le cas de pertes élevées pour les raisons citées plus haut. Nous l'avons utilisée pour des solutions en solvants non polaires ; mais nous avons dû y renoncer pour les corps purs en bande K.

I.1.6. Détermination de ϵ' et ϵ'' par une
méthode interférométrique [2,14,...]

Cette méthode est utilisée en bande E. L'onde se propage dans des guides surdimensionnés ($d \approx 0$). La cellule de mesure est cylindrique, sa longueur est variable.

Connaissant la fréquence de la source, mesurée à l'ondemètre, on tire λ ; λ' est mesuré sur l'interférogramme. On déduit ensuite B à l'aide de la relation (105).

La variation d'amplitude des maxima et minima successifs sur l'interférogramme permet d'obtenir la valeur du facteur d'atténuation, soit :

$$\alpha'_g = \frac{2\pi A}{\lambda} \neq \frac{2\pi A}{\lambda} \quad (104')$$

d'où l'on déduit A.

La précision sur la détermination de ϵ' et ϵ'' dépend des pertes du matériau ; l'erreur obtenue est de 3% pour ϵ' et 4% pour ϵ'' lorsque les pertes sont de l'ordre de 20 Np/cm.

Cette méthode peut être étendue à la bande N [16]

I.1.7. Conclusions

Nous venons de rappeler les techniques de mesure permettant d'obtenir la permittivité ϵ^* d'un matériau en phase liquide.

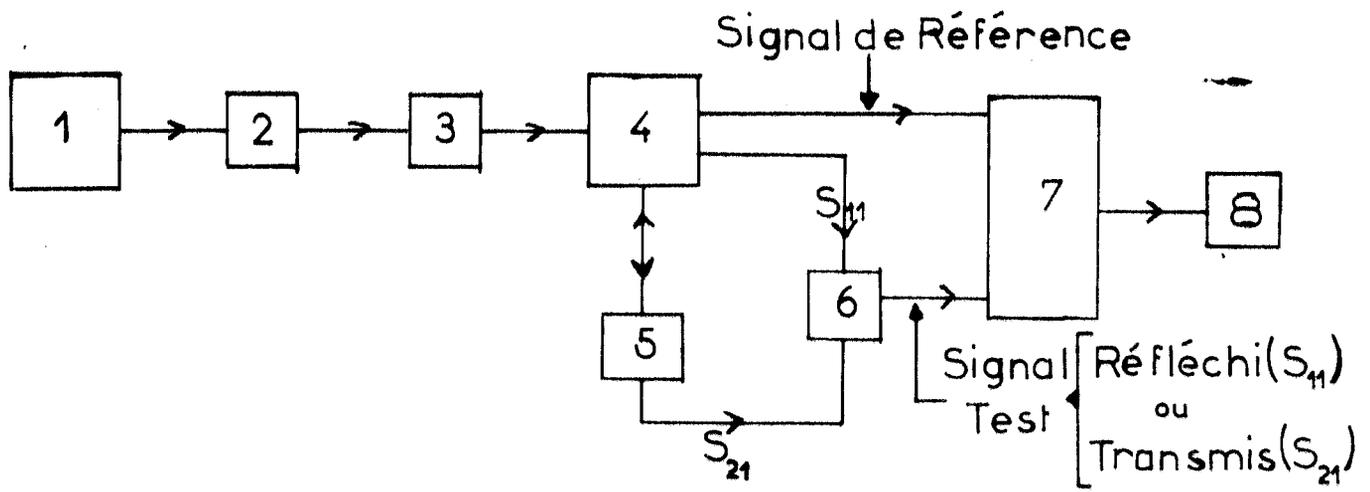
La précision obtenue sur ϵ' et ϵ'' dépend dans une large mesure de l'absorption du matériau. Lorsque l'absorption est importante, notamment aux fréquences supérieures à 20 GHz, il faut répéter plusieurs fois la mesure afin d'améliorer l'erreur moyenne sur ϵ' et ϵ'' .

Il faut noter que seule la méthode de mesure à longueur de cellule constante et fréquence variable peut être adaptée à la phase plastique. Malheureusement nous n'avons pas pu l'exploiter dans tous les domaines de fréquences où nous disposions d'un wobulateur ; à partir de 10 GHz l'absorption est trop forte pour espérer une détermination de ϵ^* avec une bonne précision ; nous l'avons essentiellement exploitée aux fréquences inférieures à 10 GHz, domaine dans lequel on disposait d'un appareil acquis récemment par le laboratoire, "l'analyseur de réseaux HP 8410 A".

Notre travail s'est alors effectué en deux temps :

- dans un premier temps, il a fallu mettre au point la méthode de mesure de la permittivité sur l'analyseur de réseaux. Cette première étude est faite sur des matériaux liquides dans le seul but de comparer ultérieurement (cf. paragraphe II.2.3.) les performances atteintes avec celles des techniques décrites précédemment

- dans un deuxième temps, il s'agissait d'appliquer cette méthode à la phase plastique.



- | | |
|---------------|---|
| ① Modulateur | ⑥ Commutateur |
| ② Atténuateur | ⑦ Analyseur de Réseaux |
| ③ Ondemètre | { Voltmètre
ou
Table Traçante
ou
Oscilloscope |
| ④ Coupleur | |
| ⑤ Cellule | |

Fig I 3 Schéma Synoptique du Banc de Mesure de ϵ^*

§ I.2. UTILISATION D'UN ANALYSEUR DE RESEAUX POUR LA MESURE DE LA PERMITTIVITE D'UN MATERIAU. DESCRIPTION DE LA METHODE DE MESURE. DESCRIPTION DE LA CELLULE MISE AU POINT POUR LA MESURE EN PHASE PLASTIQUE.

I.2.1. Description de l'appareillage

L'appareil de mesure utilisé est "l'analyseur de réseaux HP 8410 A". Le schéma synoptique du banc de mesure est représenté sur la figure(I.3.)

Cet appareil permet l'obtention directe, en module et en phase, du coefficient de réflexion (S_{11} , de la figure I.3) ou de transmission (S_{21} , de la figure I.3) d'un réseau constitué par la cellule de mesure (⑤ de la figure I.3). Il couvre la gamme des fréquences 100 MHz-12,4 GHz.

Signalons tout de suite que la détermination de la phase nécessite en général des précautions particulières de manipulation. Nous verrons plus loin que la méthode que nous avons utilisée permet de s'en passer.

Pour plus de détails sur cet analyseur de réseaux, on peut consulter la description qui en a été faite dans [17].

I.2.2. Description de la méthode de mesure de ϵ^*

Après quelques essais préliminaires (Annexe 1) nous avons retenu la méthode suivante. On mesure le module du coefficient de réflexion, ρ , sur le plan d'entrée d'une cellule coaxiale court-circuitée, de longueur, l , fixe, en fonction de la fréquence, f , variable (figures I 4a, I 4b). On montre que ρ est minimum pour les longueurs d'ondes λ' telles que :

$$l = (2 p + 1) \frac{\lambda'}{4} \quad (119)$$

où p est un nombre entier.

Connaissant la fréquence f_p correspondant au minimum de ρ d'ordre p , on en déduit B par la relation (105) :

$$B = \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{2p + 1}{4 l} \cdot \frac{c}{f_p} \quad (120)$$

à condition de connaître p qui a priori est indéterminé.

En fait, compte tenu de la quasi périodicité des fréquences f_p (figures I 4a, I 4b) cette indétermination sur p est facilement levée si on dispose de deux minimums successifs de ρ .

On peut aussi préciser le rang p de la façon suivante ; en combinant les relations (119) et (120), on obtient, pour le minimum d'ordre p :

$$1 = (2 p + 1) \frac{c}{4 B_p f_p} \quad (121)$$

et, pour le minimum d'ordre $p + 1$:

$$1 = (2 p + 3) \frac{c}{4 B_{p+1} f_{p+1}} \quad (121')$$

Dans (121) et (121') on peut prendre $B_p \neq B_{p+1}$ aux fréquences utilisées dans le présent travail. D'où :

$$p \neq \frac{3f_p - f_{p+1}}{2 (f_{p+1} - f_p)} \quad (122)$$

Pour déterminer A remarquons que pour ρ minimum, l'admittance d'entrée de la cellule est réelle et vaut :

$$y'_e = g \neq B \operatorname{th} (2p + 1) \frac{\Pi}{2} \frac{A}{B} \quad (123)$$

De plus, il existe alors une relation simple entre l'admittance d'entrée, g , et le taux d'ondes stationnaires, S .

En effet, quand, sur l'abaque de Smyth, le point représentatif de l'admittance d'entrée, g , est à droite de celui de la charge adaptée, sa phase est celle d'un court-circuit et on a :

$$g = S \quad (124)$$

Dans le cas contraire la phase de g est celle d'un circuit ouvert et on a :

$$g = 1/S \quad (124')$$

Il existe donc, entre A et S , l'une des deux relations :

$$\left[\begin{array}{l} S/B \\ \text{ou} \\ 1/SB \end{array} \right] = \text{th} (2p + 1) \frac{\pi}{2} \frac{A}{B} \quad (124'')$$

où S est lié au module du coefficient de réflexion par la relation :

$$S = \frac{1 + \rho}{1 - \rho} \quad (125)$$

En réalité, on détermine $\Delta\rho$ (figures I 4a, I 4b) différence entre les modules des coefficients de réflexion présentés par la cellule vide, puis pleine. A partir de $\Delta\rho$, on obtient le T O S (125).

Pour lever l'indétermination (124'') de la phase, il suffit de suivre au moment de la mesure, l'évolution d'un minimum de ρ en fonction de la température (figures I 5 et I 6). Nous verrons par la suite que A augmente, comme α , quand la température diminue, alors que B varie très peu ; ainsi en se reportant à (124''), quand la température diminue, soit S augmente ce qui correspond à $\Delta\rho$ décroissant (cf. 125), la phase de g est celle d'un court-circuit, (figure I 5), soit S diminue ce qui correspond à $\Delta\rho$ croissant (cf 125), la phase de g est celle d'un circuit ouvert, (figure I 6).

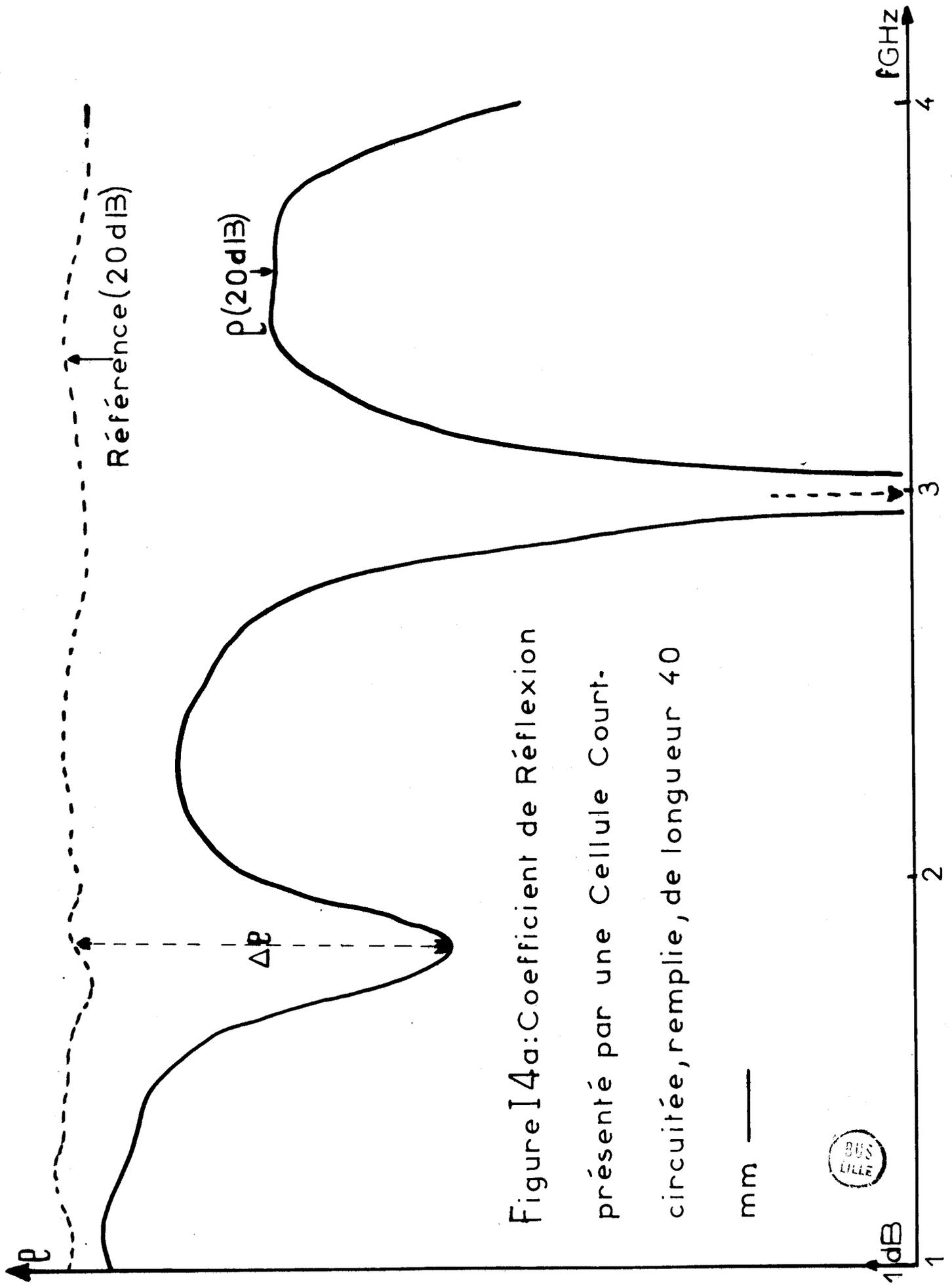


Figure I4a: Coefficient de Réflexion
 présenté par une Cellule Court-
 circuitée, remplie, de longueur 40

mm —



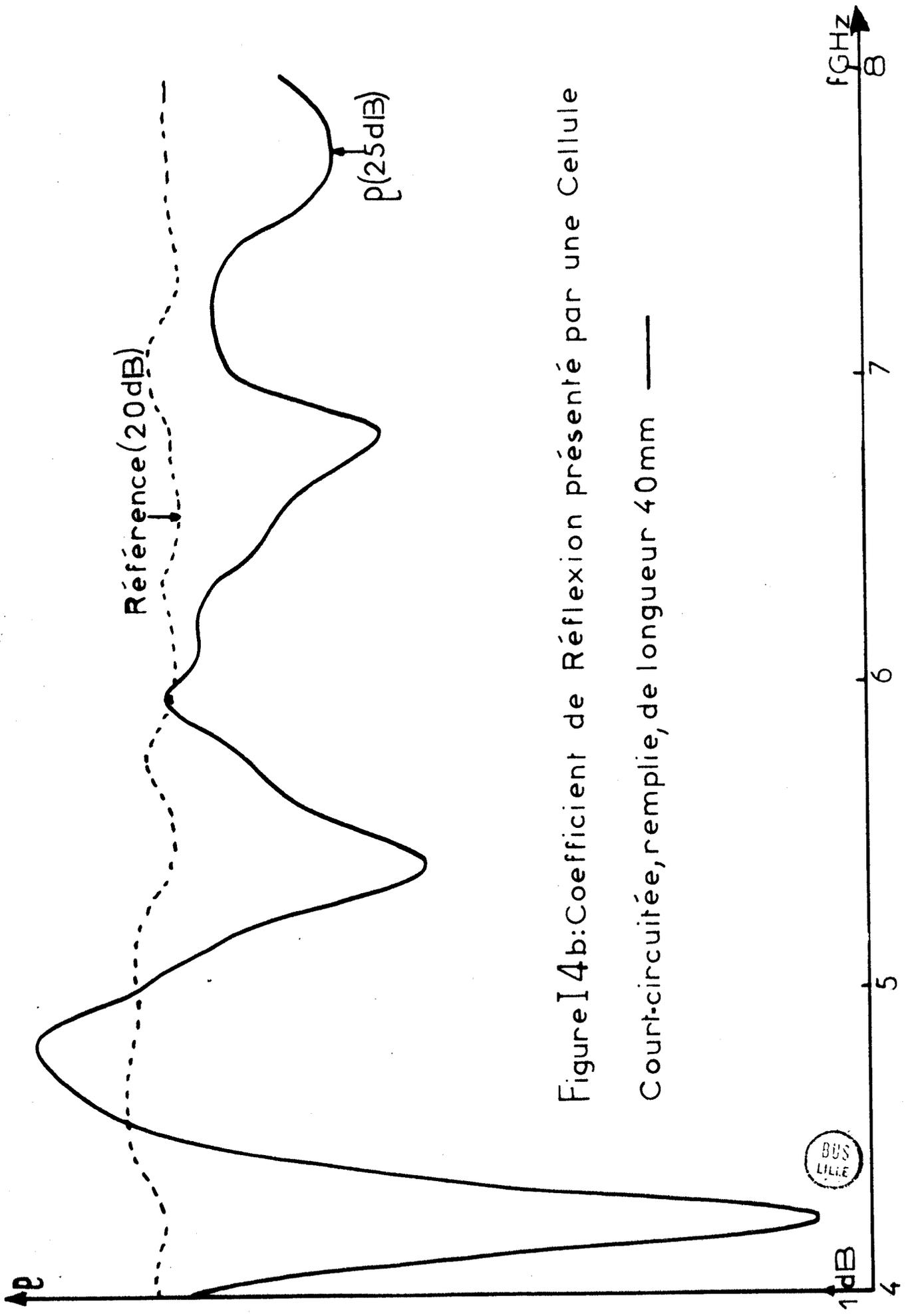
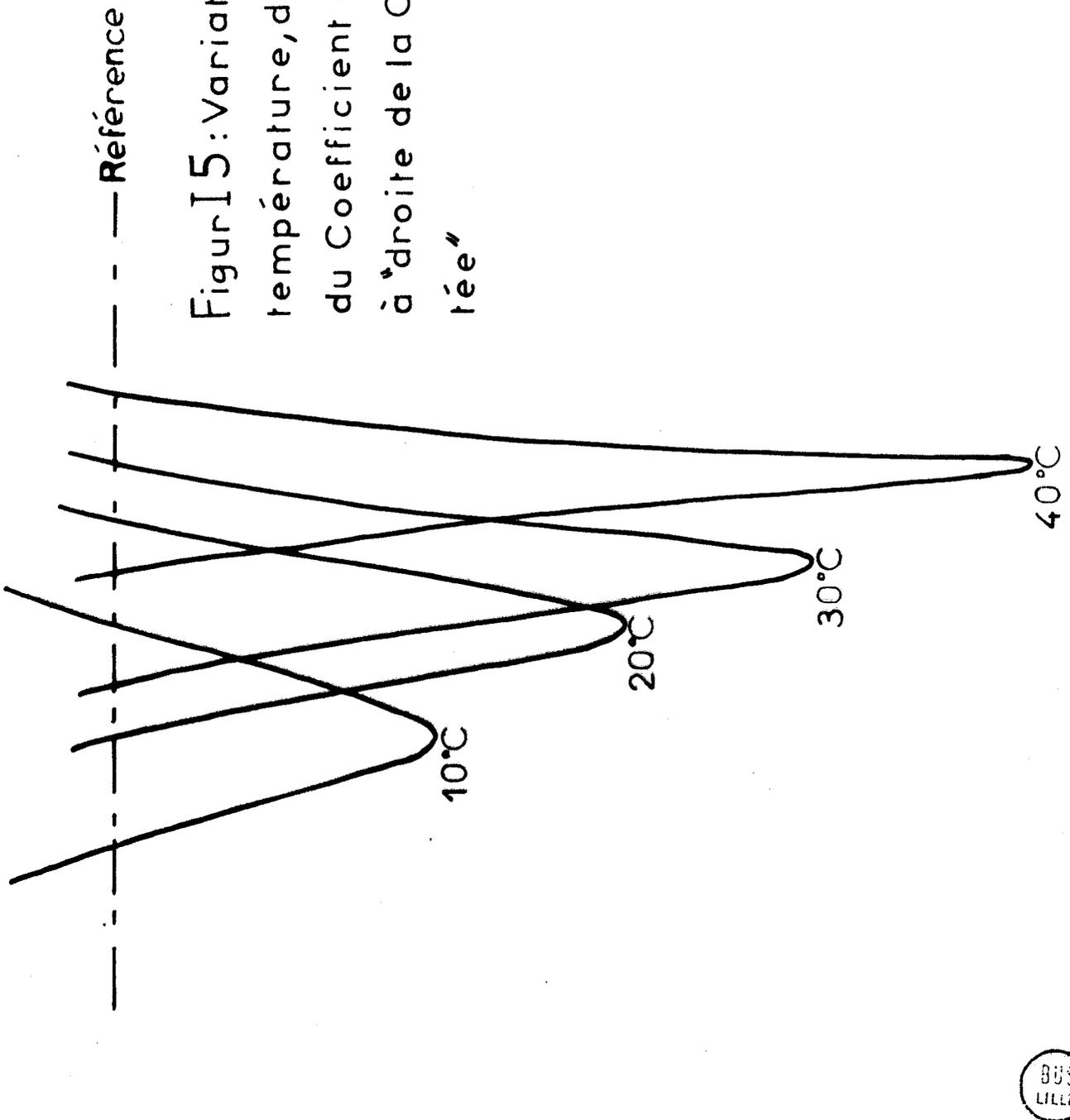


Figure I 4b: Coefficient de Réflexion présenté par une Cellule
 Court-circuitée, remplie, de longueur 40mm —

ρ
unité
arbitraire

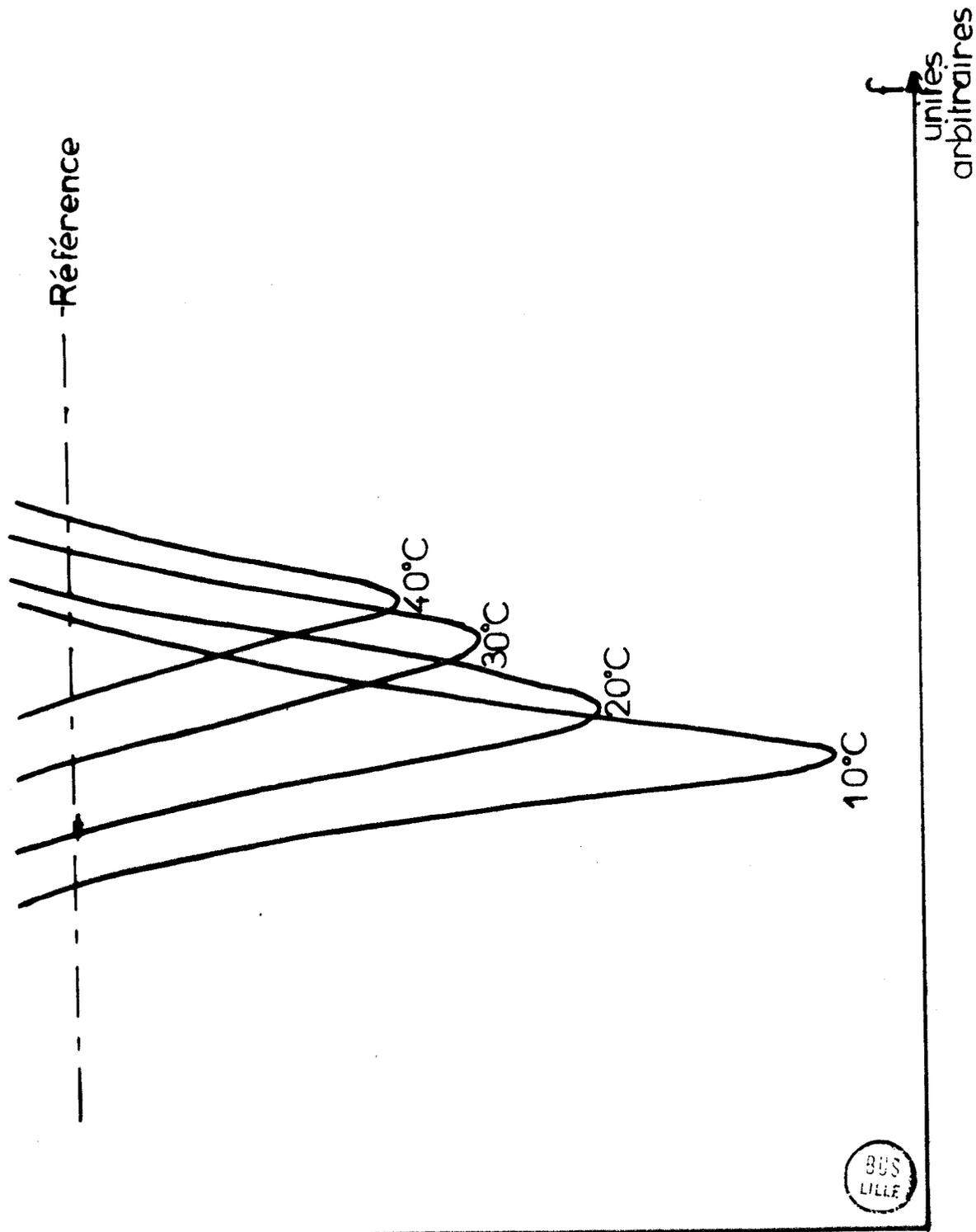


Figur I 5: Variation, avec la température, d'un minimum du Coefficient de Réflexion à "droite de la Charge adaptée"

BUS
LILLE

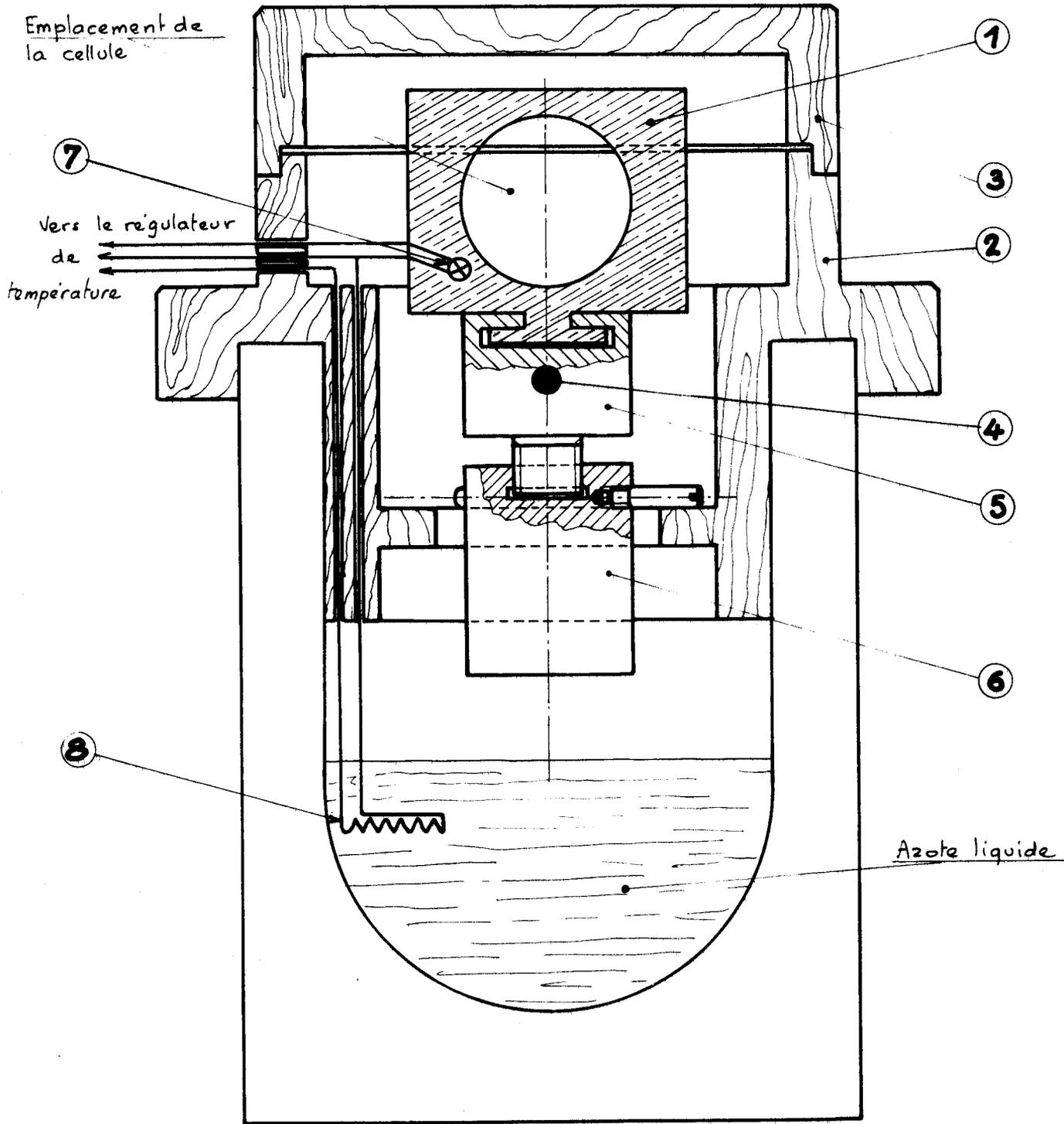
f
unités
arbitraires

Figure 16: Variation, avec la température, d'un minimum du Coefficient de Réflexion à "gauche de la Charge adaptée"



BUS
LILLE

CRYOSTAT



- ① masse thermique en laiton ② couvercle en bois ③ calotte en bois
- ④ résistance chauffante ⑤ Support réglable en hauteur ⑥ Support inférieur
- ⑦ résistance de platine ⑧ résistance de puissance

BUS
LILLE

Figure I.7

On pourrait aussi lever l'indétermination sur la phase des minimums de ρ , dans le cas où on ne fait pas de mesure à température variable, en suivant l'évolution de la phase en fonction de la fréquence, ou même en suivant l'évolution de $y'_e(f)$ sur l'écran de l'oscilloscope "Polar display HP 8414A".

Nous allons maintenant voir quels sont les problèmes posés lors de l'application de cette méthode à la phase plastique.

I.2.3. Difficultés de mise au point de techniques de

mesure de la permittivité d'un matériau en phase

plastique. Cellule construite pour les mesures en

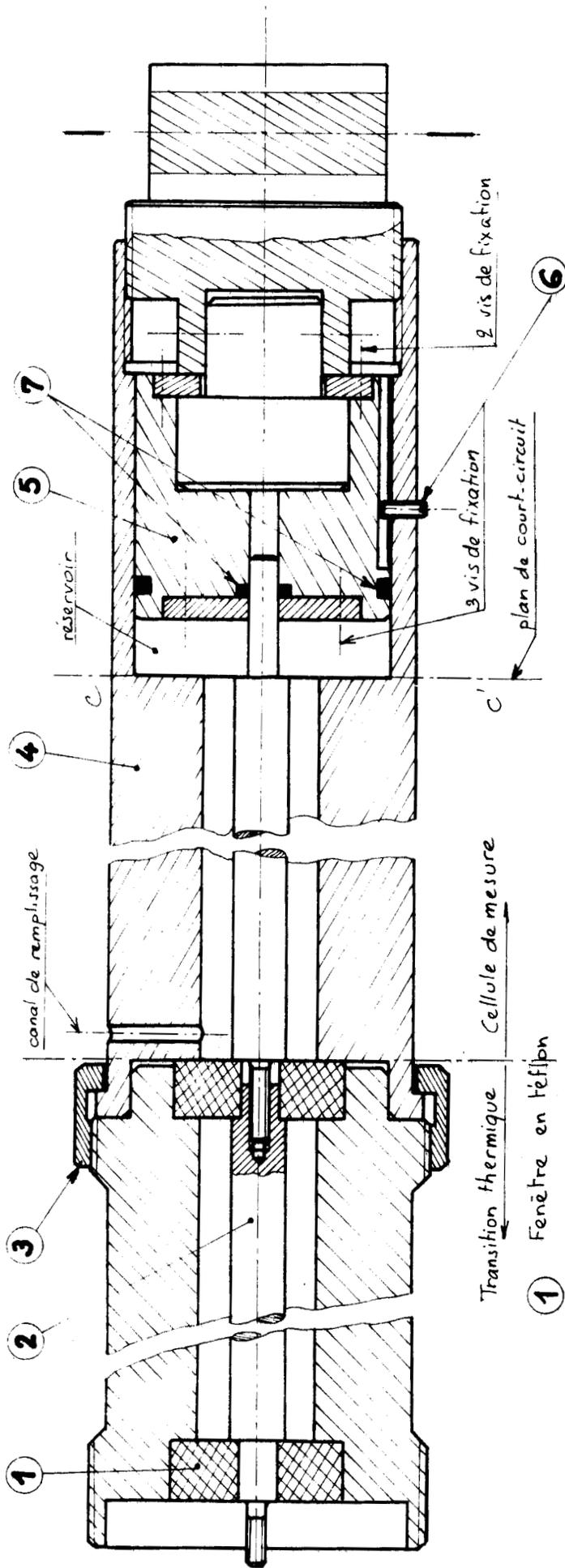
phase plastique.

I.2.3. a) Régulation thermique du matériau

Le domaine de température exploré en phase plastique, de -15°C à -65°C , n'est pas couvert par la régulation au méthanol. Nous avons donc utilisé la technique de régulation à azote liquide connue au laboratoire [19]. Comme nous voulions avoir accès à la face sortie de la cellule de mesure, nous avons placé celle-ci horizontalement au dessus d'un vase dewar partiellement rempli d'azote liquide (figure I.7) ; elle est entourée d'une masse thermique (pièce 1) ; une échancrure sur la face supérieure de cette dernière permet l'accès au canal de remplissage de la cellule ; la pièce ① peut coulisser sur la pièce ② et toutes deux sont réglables en hauteur.

La cellule est recouverte d'une calotte en bois, étanche aux vapeurs d'azote, ce qui permet une bonne stabilisation de la température du matériau ; celle-ci est mesurée par un thermocouple cuivre-constantan inséré dans la cellule ; sa soudure est aussi proche que possible du matériau ; un bon contact avec le métal est assuré grâce à l'adjonction, autour de la soudure, d'une graisse au silicone.

Cellule de mesure de la permittivité complexe en phase plastique



Transition thermique Cellule de mesure

- ① Fenêtre en téflon
- ② Conducteur central en laiton
- ③ Bague de serrage
- ④ Conducteur extérieur en laiton
- ⑤ Piston de court-circuit
- ⑥ Ergot de guidage en translation
- ⑦ Joints d'étanchéité toriques

Figure 18

Toutes les cellules utilisées étant petites et la masse thermique les entourant très importante, on peut considérer que la température à l'intérieur du matériau est uniforme.

L'erreur sur la mesure de température du matériau est de l'ordre de $0,5^{\circ}\text{C}$.

Comme précédemment les fenêtres des cellules sont protégées du givre par des tronçons de guide sous vide, servant en même temps de transition thermique

I.2.3.b) Cellule de mesure construite pour la détermination de ϵ^* en phase plastique (figure I.8)

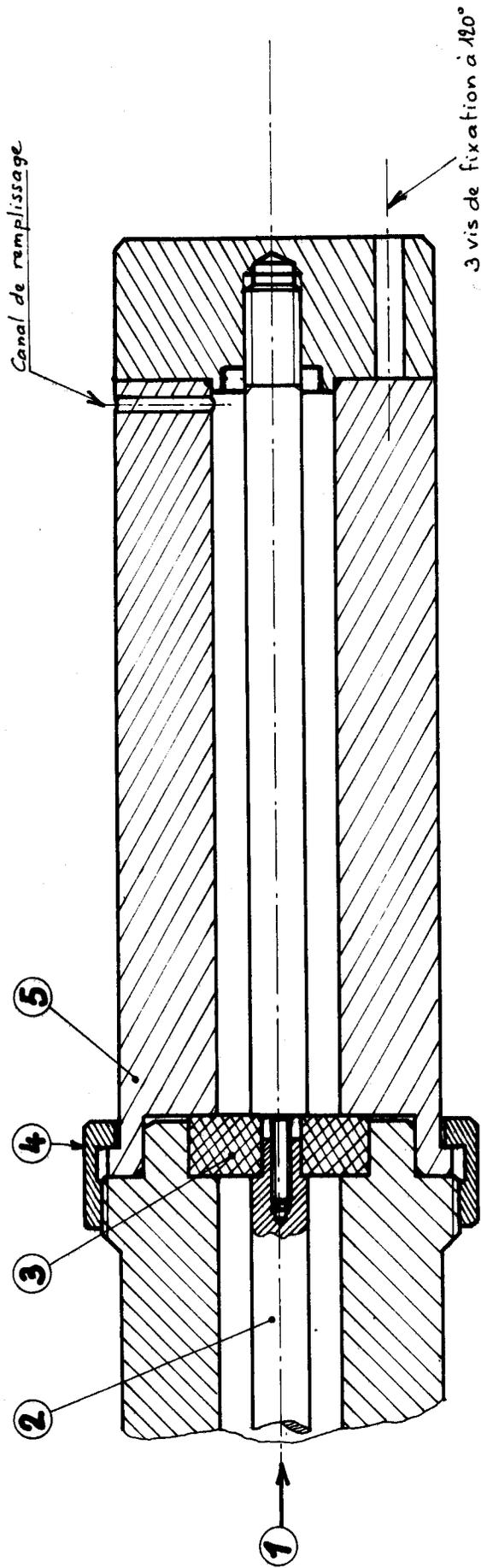
Si on forme un poly cristal plastique à partir d'un matériau liquide emplissant complètement, à température ambiante, une cellule de volume constant, ce volume, dans le domaine de température où existe la phase plastique, est rempli de façon inhomogène à cause des variations de densité du matériau qui accompagnent la variation de sa température. Dans une cellule coaxiale, il est donc probable que le polycristal "se décolle" du conducteur central. Il s'agit là d'un inconvénient sérieux de l'emploi d'une cellule de ce type, puisque c'est au niveau du conducteur central que la densité d'énergie est la plus élevée.

Le réservoir à fond mobile de la figure (I.8) corrige cet inconvénient en permettant la compression du matériau plastique.

Nous décrirons dans le second chapitre les différentes opérations permettant, d'obtenir un matériau plastique homogène emplissant uniformément cette cellule, de longueur l .

Cette cellule est aussi utilisable en phase liquide. On simplifie son principe en supprimant le réservoir, comme l'indique la figure (I.9), sans en changer ses caractéristiques.

Cellule de mesure de la permittivité complexe en phase liquide



- ① Transition thermique
- ② Conducteur central en laiton
- ③ Fenêtre en téflon
- ④ Bague de serrage
- ⑤ Conducteur extérieur en laiton



Figure 19

BUS
LILLE

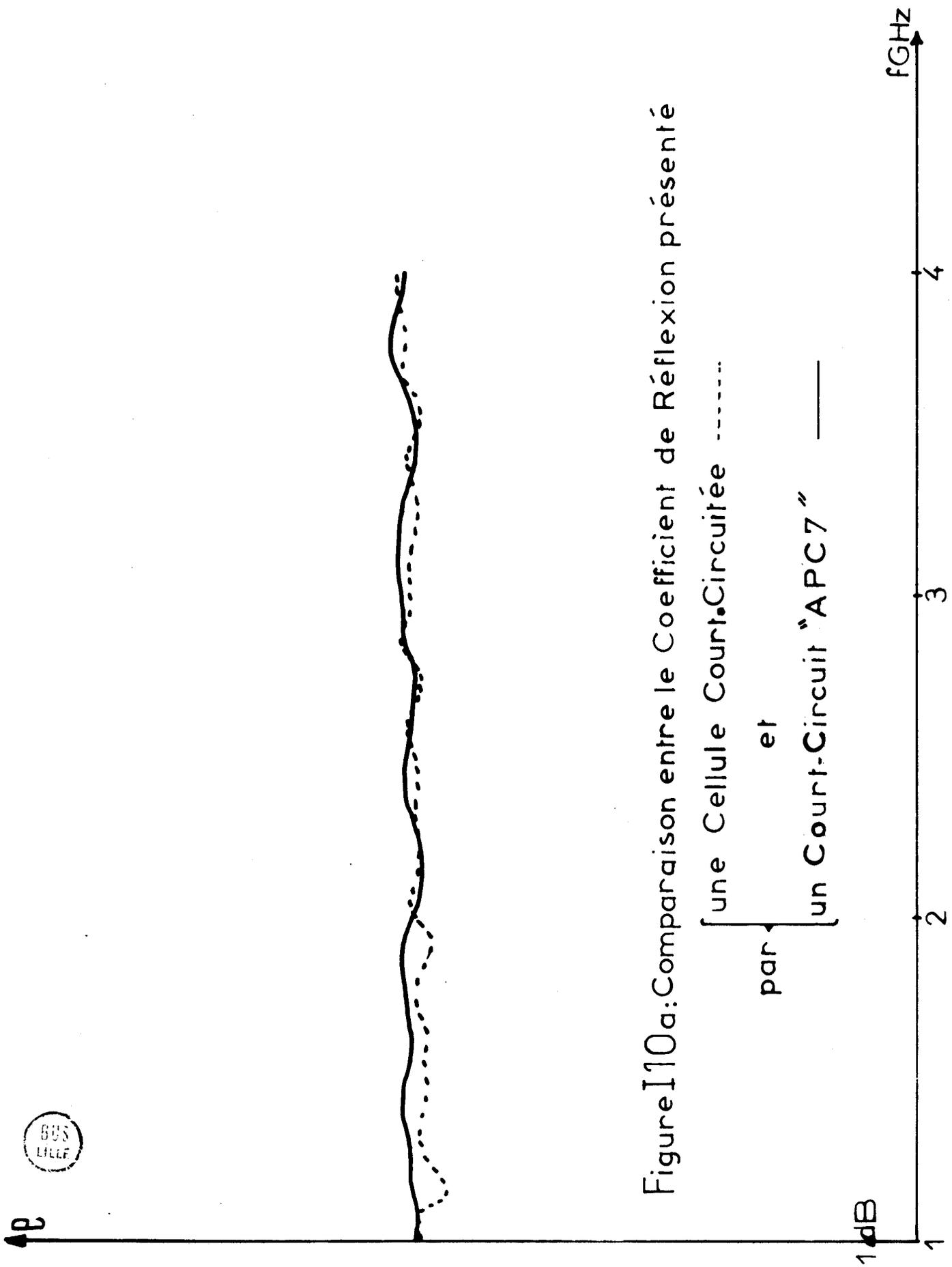


Figure I10a: Comparaison entre le Coefficient de Réflexion présenté

par { une Cellule Court.Circuitée
et
un Court-Circuit "APC7" —

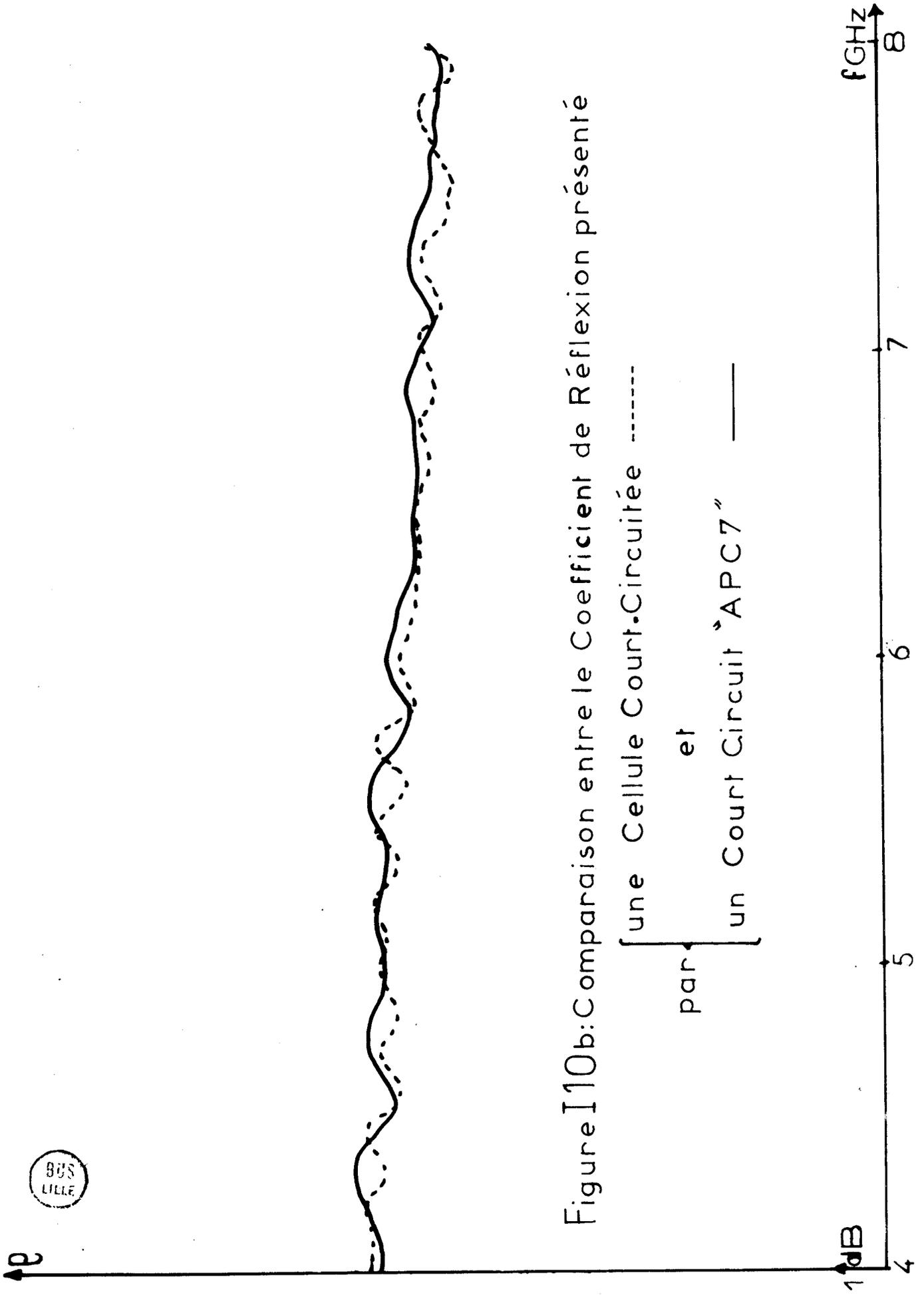


Figure I10b: Comparaison entre le Coefficient de Réflexion présenté

par { une Cellule Court-Circuitée -----

et

{ un Court Circuit "APC7" ———

BUS
LILLE

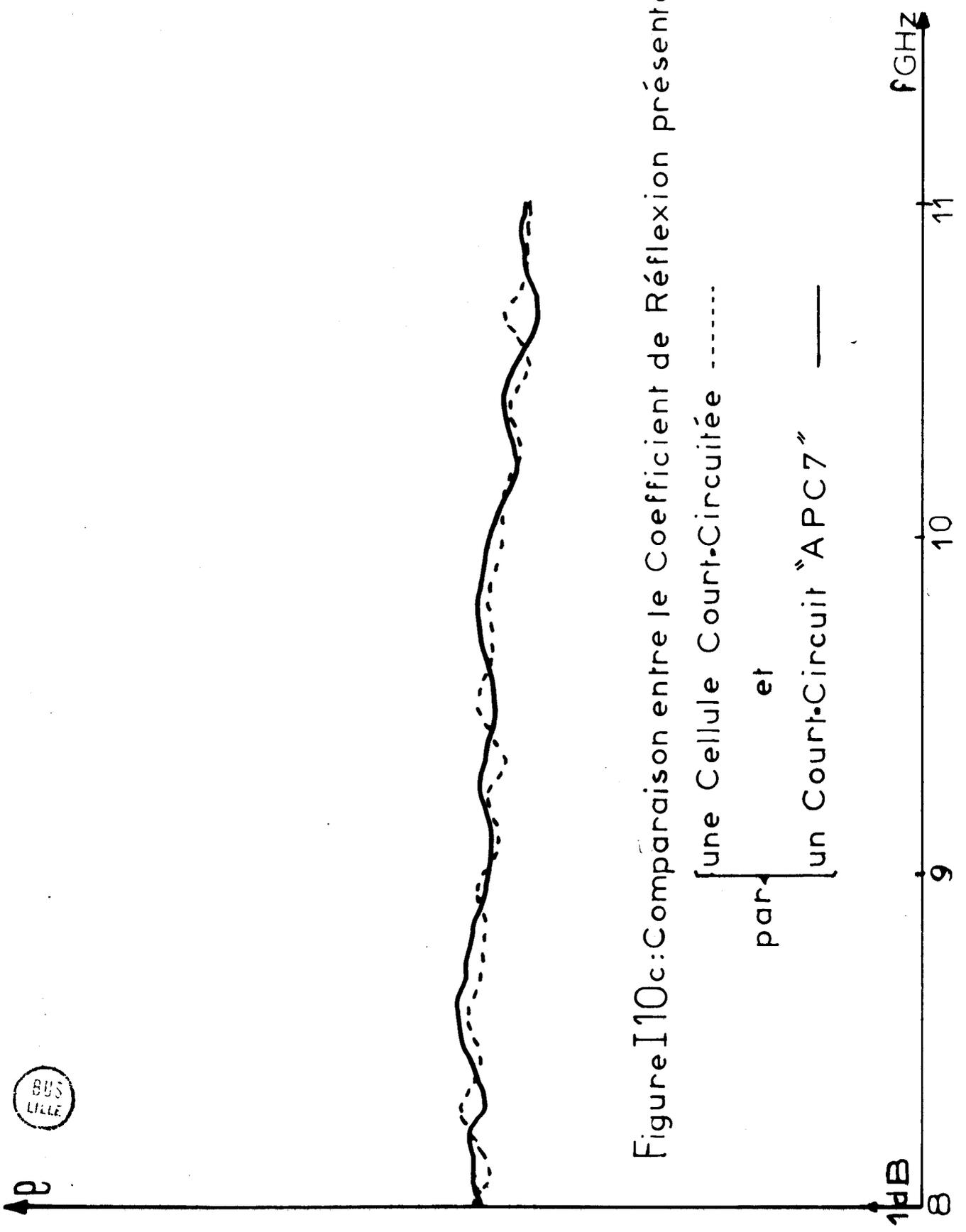


Figure I10c: Comparaison entre le Coefficient de Réflexion présenté
par { une Cellule Court-Circuitée
et
un Court-Circuit "APC7" —

Comme premier test de la cellule, nous avons relevé, à température ambiante, le coefficient de réflexion présenté par la cellule vide précédée de la transition thermique, laquelle est raccordée à l'appareil de mesure par un R-line APC7 (figures I.10a, I.10b et I.10c - traits pleins) et le coefficient de réflexion, sur un court-circuit de référence APC7 précédé du même R-line (figures I.10a, I.10b et I.10c - traits pointillés). La comparaison de ces deux courbes permet de faire les remarques suivantes :

- les pertes de l'ensemble "cellule vide et transition thermique" sont négligeables
- les réflexions parasites au niveau du plan d'entrée de la cellule, constitué par la rondelle de téflon, sont de l'ordre de grandeur de celles apportées par le court-circuit APC7.

Ce test a été réalisé dans tout le domaine de température exploré et a conduit aux mêmes résultats.

La cellule étant raccordée à l'appareil de mesure à l'aide de fiches APC7, on vérifie que son démontage ne modifie pas la référence $\rho(f)$. Cette opération permet en outre de déceler d'éventuelles réflexions parasites au niveau des fiches de raccordement, ce qui évite les erreurs systématiques dues à un mauvais montage.

§ I.3. ESTIMATION, EN PHASE LIQUIDE, DE LA PRECISION DE LA METHODE DE MESURE DE ϵ^* MISE AU POINT SUR L'ANALYSEUR DE RESEAUX

Les corps d'épreuve utilisés dans ce travail sont (cf. chapitre II.§.1) :

- le 1.1.1-trichloroéthane $\text{CH}_3 \text{CCl}_3$
- le chlorure de tertiobutyle $(\text{CH}_3)_3 \text{CCl}$
- le bromure de tertiobutyle $(\text{CH}_3)_3 \text{CBr}$

Dans le but d'évaluer la précision sur la détermination de ϵ' et ϵ'' , nous nous proposons d'étudier l'influence, sur B et A, de l'erreur entachant la mesure de :

- la température
- la longueur de la cellule
- la différence $\Delta\rho$ entre les coefficients de réflexion présentés par la cellule vide, puis pleine
- la fréquence f_p du minimum d'ordre p

L'erreur sur B est due à trois facteurs principaux :

. La longueur l de la cellule

L'épaisseur de la fenêtre de téflon variant avec la température, il est difficile de connaître la valeur exacte de l à toute température ; nous nous limitons à l'estimation suivante : connaissant le coefficient de dilatation du téflon, nous avons estimé que, dans le domaine de température exploré en phase liquide (- 30°C à + 60°C), la variation de longueur est de l'ordre de 0,1 mm; l'erreur qui en résulte sur B est de l'ordre de 0,65% pour la plus faible longueur de cellule utilisée ($l = 11$ mm) et de 0,25% pour la cellule de plus grande longueur ($l = 50$ mm) ; cette estimation est faite en donnant à ϵ' une valeur moyenne égale à 12.

. La température

Une erreur de température de 0,5°C est équivalente à une erreur de l'ordre de 10 MHz sur la détermination des fréquences f_p des minimums de ρ .

En prenant pour valeur moyenne de ϵ' , $\epsilon' = 12$, on trouve que l'erreur $\frac{\Delta B}{B}$ est voisine de 0,2%.

. La mesure des fréquences f_p

Nous avons estimé une erreur maximale de 5 MHz sur la mesure de f_p , ce qui entraîne une erreur sur B de 0,1%. Signalons en passant qu'une meilleure précision sur la mesure de f_p est très facile à obtenir, mais qu'elle n'est pas nécessaire.

Finalement, l'erreur totale sur B est comprise entre 0,55% et 0,95%.

L'erreur sur A provient essentiellement des erreurs de mesure de la température et de $\Delta\rho$; elle ne dépend pratiquement pas de B car la relation (124'') s'écrit approximativement :

$$g \approx (2p + 1) \frac{\Pi}{2} A$$

L'erreur sur la mesure de $\Delta\rho$

L'incidence de cette erreur sur A est évidemment différente lorsque les pertes sont faibles ($\Delta\rho$ de l'ordre de 7dB) ou fortes ($\Delta\rho$ supérieur ou égal à 25 dB).

Nous avons pris une erreur sur $\Delta\rho$ de 0,4 dB. C'est sensiblement l'amplitude de l'ondulation constatée dans le relevé de la courbe $\rho(f)$ à cellule vide (figures I.8a, I.8b, I.8c).

En prenant pour ε' , une valeur moyenne égale à 12, on trouve que $\frac{\Delta A}{A}$ est de l'ordre de 3,8% lorsque $\Delta\rho$ est égal à 7 dB, et de l'ordre de 0,75% lorsque $\Delta\rho$ est égal à 25 dB.

L'erreur de température

Etant égale à 0,5°C, elle conduit en moyenne à une erreur sur $\Delta\rho$ de 0,25 dB ; en nous plaçant encore dans le cas où ε' a une valeur moyenne de 12, on trouve que $\frac{\Delta A}{A}$ est de l'ordre de 0,5%.

Finalement l'erreur totale sur A est comprise entre 1% et 4%.

Connaissant les erreurs sur A et B, on déduit par les relations (108) et (109) l'ordre de grandeur des erreurs commises sur la détermination de ε' et ε'' ; pour les corps d'épreuve, les erreurs peuvent être estimées entre les limites suivantes :

$$1\% < \frac{\Delta \epsilon'}{\epsilon'} < 2\%$$

$$2\% < \frac{\Delta \epsilon''}{\epsilon''} < 5\%$$

On a bien sûr intérêt à travailler dans des conditions telles que l'erreur approche de sa limite inférieure, par exemple en n'utilisant que des cellules de grande longueur, ce qui diminue l'erreur sur B, ou bien en ne prenant en compte que les fréquences f_p correspondant à une admittance d'entrée proche de celle de la charge adaptée (pertes fortes), ce qui diminue l'erreur sur A.

Mais il est difficile toutefois, dans un domaine de température étendu, de toujours avoir $\Delta \rho$ important. De plus, on est parfois obligé de prendre des cellules de faible longueur si l'on veut effectuer la mesure à des fréquences élevées ; on améliore alors la précision en opérant près de la charge adaptée.

En conclusion, la méthode que nous avons utilisée sur l'analyseur de réseaux pour mesurer la permittivité d'un matériau en phase liquide fournit des résultats dont la précision est comparable à celle des mesures effectuées à l'aide des techniques rappelées au paragraphe I.1. Mais elle présente l'intérêt d'être rapide, puisqu'il suffit de relever la variation du module du coefficient de réflexion en fonction de la fréquence, ce qui permet d'utiliser plusieurs cellules de différentes longueurs et d'obtenir ainsi en un temps raisonnable un grand nombre de points $\epsilon'(f)$ et $\epsilon''(f)$; de ce fait les erreurs moyennes sur ϵ' et ϵ'' sont améliorées et approchent des estimations inférieures données plus haut.

CONCLUSION

Nous avons rappelé rapidement les techniques classiques connues en phase liquide en insistant sur les difficultés d'application à la phase plastique.

Nous avons présenté la technique mise au point pour mesurer la permittivité ϵ^* d'un matériau en phase plastique dans la gamme de fréquences de l'analyseur de réseaux. Signalons que nous avons complété cette étude en mesurant directement le coefficient d'absorption (Annexe 2) à des fréquences plus élevées (bande K)

Nous nous proposons de donner, dans le chapitre suivant, tous les résultats expérimentaux obtenus en phases liquide et plastique.

CHAPITRE II

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce chapitre nous présentons les résultats des mesures de permittivité effectuées sur le 1.1.1-trichloroéthane CH_3CCl_3 , le chlorure de tertiobutyle $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ et le bromure de tertiobutyle $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$, en phases liquide et plastique.

Nous jugeons d'abord les performances de la méthode de mesure sur l'analyseur de réseaux, par les résultats obtenus en phase liquide.

Nous exposons ensuite la technique mise au point pour la formation de polycristaux plastiques et discutons de la validité de ses résultats.

Nous donnons enfin l'ensemble des résultats dans toutes les phases étudiées et nous les comparons aux données disponibles dans la littérature.

Corps	$111\text{-CH}_3\text{CCl}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$
$I(10^{-47}\text{MKSA})$	354(68)	285(69)	420(69)
$\mu(\text{Debye})$	1,78(72) 1,77(74)	2,13(72) 2,13(74) 2,04(18)*; 2,14(111) ^o	2,17(18)*

Tableau II 1



§ II.1. MOLECULES ETUDIEES

Notre choix s'est porté sur les corps de la série $(\text{CH}_3)_n \text{CX}_{4-n}$ où $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ et $n = 0, 1 \dots, 4$, parmi lesquels nous avons retenu

- le 1.1.1-trichloroéthane $\text{CH}_3 \text{CCl}_3$
- le chlorure de tertiobutyle $(\text{CH}_3)_3 \text{CCl}$
- le bromure de tertiobutyle $(\text{CH}_3)_3 \text{CBr}$

Nous avons également étudié en phase liquide une solution de 1.1.1-trichloroéthane dans le tétrachlorure de carbone (concentration molaire 10%).

L'étude expérimentale a été effectuée sur un produit Eastman-Kodak pour le 1.1.1-trichloroéthane et le chlorure de tertiobutyle, et sur un produit Fluka pour le bromure de tertiobutyle.

Ces molécules sont polaires, rigides dans le domaine des fréquences étudiées, non associées ; ce sont des toupies symétriques de forme quasi-sphérique.

Le tableau (II.1) donne, pour chaque corps, la valeur du moment d'inertie transversal, I , et celle du moment dipolaire μ (μ moment dipolaire dans le gaz dilué ; μ^* moment dipolaire de la molécule en solution dans le tétrachlorure de carbone et μ^0 moment dipolaire de la molécule en solution dans l'heptane).

Ces corps possèdent une ou deux phases solides plastiques respectivement dénommées phase solide I et II dans l'ordre des températures décroissantes. On pense couramment que dans ces phases les molécules, réparties aux noeuds d'un réseau, effectuent des mouvements orientationnels de grande amplitude entre différentes positions d'équilibre. Les phases plastiques apparaissent donc comme des phases intermédiaires entre la phase liquide désordonnée et la phase "solide basse température" orientationnellement ordonnée et à ce titre leur étude présente un intérêt particulier pour une meilleure connaissance de la phase liquide.

Parmi les propriétés des cristaux plastiques [3, 22,] citons celles que nous utilisons dans ce travail :

Phase	Liquide	I		II	III
		I _a	I _b		
Corps <chem>CH3COCl</chem>	T =				
	Température de	227 ⁽²⁷⁾	214,3 ⁽²⁷⁾	178,3 ⁽²⁷⁾	
	changement	231,9 ⁽²⁷⁾	239,2 ⁽²⁷⁾	220,5 ⁽²⁷⁾	
	de phase °K		240,2 ⁽²⁸⁾	224,2 ⁽²⁸⁾	206 ⁽²⁸⁾
		240,1 ⁽²⁶⁾	223,6 ⁽²⁶⁾	205 ⁽²⁶⁾	
$\Delta S =$	Variation	-0,99 ⁽²⁷⁾	-0,76 ⁽²⁷⁾	-8,09 ⁽²⁷⁾	
	d'entropie	0,93 ⁽²⁷⁾	1,97 ⁽²⁷⁾	5,56 ⁽²⁷⁾	
	cal/mole.deg			7,97 ⁽²⁸⁾	
			1,835 ⁽²⁶⁾	7,92 ⁽²⁶⁾	0,24 ⁽²⁶⁾
Symétrie		c.f.c. ⁽²⁷⁾	rhomboédrique ⁽²⁷⁾	orthorombique ⁽²⁹⁾	monoclinique ⁽²⁹⁾
Corps <chem>CH3CCl</chem>	T en	245,2 ⁽²⁷⁾		209,83 ⁽²⁷⁾	176,5 ⁽²⁷⁾
	°K	250,3 ⁽²⁷⁾		220,3 ⁽²⁷⁾	188,0 ⁽²⁷⁾
		2483,2 ⁽²⁰⁾		219,7 ⁽²⁰⁾	1833,2 ⁽²⁰⁾
		247,5 ⁽⁵⁶⁾		219,2 ⁽⁵⁶⁾	1832,9 ⁽⁵⁶⁾
ΔS en	cal/mole.deg	-1,69 ⁽²⁷⁾		-6,19 ⁽²⁷⁾	-2,25 ⁽²⁷⁾
		1,64 ⁽²⁷⁾		5,831 ⁽²⁷⁾	2,183 ⁽²⁷⁾
		1,9 ⁽²⁰⁾		6,4 ⁽²⁰⁾	2,3 ⁽²⁰⁾
		2 ⁽⁵⁶⁾		6,41 ⁽⁵⁶⁾	2,44 ⁽⁵⁶⁾
Symétrie		c.f.c. ⁽²⁹⁾	tétragonal ⁽²⁹⁾		
Corps <chem>CH3CBr</chem>	T en	296,0 ⁽²⁰⁾		231,4 ⁽²⁰⁾	2083,5 ⁽²⁰⁾
	°K	296,2 ⁽³⁰⁾		231,6 ⁽³⁰⁾	2083,7 ⁽³⁰⁾
	ΔS (cal/moledeg)	1,83 ⁽²⁰⁾		1,1 ⁽²⁰⁾	6,5 ⁽²⁰⁾
Symétrie		c.f.c. ⁽³¹⁾			

Tableau II 2: Caractéristiques Physiques des Corps étudiés

c.f.c: face cubique centré

- la différence d'entropie au passage de la phase plastique à la phase solide basse température est élevée, bien supérieure à l'entropie de fusion ; cette propriété confirme l'existence, dans les phases plastiques, d'un désordre orientationnel équivalent à celui de la phase liquide [33, 22]

- la plasticité est importante, sans commune mesure avec celle de la phase basse-température. Il a été montré [25] que la plasticité est d'autant plus importante que l'entropie de fusion est faible et que la symétrie de la phase plastique est élevée. La propriété de plasticité sera mise à profit lors de la formation des polycristaux.

Le tableau (II.2) donne les principales caractéristiques physiques des corps étudiés. Notons que, selon la classification d'Ehrenfest [54], les différentes transitions entre phases solides sont du premier ordre [56,76]

§ II.2. PERFORMANCES DE LA METHODE DE MESURE SUR ANALYSEUR DE RESEAUX. RESULTATS EXPERIMENTAUX EN PHASE LIQUIDE

Dans ce paragraphe nous essaierons d'évaluer les performances de la méthode de mesure mise au point sur l'analyseur de réseaux. Nous rappelons que cette méthode est essentiellement destinée aux mesures de permittivité ϵ^* dans la phase plastique. Cependant comme nous disposons de peu de données sur la permittivité dans cette phase, tant dans la littérature qu'au laboratoire, la comparaison entre les résultats des mesures à l'analyseur de réseaux et ceux des mesures effectuées par les techniques classiques se fera en phase liquide.

Il faut aussi rappeler que les domaines de fréquences de travail sur les bancs de mesures classiques et sur l'analyseur de réseaux sont différents. La comparaison des résultats bruts de mesure de ϵ^* n'est donc pas possible. Mais, en phase liquide, pour les corps étudiés et dans les domaines de fréquences auxquels nous nous intéressons, il est connu que l'absorption est du type Debye à temps de relaxation unique τ_D . Il est donc possible de calculer les valeurs de ϵ^* à des fréquences données à partir des mesures faites à des fréquences différentes.

Dans les sous-paragraphes 1 et 2, nous donnons les résultats bruts des mesures de ϵ^* sur bancs classiques et sur analyseur de réseaux ainsi que les valeurs du temps de relaxation τ_D .

Au sous-paragraphes 3, nous comparons les deux types de résultats et nous les confrontons aux données disponibles dans la littérature.

II.2.1. Résultats des mesures de ϵ^* sur bancs classiques

Les valeurs brutes ϵ' et ϵ'' obtenues sur bancs classiques sont données sous forme de diagrammes de Cole et Cole [57] (figures II.1, II.2 et II.3) ; sur ces figures sont reportés les rectangles d'erreurs et les méthodes de mesure utilisées (A : méthode de mesure classique de $\epsilon(\omega)$ du paragraphe 1.1.3 ; B : méthode de mesure du T O S ; C : méthode de mesure réflectométrique à longueur de cellule fixe ; D : méthode de mesure réflectométrique à longueur de cellule variable ; E : méthode de mesure interférométrique). Ces diagrammes sont des demi-cercles, à partir desquels on détermine le temps de relaxation :

$$\tau_D = \frac{1}{2\pi f_c} \quad (201)$$

où f_c est la fréquence critique, fréquence pour laquelle ϵ'' est maximum.

Les valeurs de τ_D ainsi obtenues, notées τ_{BC} , sont reportées dans le tableau (II.3). Elles sont données avec une précision relativement bonne, de l'ordre de 6%, parce que les fréquences de mesure encadrent bien la fréquence critique.

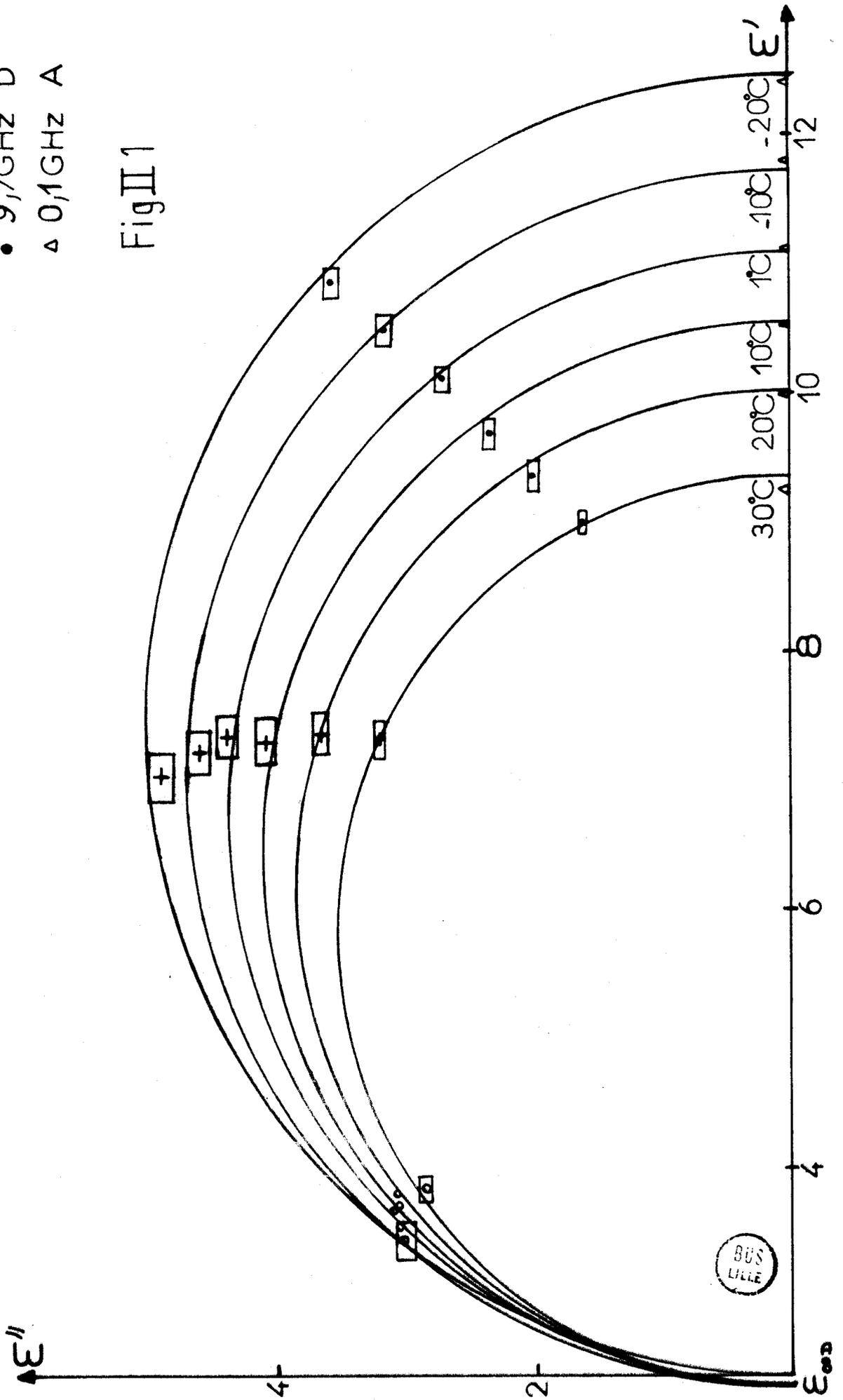
Pour le bromure de tertio-butyle, nous n'avons pas effectué un nombre suffisant de mesures sur bancs classiques. C'est pourquoi nous ne donnons que le diagramme de Cole et Cole à 20°C (figure II.4), obtenu à partir des mesures sur l'analyseur de réseaux et d'une mesure effectuée à 24 GHz selon la méthode réflectométrique à longueur de cellule variable.

Diagrammes de Cole et Cole du

Chlorure de Tertiobutyle

- 67,5GHZ E
- + 24GHZ D
- 9,7GHZ D
- △ 0,1GHZ A

Fig II 1

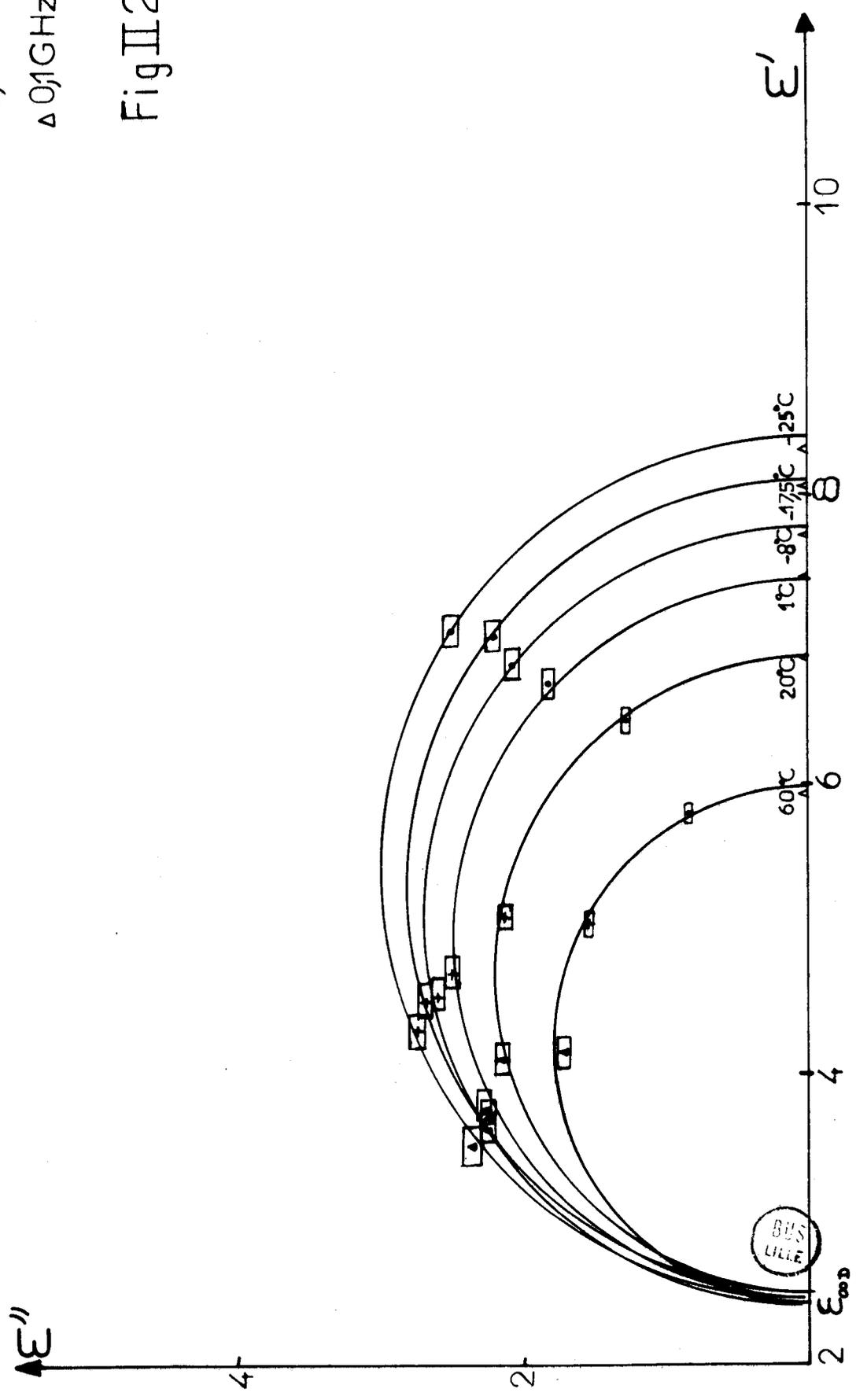


Diagrammes de Cole et Cole

du 1,1,1 Trichloroéthane

- ▲ 37GHz D
- + 24GHz D
- 9,2GHz D
- △ 0,1GHz A

Fig II 2



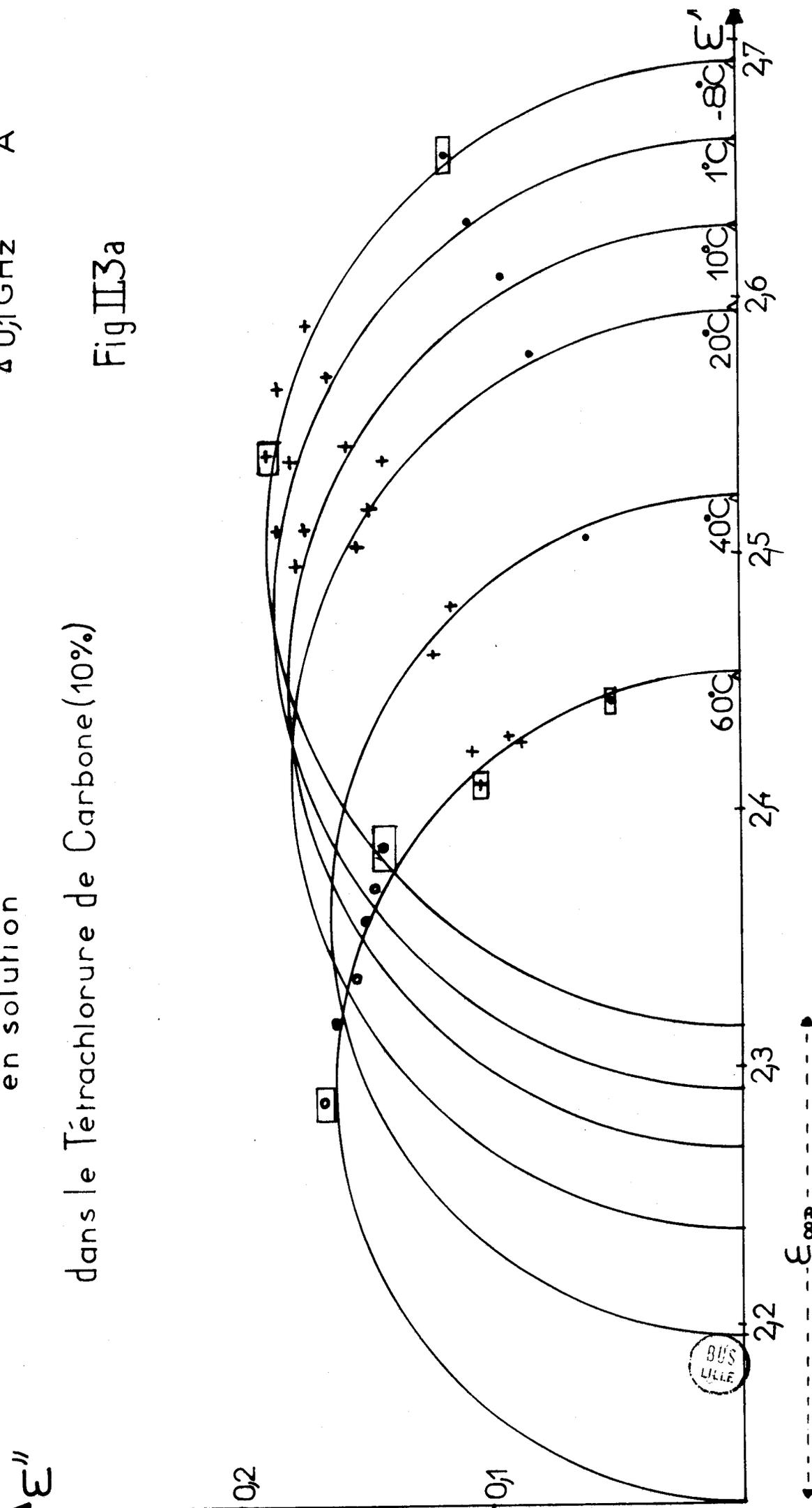
Diagrammes de Cole et Cole du 1,1,1 Trichloroéthane

en solution

dans le Tétrachlorure de Carbone (10%)

- 6,75GHz E
- + 18-26,5GHz C
- 9,7 GHz B
- △ 0,1 GHz A

Fig II.3a

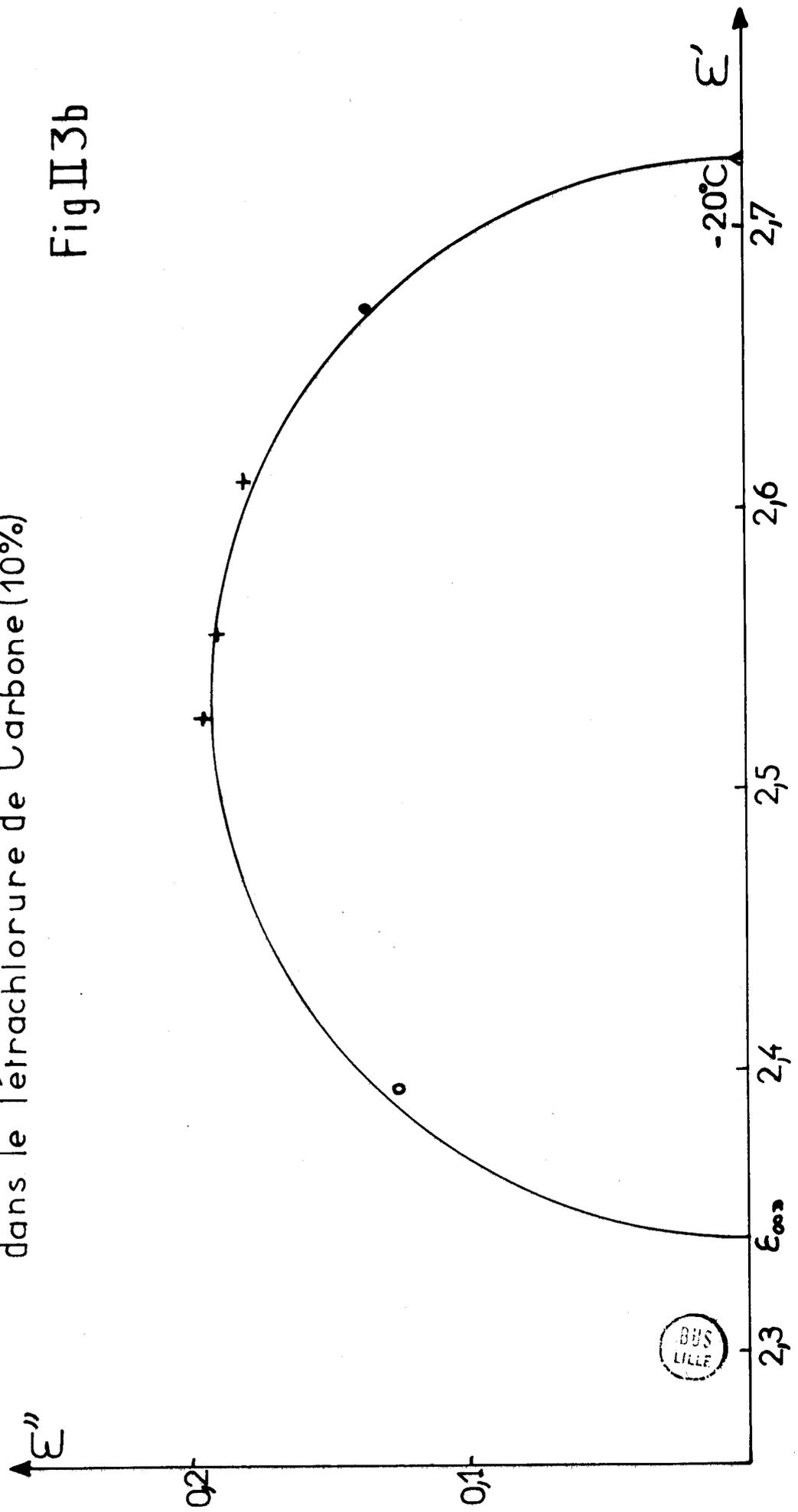


- o 67,5GHz E
- + 18-26,5GHz C
- 9,7GHz B
- Δ 0,1GHz A

Diagramme de Cole et Cole du 1,1,1 Trichloroéthane
 en solution

dans le Tétrachlorure de Carbone (10%)

Fig II 3b



$(\text{CH}_3)_3\text{CCI}$	
T°C	$\tau_{\text{BC}} 10^{-12}$ s
30	4,36
20	4,832
10	5,22
1	5,79
-10	6,37
-20	7,083

CH_3CCl_3	
T°C	$\tau_{\text{BC}} 10^{-12}$ s
60	4,32
20	5,70
1	6,74
-83	7,883
-17,5	8,44
-25	9,05

$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{-CCl}_4$	
T°C	$\tau_{\text{BC}} 10^{-12}$ s
60	2,65
40	3,183
20	4,01
10	4,55
1	5,14
-83	5,50
-20	6,683

Tableau II 3

Temps de Relaxation déduit des mesures sur Bancs Classiques

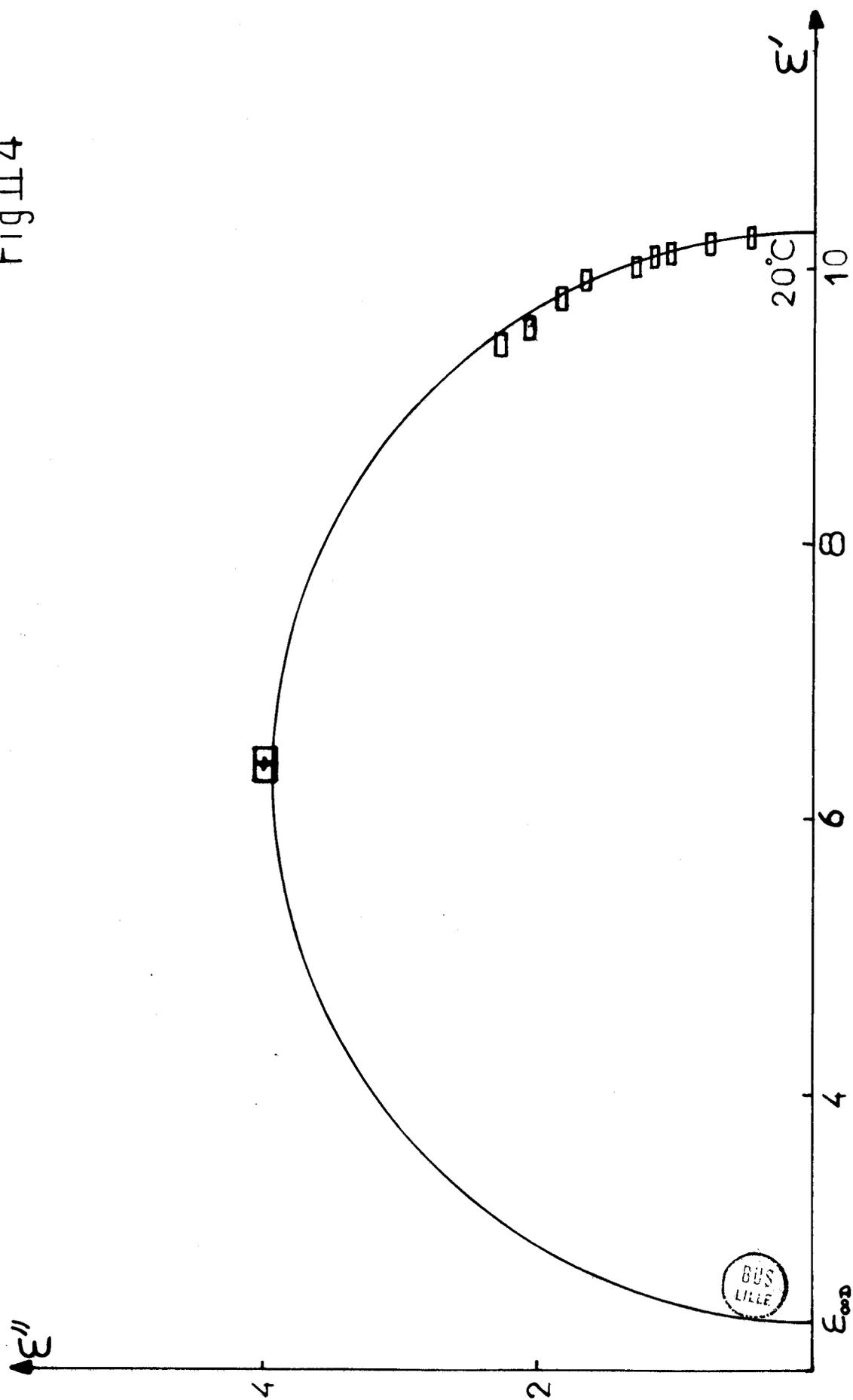


$f = 24 \text{ GHz D}$

$f(\text{AR})$

Diagramme de Cole et Cole
du Bromure de Tertiobutyle

Fig II 4



- 15° C			0° C			15° C		
f(GHz)	E'	E''	f(GHz)	E'	E''	f(GHz)	E'	E''
1,296	12,03	0,78	1,341	11,25	0,63	1,384	10,46	0,50
2,17	11,92	1,31	2,248	11,12	1,05	2,325	10,40	0,84
2,612	11,82	1,57	2,815	11,10	1,31	3,27	10,31	1,13
3,06	11,70	1,80	3,165	11,07	1,46	3,50	10,28	1,26
3,28	11,68	1,95	4,10	10,91	1,86	4,085	10,25	1,35
3,41	11,64	2,02	5,08	10,69	2,25	4,22	10,19	1,48
3,95	11,55	2,30	5,74	10,53	2,50	5,90	10,03	1,97
4,335	11,35	2,53				6,67	9,79	2,18
5,665	10,96	3,07				7,48	9,67	2,41
30° C			50° C					
f(GHz)	E'	E''	f(GHz)	E'	E''			
1,439	9,79	0,40	1,504	8,95	0,30			
2,402	9,73	0,68	2,51	8,91	0,51			
3,37	9,67	0,92	3,525	8,85	0,70			
4,35	9,60	1,19	4,55	8,78	0,89			
4,855	9,52	1,34	5,57	8,70	1,05			
6,005	9,29	1,62	6,625	8,63	1,23			
7,38	9,23	1,93						

Tableau II 4 : Permittivité complexe du bromure de tertio-butyle, en phase liquide, obtenue par mesures sur l'analyseur de réseaux.



- 25° C			- 10° C			5° C		
f (GHz)	ϵ'	ϵ''	f (GHz)	ϵ'	ϵ''	f (GHz)	ϵ'	ϵ''
1,265	12,64	0,65	1,313	11,74	0,52	1,365	10,87	0,42
1,81	12,6	0,92	2,19	11,71	0,86	2,28	10,80	0,71
2,115	12,55	1,06	3,075	11,63	1,18	3,195	10,78	1
2,54	12,51	1,28	3,90	11,46	1,50	4,125	10,68	1,26
2,965	12,45	1,45	4,43	11,39	1,71	4,60	10,60	1,40
3,31	12,35	1,60	5,56	11,27	2,08	5,05	10,60	1,53
3,84	12,30	1,92				5,99	10,57	1,80
4,275	12,20	2,10				6,45	10,49	1,91
5,37	12,06	2,58				7,255	10,32	2,13
20° C			35° C			45° C		
f (GHz)	ϵ'	ϵ''	f (GHz)	ϵ'	ϵ''	f (GHz)	ϵ'	ϵ''
1,428	9,93	0,34	1,48	9,22	0,27	1,522	8,74	0,23
2,385	9,87	0,56	2,475	9,18	0,44	2,538	8,72	0,38
3,34	9,84	0,74	3,465	9,16	0,62	3,55	8,70	0,52
4,31	9,80	1,01	4,46	9,14	0,80	4,60	8,62	0,66
4,78	9,80	1,13	5,47	9,03	0,98	5,66	8,52	0,82
5,28	9,74	1,20	6,485	9	1,14	6,70	8,45	0,99
6,27	9,65	1,45	7,05	8,82	1,23	7,20	8,39	1,02
7,565	9,52	1,69						

Tableau II 5 : Permittivité complexe du chlorure de tertio-butyle, en phase liquide, obtenue par mesures sur l'analyseur de réseaux.



60° C			45° C			30° C			15° C		
f (GHz)	ϵ'	ϵ''									
1,847	5,94	0,17	1,793	6,30	0,20	1,741	6,68	0,24	1,688	7,11	0,31
3,08	5,92	0,27	2,991	6,28	0,34	2,907	6,65	0,40	2,815	7,09	0,50
4,32	5,90	0,38	4,41	6,22	0,47	4,075	6,63	0,56	3,942	7,05	0,72
5,565	5,87	0,50	5,43	6,16	0,60	5,25	6,59	0,72	4,40	7,02	0,78
6,815	5,83	0,60	6,655	6,11	0,71	5,76	6,56	0,80	5,09	6,98	0,91
7,785	5,76	0,68	7,61	6,03	0,80	6,445	6,53	0,86	5,68	6,93	0,98
						7,08	6,41	0,93	6,25	6,91	1,09
						8,30	6,38	1,1	7,12	6,86	1,23
									8	6,75	1,35
0° C			- 15° C			- 30° C					
f (GHz)	ϵ'	ϵ''	f (GHz)	ϵ'	ϵ''	f (GHz)	ϵ'	ϵ''			
1,64	7,52	0,39	1,58	8,10	0,50	1,52	8,75	0,65			
2,735	7,50	0,65	2,645	8,05	0,84	2,553	8,61	1,08			
4,29	7,35	1	3,172	8	1	3,601	8,45	1,46			
4,98	7,30	1,14	3,71	7,96	1,14	3,865	8,39	1,59			
5,55	7,13	1,23	3,985	7,90	1,22	4,62	8,20	1,86			
6,115	7,18	1,35	5,34	7,78	1,58						
7,02	7,10	1,54	5,905	7,72	1,75						
8,835	7,44	0,88									

Tableau II 6 : Permittivité complexe du 111 - trichloroéthane, en phase liquide, obtenue par mesures sur l'analyseur de réseaux.





Corps Température °C	111-CH ₂ CCl ₃	(CH ₃) ₃ CCl	(CH ₃) ₃ CBr
60	●		
50			
45		●	●
35	●	●	●
30			
20			X
5	●	●	●
-15			
-25			
-30	●		
Longueur des Cellules utilisées (en mm)	50 45 25	50 45 25	50 45 20 25

Tableau II 7

II.2.2. Résultats des mesures de ϵ^* sur l'analyseur ----- de réseaux -----

Les mesures ont été faites en fonction de la température, de 5°C en 5°C :

- de + 60°C à - 30°C pour le 1.1.1-trichloroéthane
- de + 50°C à - 15°C pour le bromure de tertiobutyle
- de + 45°C à - 25°C pour le chlorure de tertiobutyle

Pour ne pas alourdir cet exposé nous n'avons reporté dans les tableaux (II.4, II.5 et II.6) que certains résultats. Dans ces tableaux, les fréquences de travail varient avec la température du fait de l'évolution des minimums du coefficient de réflexion.

Les mesures aux températures supérieures et inférieures à la température ambiante ont été effectuées avec des fenêtres de téflon et des échantillons différents pour éviter que la déformation du téflon et la décomposition des produits qui peuvent se produire à la longue, n'affectent les mesures. Le tableau (II.7) donne, pour chaque corps et chaque température, les longueurs des cellules employées.

A partir de ces résultats et de l'une ou l'autre des relations de Debye[59]:

$$\epsilon'' = \omega\tau_D (\epsilon' - \epsilon_{\infty D}) \quad (202)$$

$$\epsilon(0) - \epsilon' = \omega\tau_D \epsilon'' \quad (203)$$

on détermine le temps de relaxation τ_D .

La relation (203) conduit à une erreur sur τ_D élevée, supérieure à 10%, car la dispersion ($\epsilon(0) - \epsilon'$) est faible.

La relation (202) nécessite la connaissance de $\epsilon_{\infty D}$, valeur de ϵ' aux fréquences "infinies" (fréquences supérieures du domaine infrarouge lointain) si la théorie de Debye était vérifiée à ces fréquences. Or, $\epsilon_{\infty D}$ ne peut être obtenu avec suffisamment de précision à partir des seules mesures que nous avons faites sur l'analyseur de réseaux. Nous sommes donc contraints de prendre pour valeur de $\epsilon_{\infty D}$, celle qui est obtenue à partir des diagrammes de Cole et Cole donnés précédemment. Sur ces diagrammes on voit que $\epsilon_{\infty D}$ reste pratiquement constant lorsque la température varie ; en adoptant pour valeur de $\epsilon_{\infty D}$ à toute température la valeur obtenue à 20°C et donnée dans le tableau (II.8),

Corps	$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	CH_3CCl_3
$\epsilon_{\infty D}$	2,35	2,35	2,40

Tableau II 8

on peut montrer que, pour les corps étudiés, on ne commet pas une erreur importante sur la détermination de τ_D . D'ailleurs, certains auteurs [32, 61] se contentent de l'approximation suivante :

$$\epsilon_{\infty D} \neq n_d^2$$

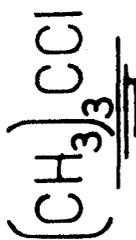
où n_d est l'indice du matériau pour la longueur d'onde de la raie D du sodium ; pour le chlorure de tertio-butyle, par exemple, cette approximation conduit à une erreur sur τ_D inférieure à 4%.

Nous avons reporté dans le tableau (II.9) les valeurs de τ_D obtenues à partir de la relation (202), notées $\tau_{A.R}$, et résultant d'une moyenne sur toutes les fréquences de mesure. Les valeurs de τ_{AR} sont données avec une précision de l'ordre de 3% alors que la précision sur les valeurs de τ_{BC} est de l'ordre de 6%.

T°C	111-CH ₃ CCl ₃	(CH ₃) ₃ CCl	(CH ₃) ₃ CBr
	τ _{AR} 10 ⁻¹² s		
60	4,14		
50	4,46		4,830
45	4,65	3,73	5,12
40	4,84	3,91	5,45
35	5,04	4,22	5,73
30	5,25	4,45	6,05
25	5,52	4,66	6,34
20	5,83	4,95	6,69
15	6,20	5,28	7,03
10	6,51	5,49	7,56
5	6,90	5,82	7,99
0	7,45	6,06	8,45
-5	7,85	6,35	8,86
-10	8,40	6,70	9,49
-15	8,95	7,10	10,05
-20	9,55	7,43	
-25	10,22	7,85	
-30	10,88		

Tableau II 9: Temps de Relaxation déduit des mesures sur l'analyseur de réseaux





$T = 20^\circ\text{C}$

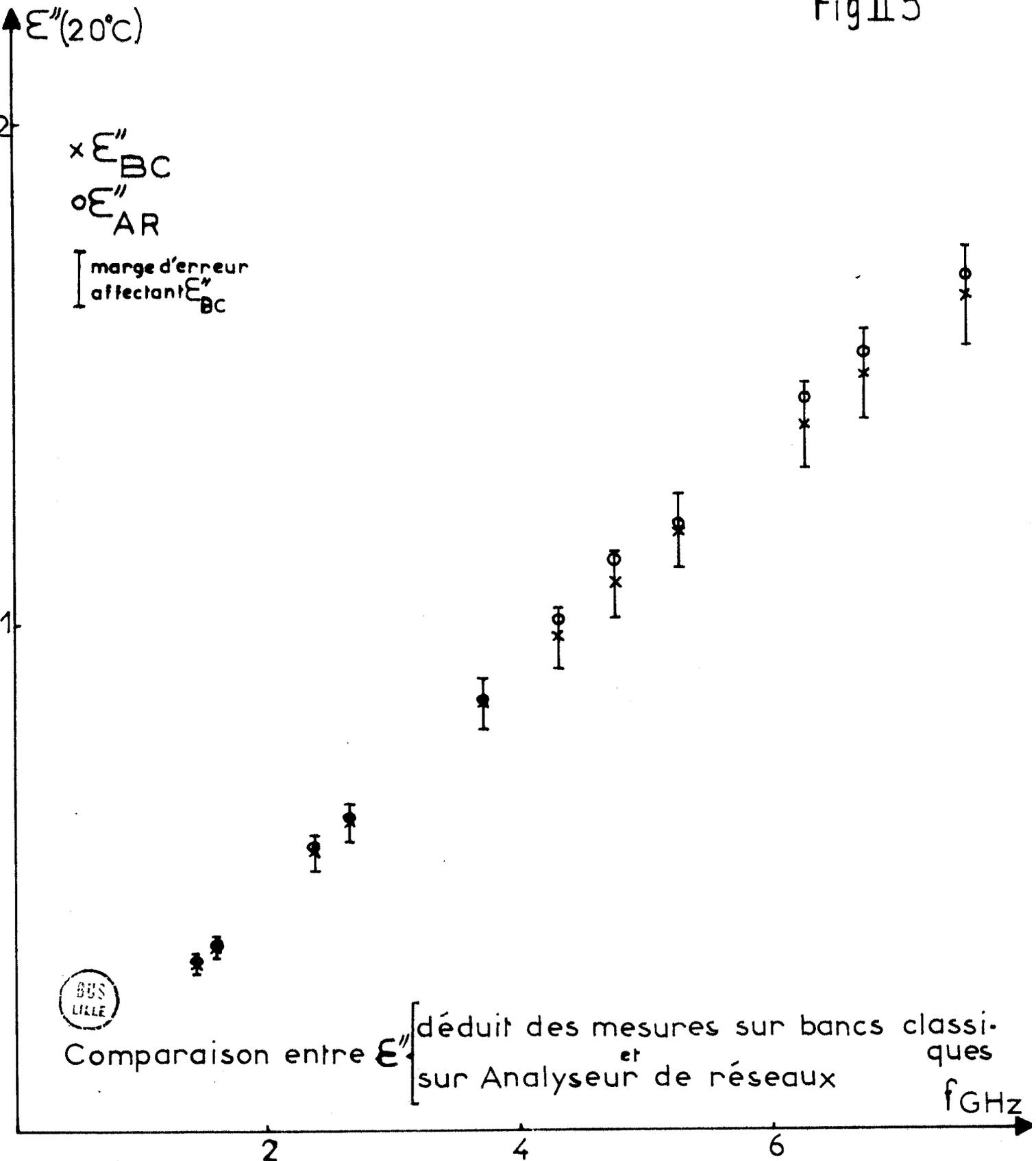
f(GHz)	ϵ'_{AR}	ϵ'_{BC}	ϵ''_{AR}	ϵ''_{BC}
1,4283	9,93	9,94	0,34	0,33
1,59	9,839	9,93	0,37	0,365
2,3835	9,837	9,91	0,56	0,55
2,665	9,835	9,90	0,62	0,61
3,72	9,831	9,835	0,835	0,8345
4,31	9,830	9,832	1,01	0,975
4,783	9,830	9,79	1,13	1,083
5,283	9,74	9,76	1,20	1,1835
6,27	9,65	9,69	1,45	1,395
6,75	9,60	9,65	1,54	1,495
7,565	9,52	9,54	1,69	1,65

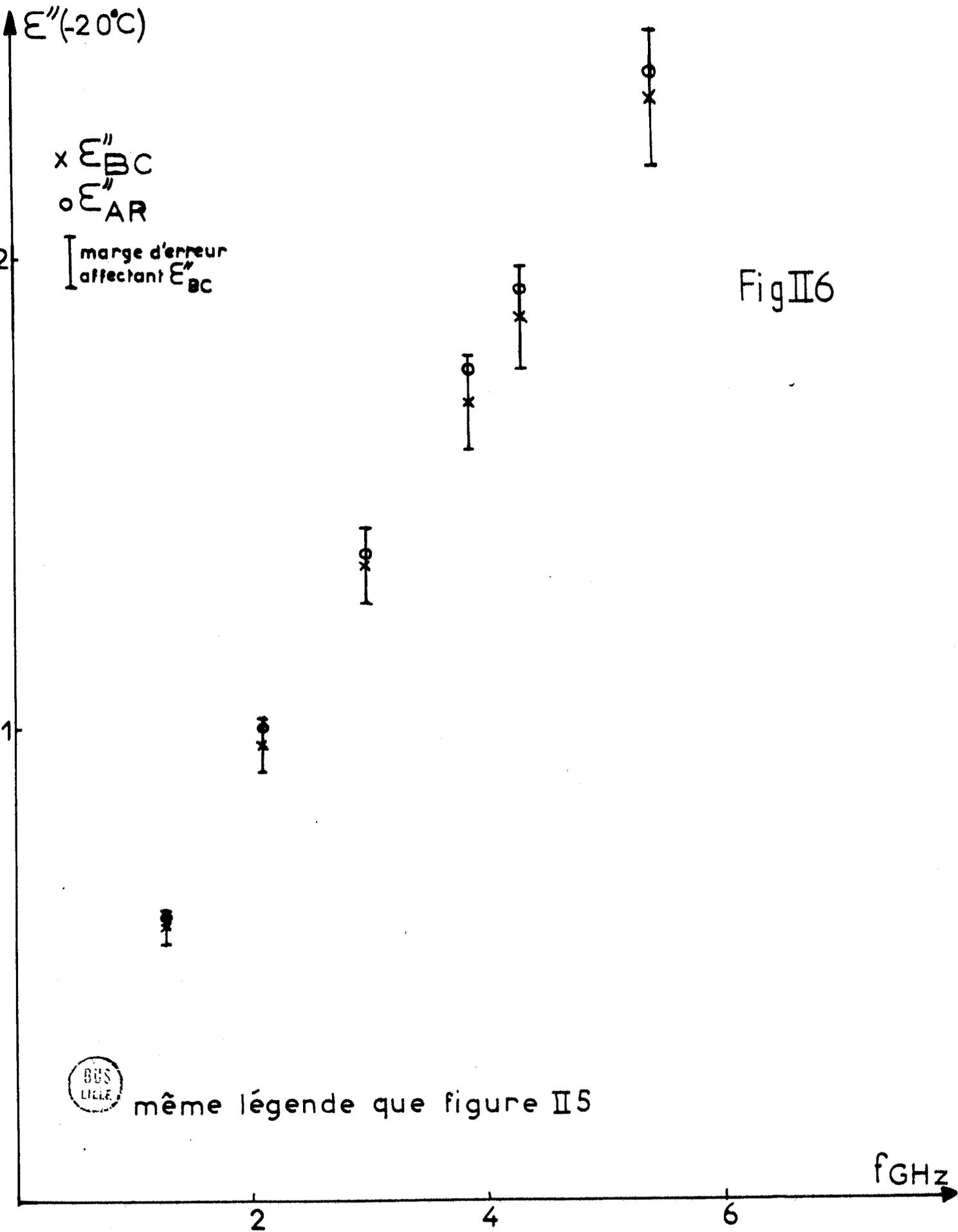
$T = -20^\circ\text{C}$

f(GHz)	ϵ'_{AR}	ϵ'_{BC}	ϵ''_{AR}	ϵ''_{BC}
1,283	12,35	12,31	0,6	0,583
2,135	12,31	12,26	1	0,965
3	12,20	12,183	1,37	1,345
3,8383	12,04	12,05	1,76	1,69
4,33	11,95	11,983	1,93	1,837
5,425	11,832	11,783	2,39	2,335

Tableau II10: Comparaison entre ϵ^* mesuré sur Analyseur de Réseaux et déduit des mesures sur Bancs Classiques

Fig II 5







Auteurs	T_{AR}	T_{BC}	41	36	35	34	33	39	40	32
Température (°C)										
40	3,91					4,35				
30	4,45	4,36								
25	4,66		5,17						4,50	
20	4,95	4,832		4,90	4,75	4,830		5,30		4,93
0	6,06	5,835		6,10	5,75	5,90*	5,65*			5,50
-20	7,43	7,083		7,95	7,50					6,65

*: Valeur extrapolée

Tableau II 11: Comparaison entre le Temps de Relaxation déduit des mesures sur Analyseur de Réseaux et tiré dans la Littérature

II.2.3. Comparaison des résultats et performances de

la méthode de mesure mise au point sur l'analy-

seur de réseaux

Nous allons effectuer cette comparaison en choisissant par exemple, comme corps test, le chlorure de tertio-butyle.

Comme les bandes de fréquences explorées sur l'analyseur de réseaux et sur les bancs classiques sont différentes, la comparaison des résultats peut se faire de la façon suivante.

Nous comparons les valeurs brutes ϵ'_{AR} et ϵ''_{AR} obtenues sur l'analyseur de réseaux avec les valeurs ϵ'_{BC} et ϵ''_{BC} calculées, aux fréquences de l'analyseur de réseaux, à partir des relations (202) et (203) et des valeurs de τ_{BC} (tableau II.3) et de $\epsilon_{\infty D}$ (tableau II.8).

La comparaison est faite à deux températures + 20°C et - 20°C. Les résultats sont reportés dans les tableaux (II.10) et sur les figures (II.5) et (II.6). On constate que l'accord est très bon pour ϵ' . Par contre ϵ''_{AR} est toujours supérieur à ϵ''_{BC} , mais reste à l'intérieur de l'intervalle d'erreur de $\pm 6\%$ affectant ϵ''_{BC} . Enfin, quand la température varie, on ne remarque aucune évolution de l'écart entre les deux types de mesure, ce qui permet de vérifier la bonne tenue de la fenêtre de téflon (cf. figure I.9).

A la vue de ces résultats, on pourrait conclure à une erreur systématique, soit sur les bancs classiques, soit sur l'analyseur de réseaux. Remarquons que le calcul des valeurs de ϵ''_{BC} du tableau (II.10) nécessite la détermination de $\epsilon_{\infty D}$ et τ_{BC} ; si l'on tient compte de l'erreur affectant $\epsilon_{\infty D}$ ($\pm 0,15$), en prenant par exemple la valeur maximale de $\epsilon_{\infty D}$ (2,5), on trouve que ϵ''_{BC} est majoré d'environ 1,5% et devient supérieur à ϵ''_{AR} pour certaines fréquences.

Nous comparons maintenant, dans le tableau (II.11), le temps de relaxation déduit des mesures sur l'analyseur de réseaux, τ_{AR} , et celui obtenu à partir des mesures sur les bancs classiques, τ_{BC} . Comme pour les valeurs de ϵ'' , on constate un écart systématique entre les valeurs de τ_{AR} et τ_{BC} .

f(GHz)	Auteurs	ϵ'_A	ϵ'_{AR}	ϵ''_A	ϵ''_{AR}
2,97	34	10,06	9,93	0,705	0,70
9,32	34	9,483	9,41	2	2,04
24	34	7,17	7,26	4,12	3,67
9,375	37	9,34	9,37	2,31	2,05
24	37	7,50	7,26	3,64	3,67
37,41	37	6,07	5,583	3,97	3,77
9,15	35	9,50	9,42	2,13	2,01
35,4	35	6,70	5,830	4,02	3,830
9,495 *	5	9,03	9,20	1,70	1,90
34,8383 *	5	6,20	5,96	3,70	3,69
9	36	9,63	9,43	1,8383	1,983
35,4	36	6,16	5,830	3,34	3,830
9,7	bancs classiques	9,35	9,31	2,02	2,10
24	bancs classiques	7,35	7,26	3,683	3,67

BGS
LILLE

Température: 20°C (*=25°C)

Tableau II 12: Comparaison entre ϵ^*

déduit des mesures sur
Analyseur de réseaux(AR)
et
tiré dans la littérature
(A)

Mais, on peut remarquer que ces écarts sont faibles par rapport à ceux que l'on observe entre les résultats obtenus par différents auteurs, ou déduits de leurs travaux, et qui sont donnés dans les tableaux (II.11) et (II.12).

CONCLUSION

Nous avons indiqué plus haut (paragraphe I.2) quelques avantages des mesures sur analyseur de réseaux par rapport aux mesures sur bancs classiques : rapidité de la mesure, nombre important de points $\epsilon'(f)$ et $\epsilon''(f)$.

Nous venons de tester les résultats obtenus sur l'analyseur de réseaux par comparaison avec les résultats des mesures sur bancs classiques ; si on observe un très bon accord pour les valeurs de ϵ' , on constate par contre une légère divergence systématique pour ϵ'' mais ce désaccord reste compatible avec les précisions données plus haut.

Signalons que les mesures sur l'analyseur de réseaux permettent d'obtenir la permittivité statique $\epsilon(o)$ avec une bonne précision : le nombre de points $\epsilon'(f)$ étant important, l'extrapolation de $\epsilon'(f)$ à $f = 0$ donne $\epsilon(o)$ avec une précision de l'ordre de 1%. Ce résultat est meilleur que celui obtenu, avec une précision de 3%, par la méthode de mesure classique (paragraphe I.1.3). De plus, on évite ainsi d'effectuer spécialement la mesure de $\epsilon(o)$ et de réaliser des cellules adaptées à cette mesure. Sur ce point aussi, l'analyseur de réseaux permet un gain de temps important ; et ceci est particulièrement intéressant pour l'étude des matériaux plastiques.

§ II.3. METHODE DE FORMATION DES POLYCRISTAUX PLASTIQUES. RESULTATS EXPERIMENTAUX EN PHASES PLASTIQUES

II.3.1. Méthode de formation des polycristaux plastiques -----

Nous avons mentionné plus haut (sous paragraphe I.2.3 b) que la mesure de la permittivité d'un matériau en phase plastique présentait des difficultés ; en effet, il faut réaliser un polycristal plastique homogène et remplissant complètement la cellule de mesure. Nous nous proposons de décrire

ici les différentes opérations permettant d'obtenir un tel matériau polycristallin à une température voisine de la température de transition T_{t_1} entre les phases I et II.

Mettant à profit la propriété de plasticité du matériau, on exerce sur lui une pression par l'intermédiaire du piston de la cellule de mesure (figure I.8). Il est préférable d'exercer cette pression à une température T_i intermédiaire entre la température de transition T_{t_1} et la température de fusion T_f ; la plasticité diminuant beaucoup lorsque la température décroît, si on effectuait cette opération près de la température T_{t_1} , la pression exercée serait élevée et il y aurait risque de déformation de la fenêtre de téflon de la cellule, d'où la nécessité d'opérer en deux étapes :

- première étape : à la température T_i , la cellule étant

ouverte, on comprime le matériau plastique, par déplacement du piston de court-circuit, jusqu'à son rejet par le canal de remplissage.

- seconde étape : on ferme la cellule à la température T_i

et on comprime le matériau ; puis, tout en gardant la cellule close, on la refroidit jusqu'à la température T_{t_1} ; on ouvre alors la cellule et on observe, pendant le retour à la pression atmosphérique, le refoulement du matériau par le canal de remplissage.

Nous montrerons qu'au terme de cette seconde étape, il est probable que la cellule est complètement remplie et que le matériau est homogène.

Mais il faut qu'à la fin de cette opération, le piston de court-circuit soit dans le plan de référence cc'.

On est donc amené à réaliser à part l'expérience suivante : la première étape étant achevée, le cristal étant à la température T_i et à la pression atmosphérique, on ferme la cellule et on cherche quel déplacement maximal Δl_M , on peut donner au piston sans risquer de déformer la fenêtre de téflon.

Connaissant Δl_M , on fait en sorte qu'à la fin de la première étape, le piston soit à une distance comprise entre Δl_M et $\frac{1}{2} \Delta l_M$ environ du plan cc'. La seconde étape s'effectue alors comme on l'a indiqué plus haut.

Le polycristal étant formé, on mesure le coefficient de réflexion $\rho(f)$ à cellule ouverte et à température croissante à partir de T_{t1} , et on en déduit ϵ^* .

II.3.2. Discussion sur la validité de la méthode de formation du polycristal en phase plastique I et sur les résultats obtenus

Les résultats publiés dans la littérature sur la phase plastique I, aux fréquences hertziennes, sont souvent divergents. Nous pensons que cela résulte de la difficulté de réaliser un polycristal plastique et parfaitement homogène. Aussi, notre premier souci est de vérifier avec le plus grand soin la reproductibilité de nos résultats ; cette vérification doit permettre d'apprécier la qualité du polycristal et en même temps de mettre en évidence une éventuelle déformation de la fenêtre de la cellule, sous l'action de la pression.

Pour étudier la reproductibilité de la formation du polycristal, nous donnons sur les figures (II.7a, II.7b, II.8a, II.8b, II.9a, II.9b) des résultats obtenus en changeant certaines conditions de mesure :

- nous indiquons, (points ▲), les valeurs de ϵ' et celles de ϵ'' obtenues sur des échantillons polycristallins formés selon la méthode en deux étapes.

- sur les figures (II.9a, II.9b), (points ●), nous donnons les valeurs de ϵ' et celles de ϵ'' , obtenues quand on comprime le polycristal à -40°C , à cellule ouverte, en amenant le piston de court-circuit en une seule étape, dans le plan de référence cc'. Si à partir de -40°C , on relève les valeurs de ϵ' et de ϵ'' à température croissante (points ●), on retrouve les points (▲) de la mesure faite en deux étapes. Cette expérience prouve donc que la première étape de formation des polycristaux suffit pour remplir la cellule complètement à la température T_i .

Il faut rappeler à ce propos, que la seconde étape de formation des polycristaux serait inutile si on pouvait réaliser aussi facilement la compression à la température T_{t1} qu'à la température T_i , c'est-à-dire si le polycristal gardait sensiblement la même plasticité dans cette plage de température.

- Le polycristal, formé en deux étapes, est sous pression atmosphérique à la température T_{t1} ; on ferme la cellule et on réchauffe le polycristal. On obtient les points (x) sur les figures (II - 7 a, II - 7 b, II - 8 a, II - 8 b, II - 9 a, II - 9 b). On remarque, sur ces figures, que les courbes $\epsilon'(T)$ et $\epsilon''(T)$ diffèrent de celles obtenues quand le polycristal est à la pression atmosphérique (points ▲), par une pente plus faible. Si on ouvre la cellule, à une température égale ou supérieure à T_i , figures (II - 7 a, II - 7 b, II - 8 a, II - 8 b), les valeurs de ϵ' et ϵ'' (points ⊙) sont sensiblement les mêmes que celles obtenues dans l'expérience en deux étapes (points ▲). Si on réchauffe le polycristal, l'accord persiste.

Cette dernière expérience apporte donc la preuve de la validité de la méthode de formation des polycristaux.

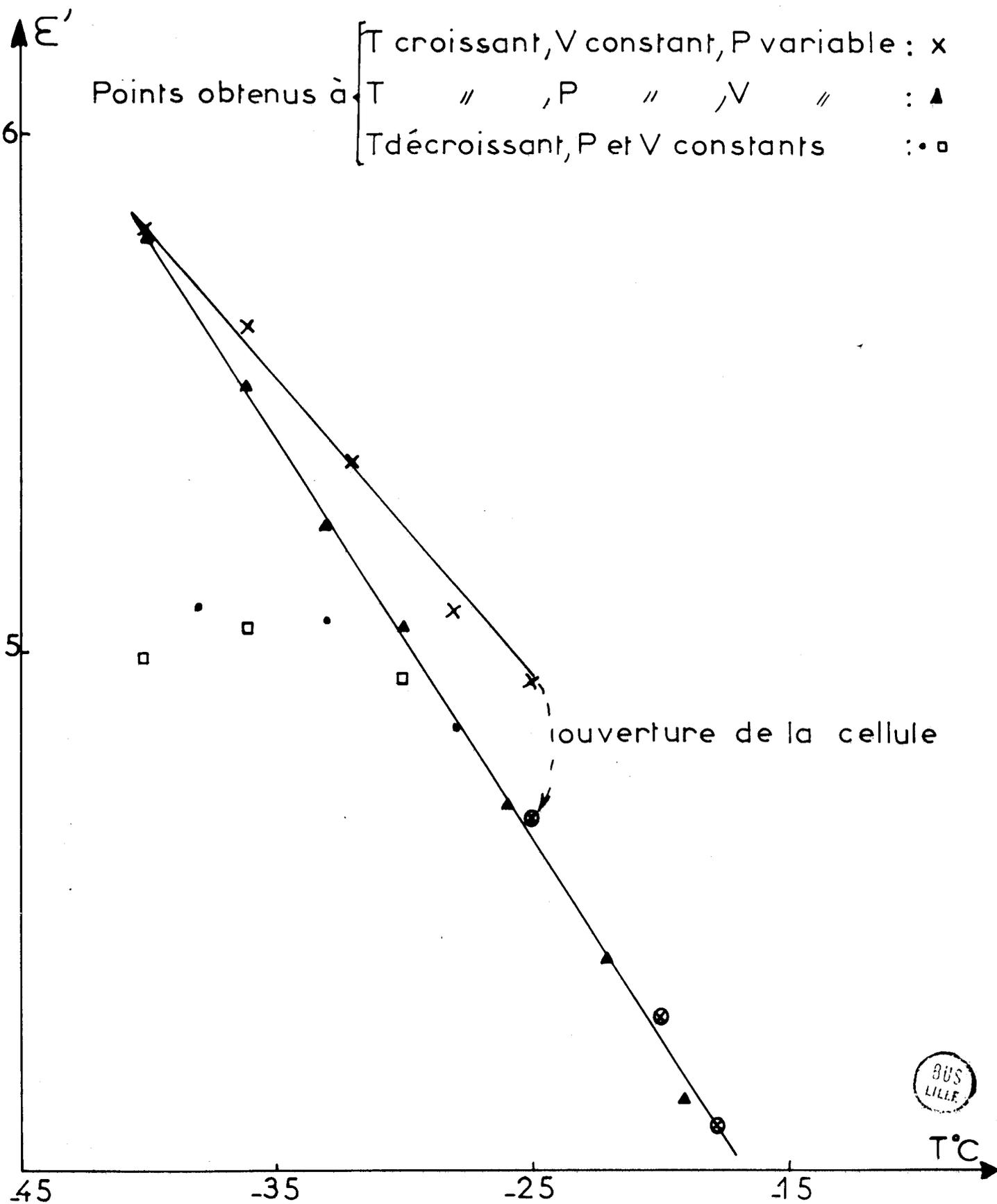
Remarques :

1 - On remarque sur chacune des figures (II - 7 a, II - 7 b, II - 8 a, II - 8 b, II - 9 a, II - 9 b) que les différences de pente entre les deux courbes obtenues, l'une sur un échantillon de volume constant (points x), l'autre sur un échantillon à la pression atmosphérique (points ▲), augmentent du chlorure de tertiobutyle au bromure de tertiobutyle et au 1.1.1-trichloroéthane.

2 - Le polycristal étant à la pression atmosphérique à -40°C , figures (II - 9 a, II - 9b), points (⊙), et remplissant complètement la cellule on fait décroître la température de -40°C à -48°C , (points ◻ et •) ; ϵ' et ϵ'' diminuent quand la température diminue. Ce résultat, en désaccord avec celui de l'expérience en deux étapes, montre l'influence de la contraction du matériau. Il est à noter que ce désaccord est moins prononcé pour le chlorure de tertiobutyle que pour le bromure de tertiobutyle et le 1.1.1-trichloroéthane.

Les deux remarques précédentes s'expliquent aisément si l'on se

Figure II 7a: Bromure de Tertiobutyle, Phase I



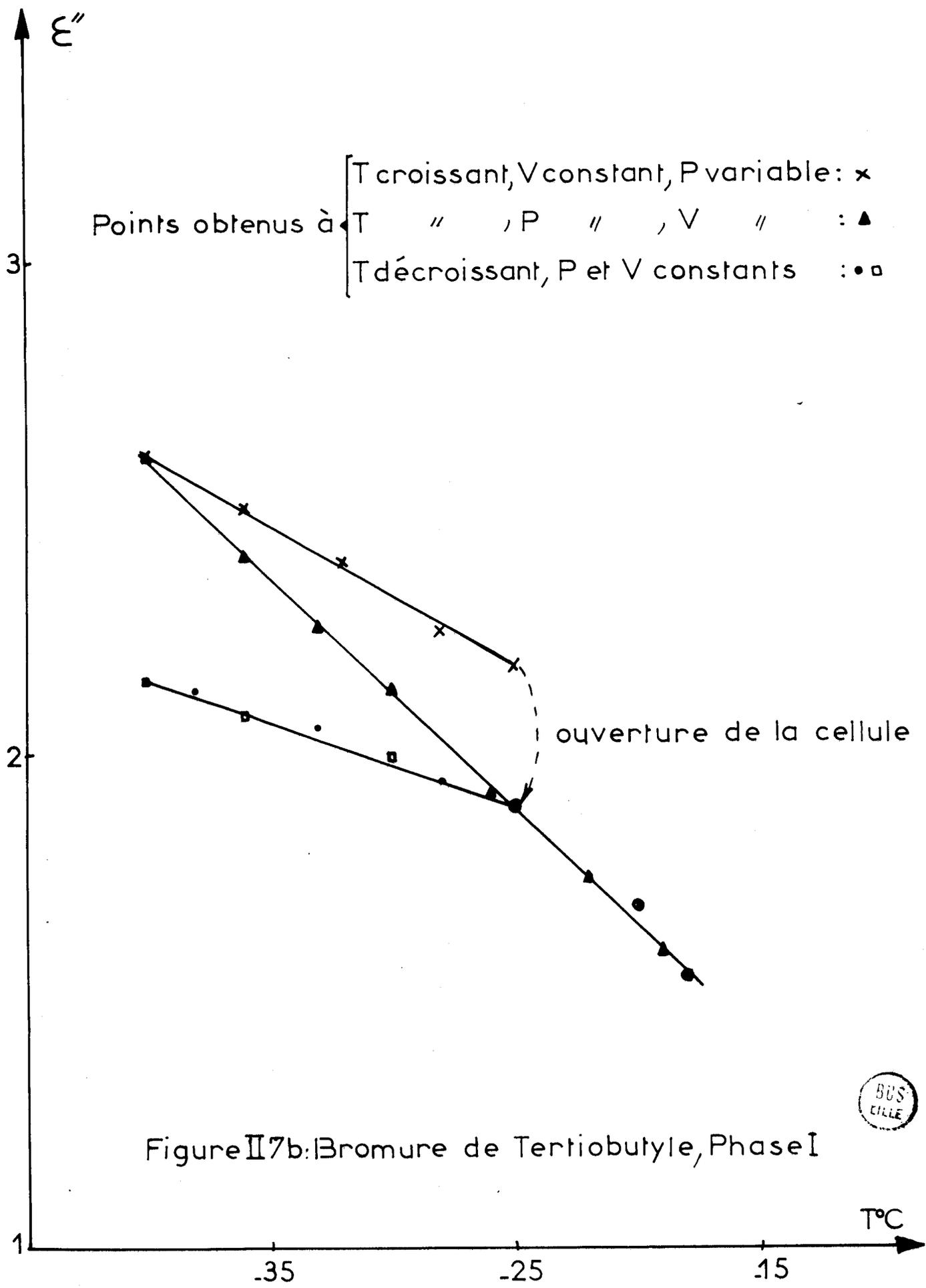


Figure II 7b: Bromure de Tertibutyle, Phase I



Points obtenus à $\left\{ \begin{array}{l} T \text{ croissant, } V \text{ constant, } P \text{ variable: } \times \\ T \text{ " " , } P \text{ " " , } V \text{ " " : } \blacktriangle \\ T \text{ décroissant, } P \text{ et } V \text{ constants : } \bullet \square \end{array} \right.$

Figure II 8a: Chlorure de Tertio-butyle
Phase I

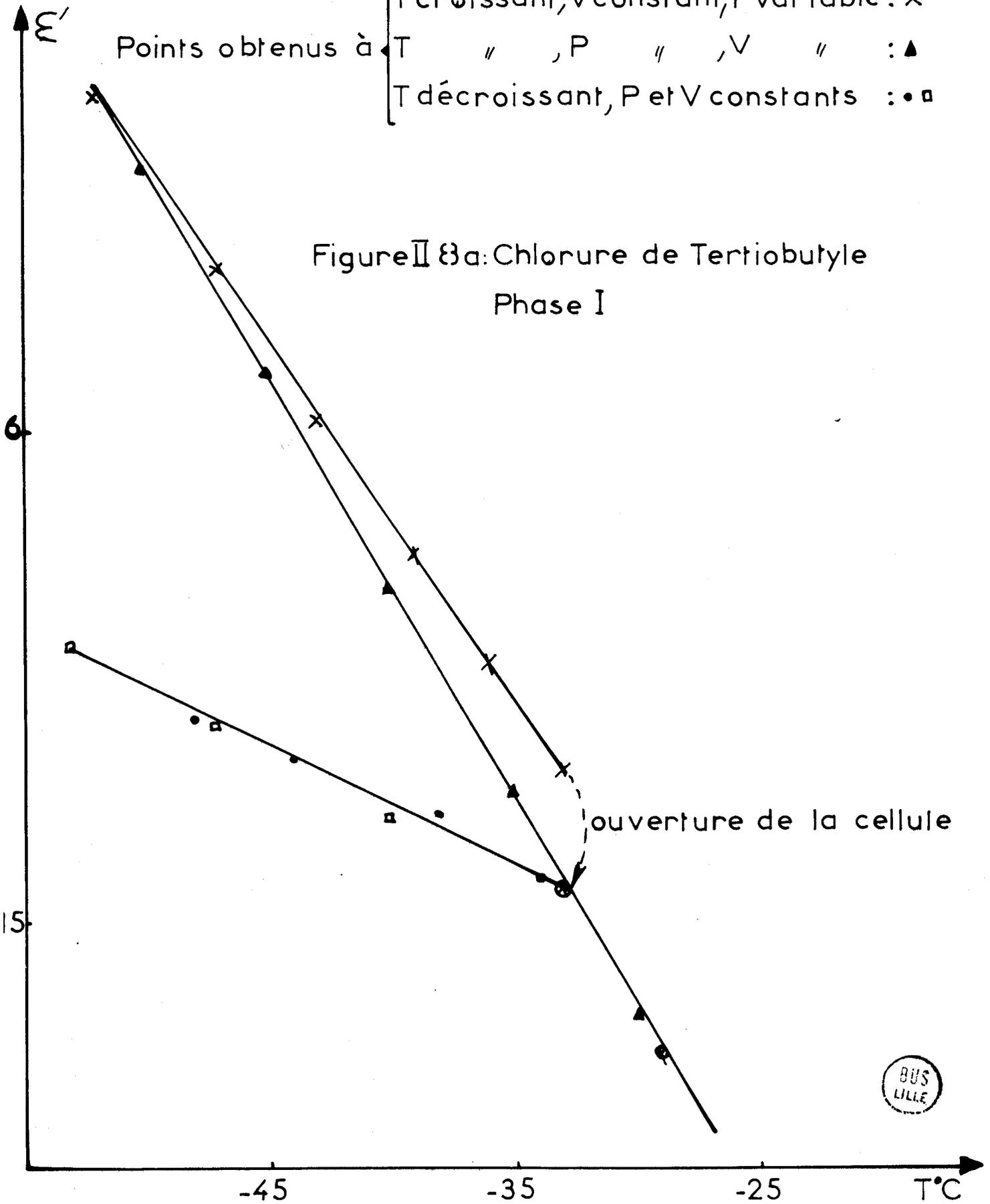


Figure II 8b: Chlorure de Tertibutyle, Phase I

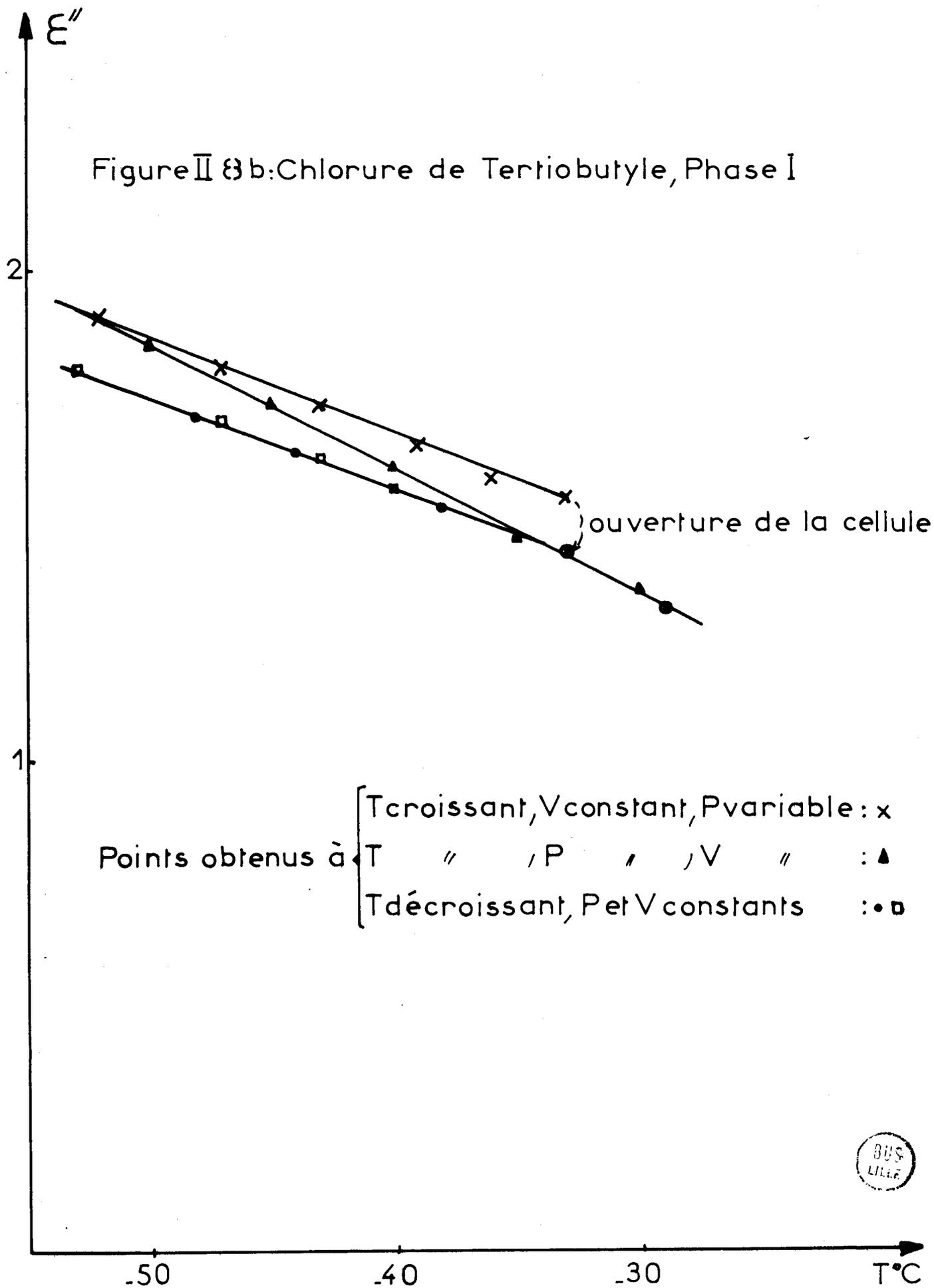


Figure II 9 a: 111-trichloroéthane, Phase I

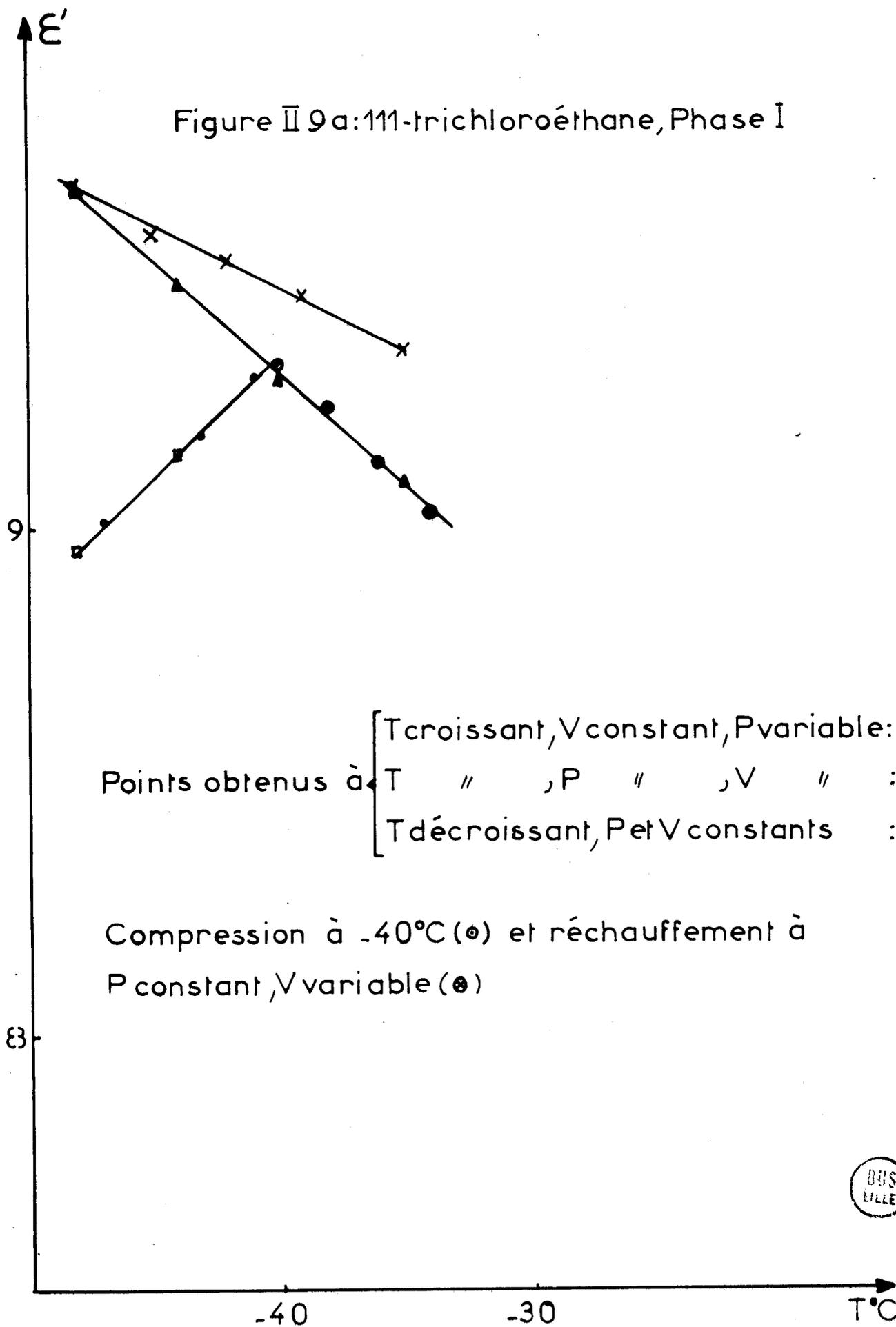


Figure II 9b: 111-trichloroéthane, Phase I

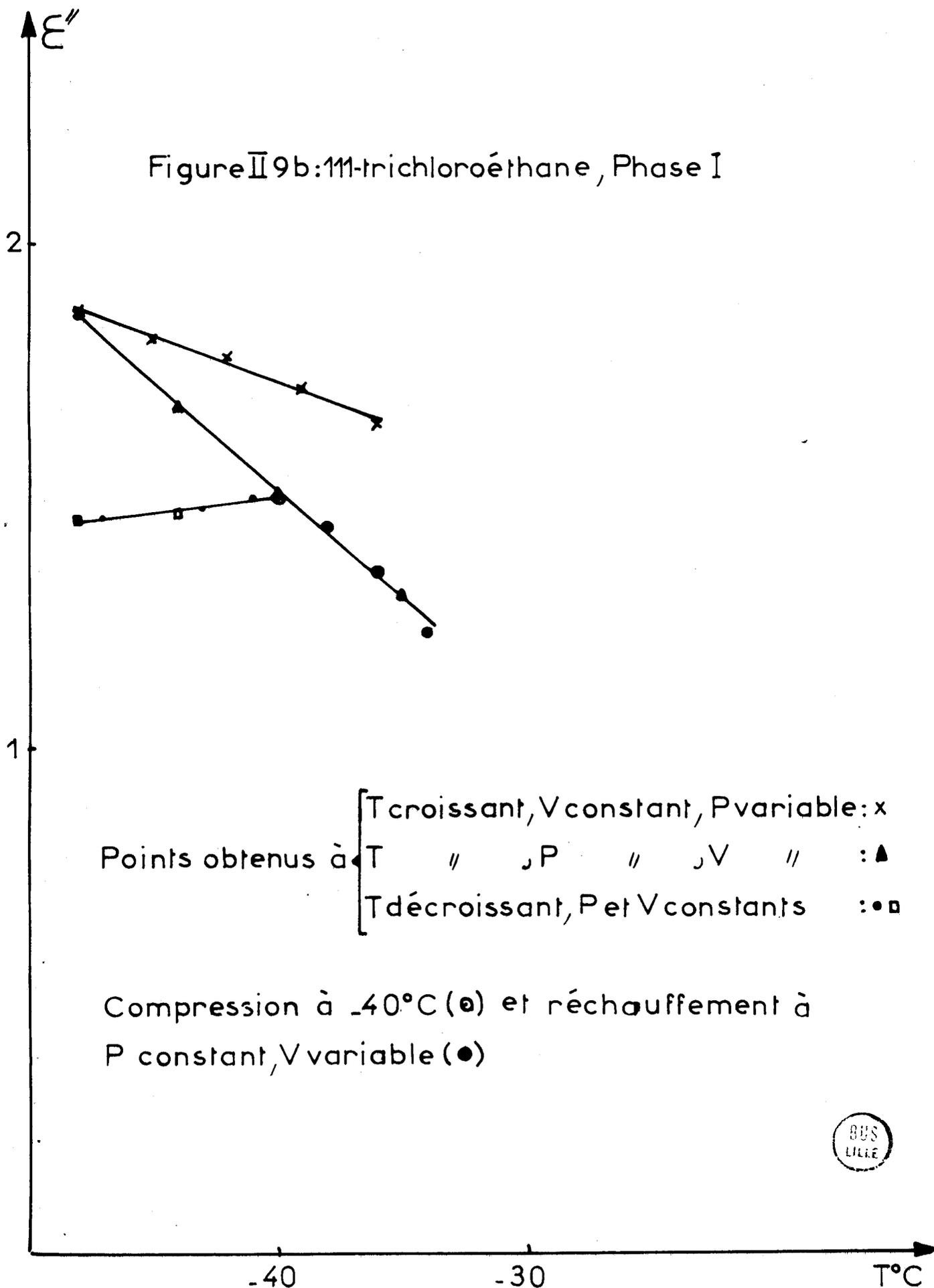
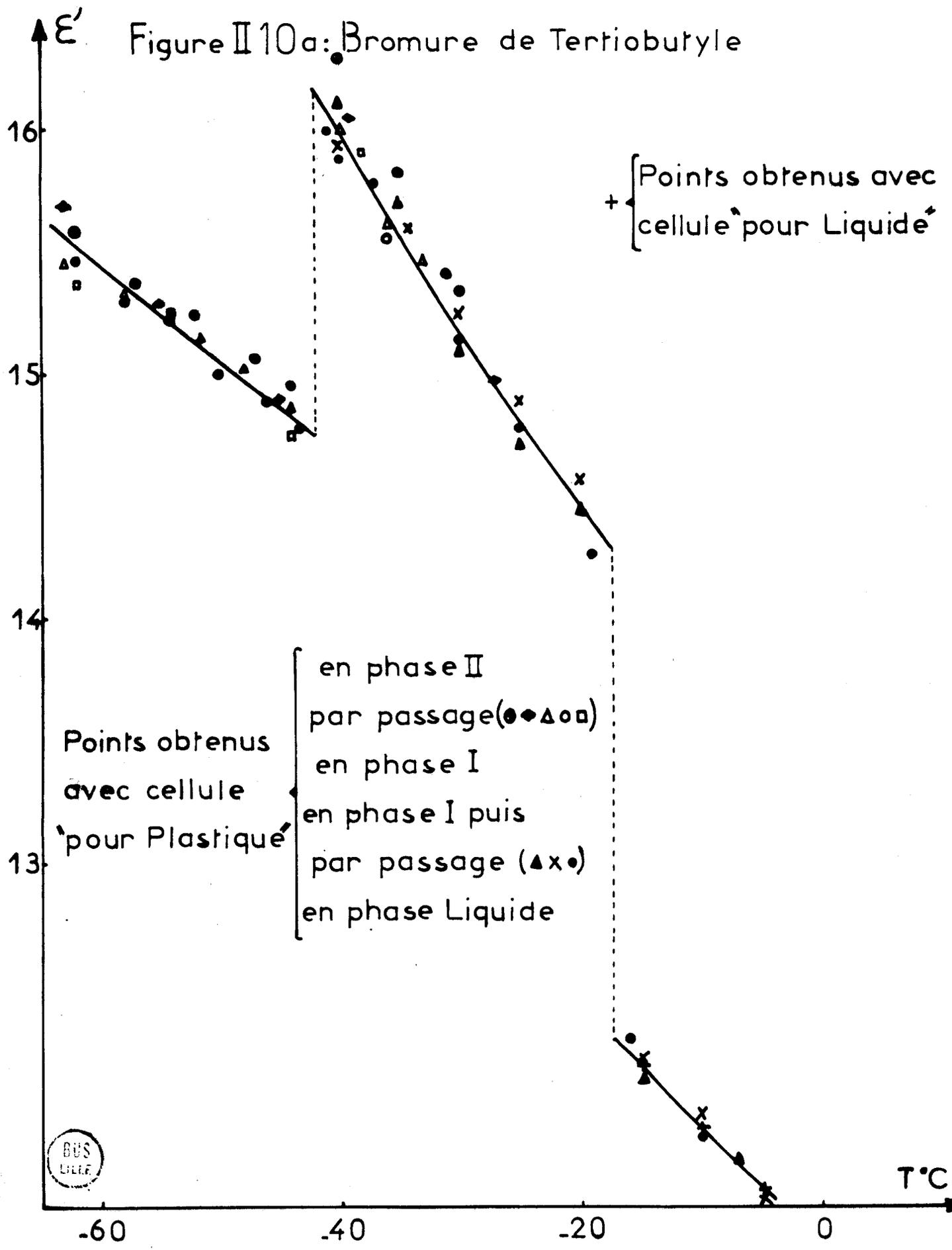


Figure II 10a: Bromure de Tertiobutyle



+ { Points obtenus avec cellule pour Liquide }

Points obtenus avec cellule pour Plastique

en phase II par passage (●◆△□)
 en phase I en phase I puis par passage (▲x●)
 en phase Liquide



$T^{\circ}\text{C}$

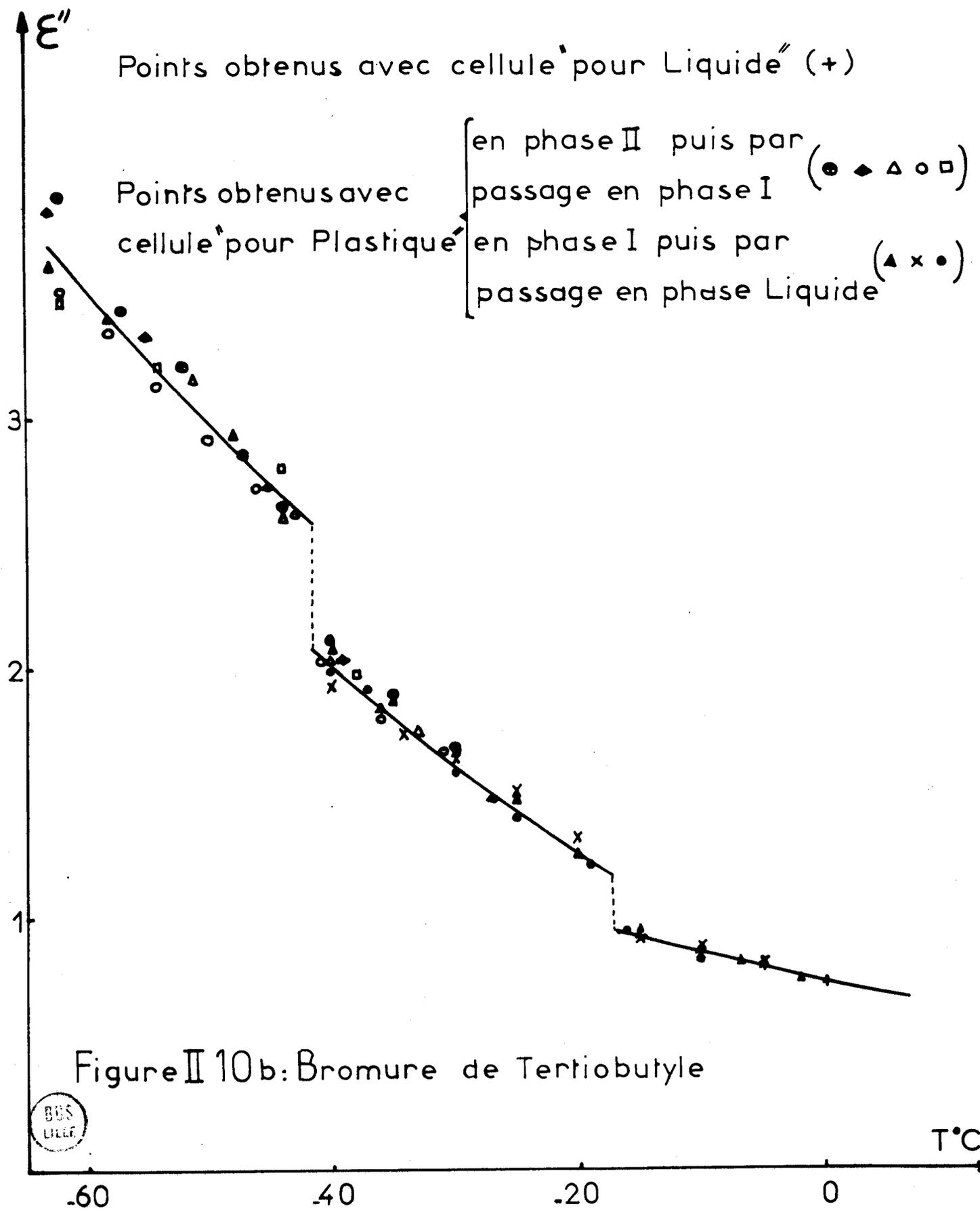
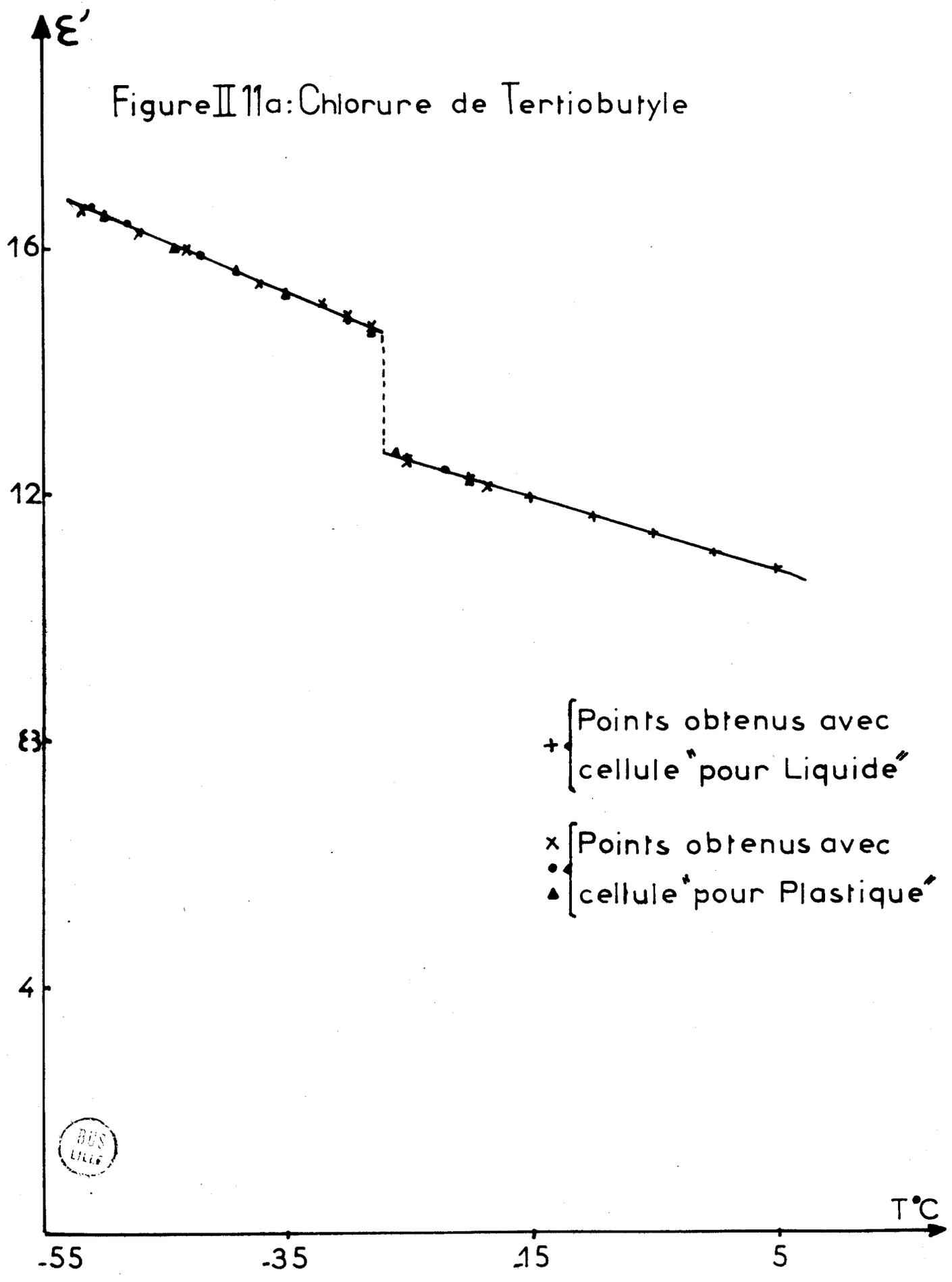


Figure II 11a: Chlorure de Tertibutyle



+ { Points obtenus avec
cellule "pour Liquide"

x { Points obtenus avec
cellule "pour Plastique"



Figure II 11b: Chlorure de Tertio-butyle

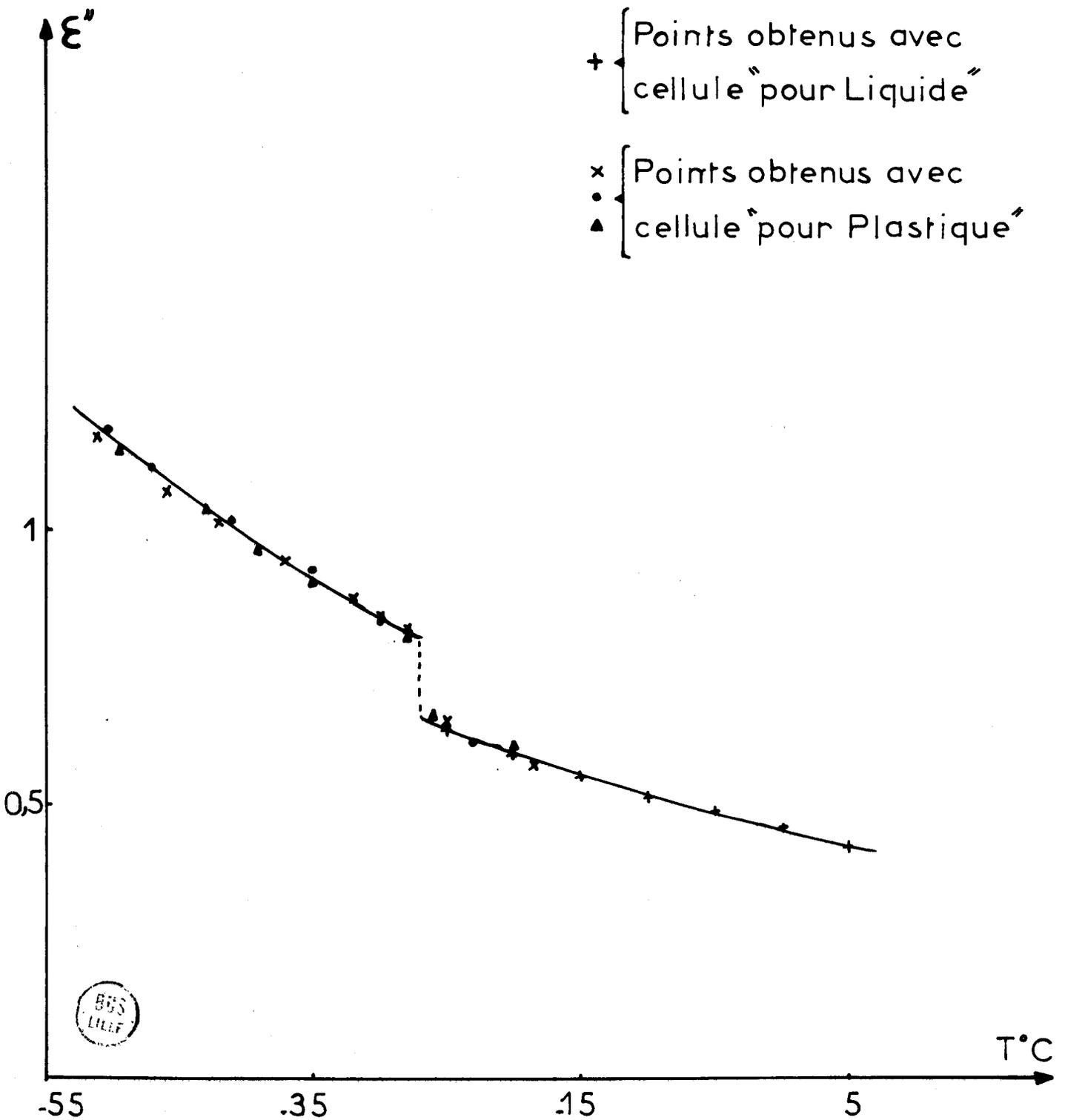
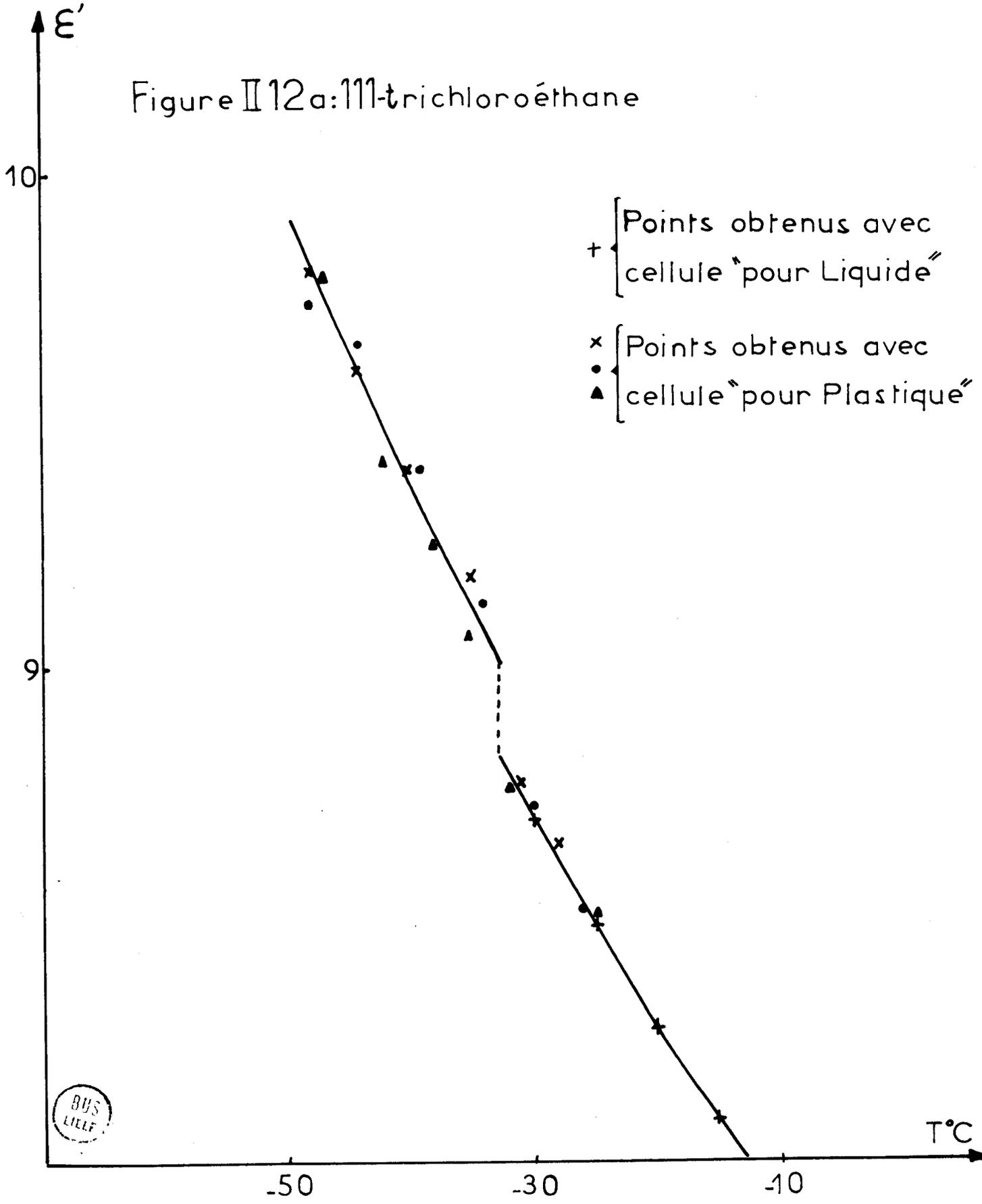


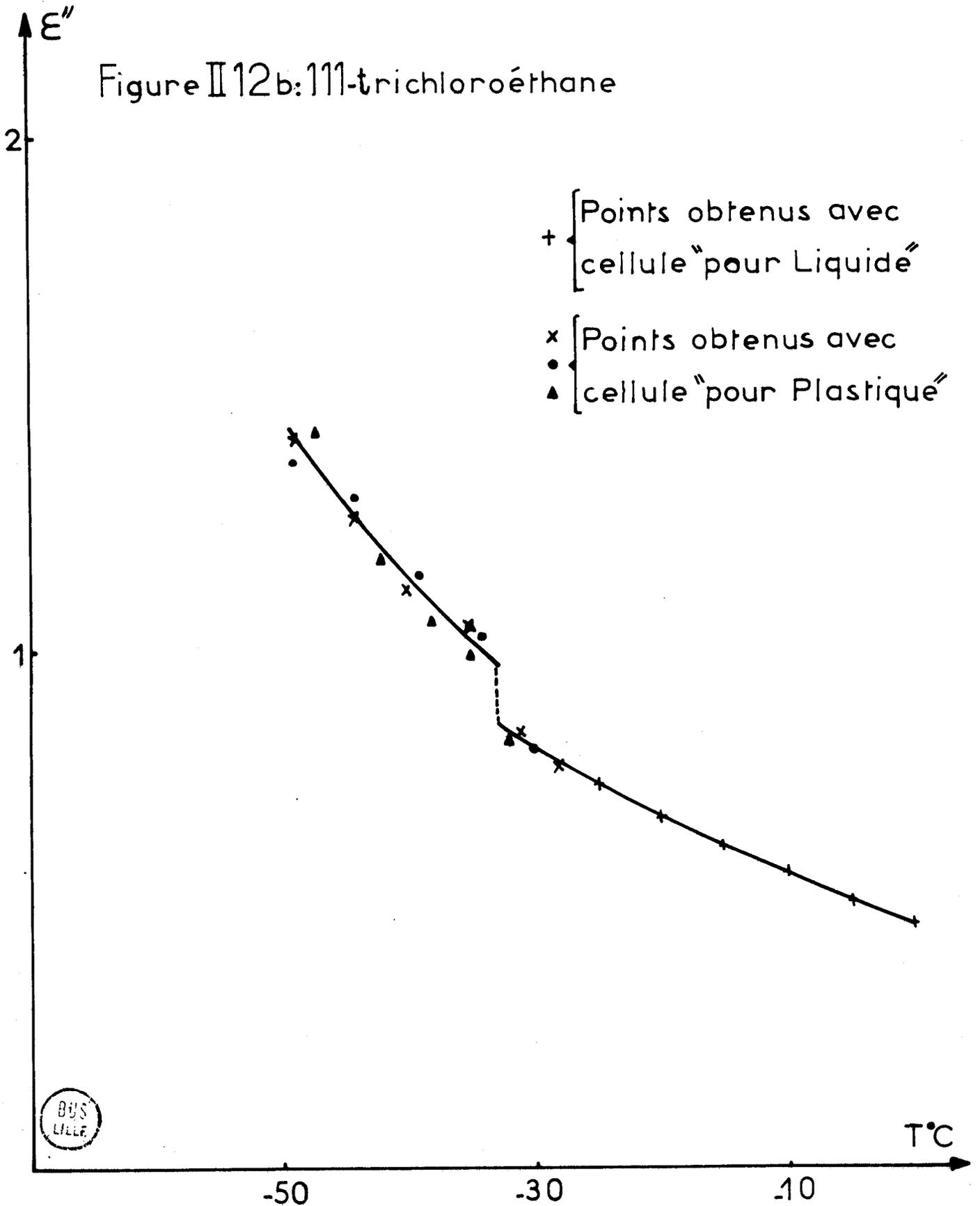
Figure II 12a: 111-trichloroéthane



BUS
LILLE

$T^{\circ}\text{C}$

Figure II 12b: 111-trichloroéthane



BUS
LILLE

réfère aux variations de densité de ces corps avec la température, tableau (II.13) [42,43,52, ...].

Nous pensons avoir atteint le but fixé, à savoir la réalisation, à toute température en phase plastique I, d'un polycristal homogène emplissant complètement la cellule.

Il reste à s'assurer maintenant que la mesure de ϵ^x est correcte, ce que l'on va vérifier en effectuant le passage de la phase plastique à la phase liquide. Le problème est en effet de savoir si cette technique de formation du polycristal n'introduit pas, par elle-même, une erreur systématique due à la déformation du plan d'entrée de la cellule soumis à une pression trop élevée. Cette déformation éventuelle doit se conserver au retour en phase liquide ; en effet le matériau est à la pression atmosphérique dans les deux phases et l'écart de température subi par le téflon au passage de la phase plastique I à la phase liquide est trop étroit pour induire une nouvelle déformation accentuant ou corrigeant celle qui existe éventuellement en phase plastique I. Donc, pour déceler cette éventuelle déformation, il suffit de comparer les résultats obtenus au passage en phase liquide avec ceux du paragraphe II.2 de ce chapitre. Cette comparaison est faite sur les figures (II - 10, II - 11, II - 12) ; on n'y constate aucun écart notable entre les deux types de résultats. Néanmoins, nous avons pris la précaution de changer souvent la fenêtre de téflon.

Il faut enfin noter que cette méthode de formation des polycristaux ne nécessite pas de "recuire" le matériau, opération longue habituellement pratiquée et consistant à faire effectuer au polycristal plusieurs cycles entre la température de fusion T_f et la température de transition T_{t1} , dans le but d'améliorer sa qualité. Nous avons vérifié qu'une telle opération ne modifiait pas les résultats ; il faut néanmoins prendre la précaution, avant d'effectuer cette opération, de fermer la cellule à la température T_{t1} .

II.3.3. Cas particulier du bromure de tertio-butyle en phase ----- plastique II -----

Au passage de la phase plastique I à la phase plastique II du bromure de tertio-butyle, le matériau étant à la pression atmosphérique et sa

densité augmentant, la cellule n'est plus remplie entièrement. On se heurte donc au même problème que précédemment en phase I. De plus, la plasticité du matériau, en phase II, est si faible qu'il est pratiquement impossible de le comprimer, à cause du risque de déformation de la fenêtre de téflon. On le comprime donc en phase I, près de la température de transition T_{t1} où la plasticité est encore importante. La cellule est maintenue fermée lors de la compression et lors du passage en phase II jusqu'à T_{t2} , température de transition entre la phase II et la phase "basse-température". La mesure s'effectue alors à température croissante après ouverture de la cellule près de T_{t2} .

Examinons la reproductibilité des résultats sur cette phase plastique II.

Nous constatons, sur les figures (II - 10), que les écarts relatifs entre plusieurs mesures, aussi bien pour ϵ' que pour ϵ'' , sont du même ordre de grandeur près de T_{t2} et de T_{t1} . Nous pensons que la cellule doit être complètement remplie dans toute la plage de température de la phase plastique II. A l'appui de cette hypothèse, nous donnons le résultat suivant : sur les figures (II - 13 a, II - 13 b), nous avons reporté les points (x) correspondant à l'expérience à cellule fermée et les points (\blacktriangle) correspondant à l'expérience à cellule ouverte, le polycristal étant dans les deux cas à la pression atmosphérique près de la température T_{t2} . Si à -45°C , on ouvre la cellule, le point obtenu (\bullet) est voisin du point (\blacktriangle) ; cet accord persiste lorsque la température du polycristal augmente.

Si l'on veut maintenant essayer de mettre en évidence une éventuelle déformation de la fenêtre de téflon, sous l'action de la pression, il suffit de repasser en phase plastique I où l'on dispose de références connues. La figure (II - 10) montre que l'influence de cette éventuelle déformation est négligeable. Il faut signaler toutefois que la fenêtre a souvent été changée.

Nous retiendrons donc, en conclusion, que les résultats des mesures de la permittivité du bromure de tertio-butyle sont aussi valables en phase plastique II qu'en phase plastique I.

Figure II 13a: Bromure de Tertiobutyle, Phase II

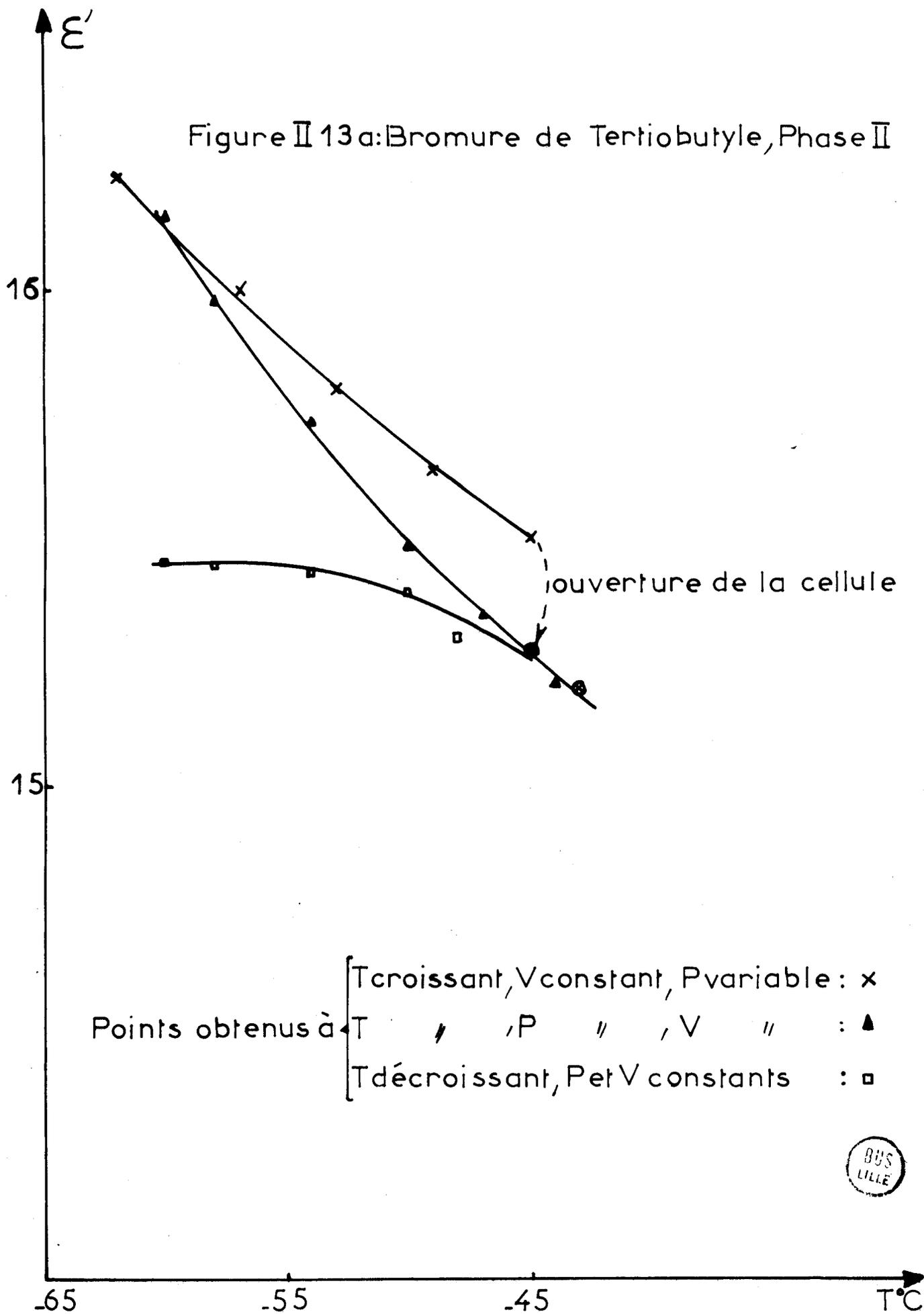
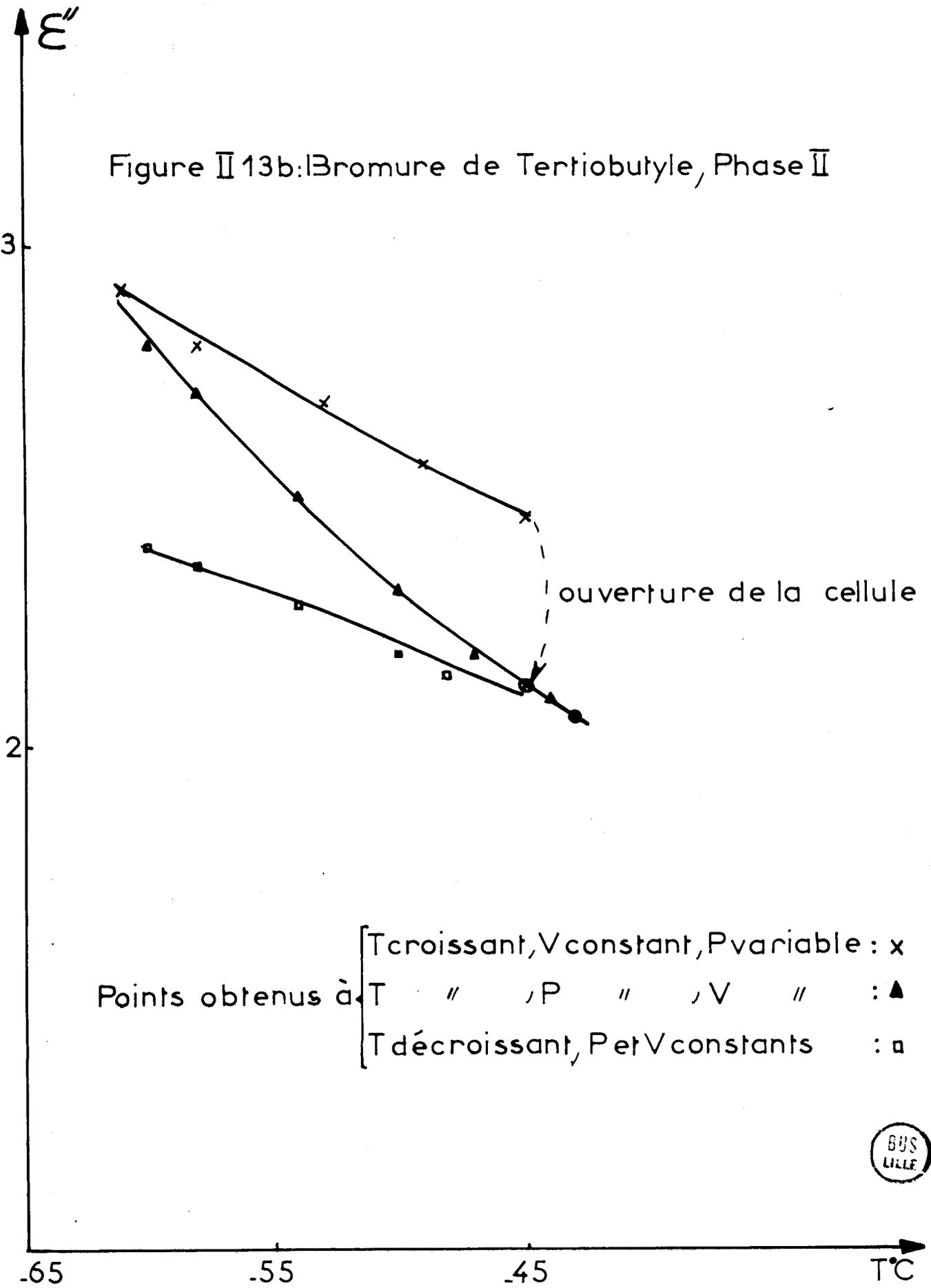


Figure II 13b: Bromure de Tertiobutyle, Phase II



Remarque :

Le cristal étant à la pression atmosphérique à -45°C , figure (II - 13 a), on le refroidit jusque -60°C , points (o) ; on constate que la pente de la courbe donnant ϵ' en fonction de la température, est négative. Rappelons qu'en phase plastique I, dans les mêmes conditions d'expérience, nous avons obtenu (figure II - 7a) une pente d'abord négative, puis positive. Nous nous servirons de cette remarque dans le prochain chapitre.

II.3.4. Résultats des mesures de ϵ^x en phases plastiques

Les longueurs des cellules utilisées pour chacun des trois corps, en phases plastiques, sont données dans le tableau (II.14). Avec chaque cellule, nous avons fait au moins trois mesures, en formant à chaque fois un nouveau polycristal ; les valeurs de ϵ' et ϵ'' , données dans les tableaux (II - 15 a, II - 15 b, II - 16, II - 17), sont donc des moyennes sur trois mesures au moins. Dans ces tableaux, les fréquences de travail varient d'une température à l'autre ; nous rappelons que ces fréquences correspondent aux minimums du coefficient de réflexion et que les fréquences de ces minimums varient avec la température.

§ II.4. RESUME DE L'ENSEMBLE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX DANS TOUTES LES PHASES.
COMPARAISON DE CES RESULTATS A CEUX DE LA LITTERATURE

Nous avons tracé les courbes $\epsilon'(f)$ et $\epsilon''(f)$, non reproduites dans le présent travail, représentant les variations de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence. Ce travail a été effectué de 5°C en 5°C ,

- de $+60^{\circ}\text{C}$ à -49°C pour le 1.1.1-trichloroéthane
- de $+50^{\circ}\text{C}$ à -64°C pour le bromure de tertiobutyle
- de $+45^{\circ}\text{C}$ à -54°C pour le chlorure de tertiobutyle.

A partir de ces courbes, on peut construire d'autres courbes $\epsilon'(T)$ et $\epsilon''(T)$, représentant les variations de ϵ' et ϵ'' en fonction de la température pour des fréquences fixes.

Longueur des cellules utilisées (en mm)	$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$		$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	CH_3CCl_3
	Phase I	Phase II	Phase I	Phase I
40	X	X	X	X
30	X	X	X	X
25	X	X	X	X
20	X	X	X	X
17	X	X	X	X
14	X	X	X	
12		X	X	
11		X		
8		X		

Tableau II 14

Phase Corps	Liquide	Plastique I	Plastique II
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$	
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	
CH_3CCl_3	$1,65 \cdot 10^{-3}$		

Tableau II 13 Variation de la densité avec la température

- 40° C		- 35° C		- 30° C		- 25° C		- 20° C	
f (GHz)	ϵ''	f (GHz)	ϵ'	f (GHz)	ϵ''	f (GHz)	ϵ'	f (GHz)	ϵ''
1,10	16,12	1,115	15,70	1,13	15,28	1,145	14,88	1,16	14,50
1,405	15,95	1,42	15,60	1,435	15,25	1,455	14,80	1,475	14,40
1,88	15,85	1,90	15,50	1,925	15,15	1,95	14,75	1,975	14,35
2,265	15,70	2,29	15,40	2,32	14,95	2,35	14,60	2,38	14,25
2,36	15,75	2,39	15,35	2,415	14,95	2,45	14,55	2,485	14,15
2,84	15,45	2,87	15,15	2,905	14,80	2,945	14,45	2,985	14,10
3,16	15,15	3,195	14,90	3,23	14,65	3,275	14,30	3,32	14
3,345	15,10	3,38	14,85	3,42	14,60	3,47	14,30	3,52	14
	4,15		3,75		3,40		3,10		2,85

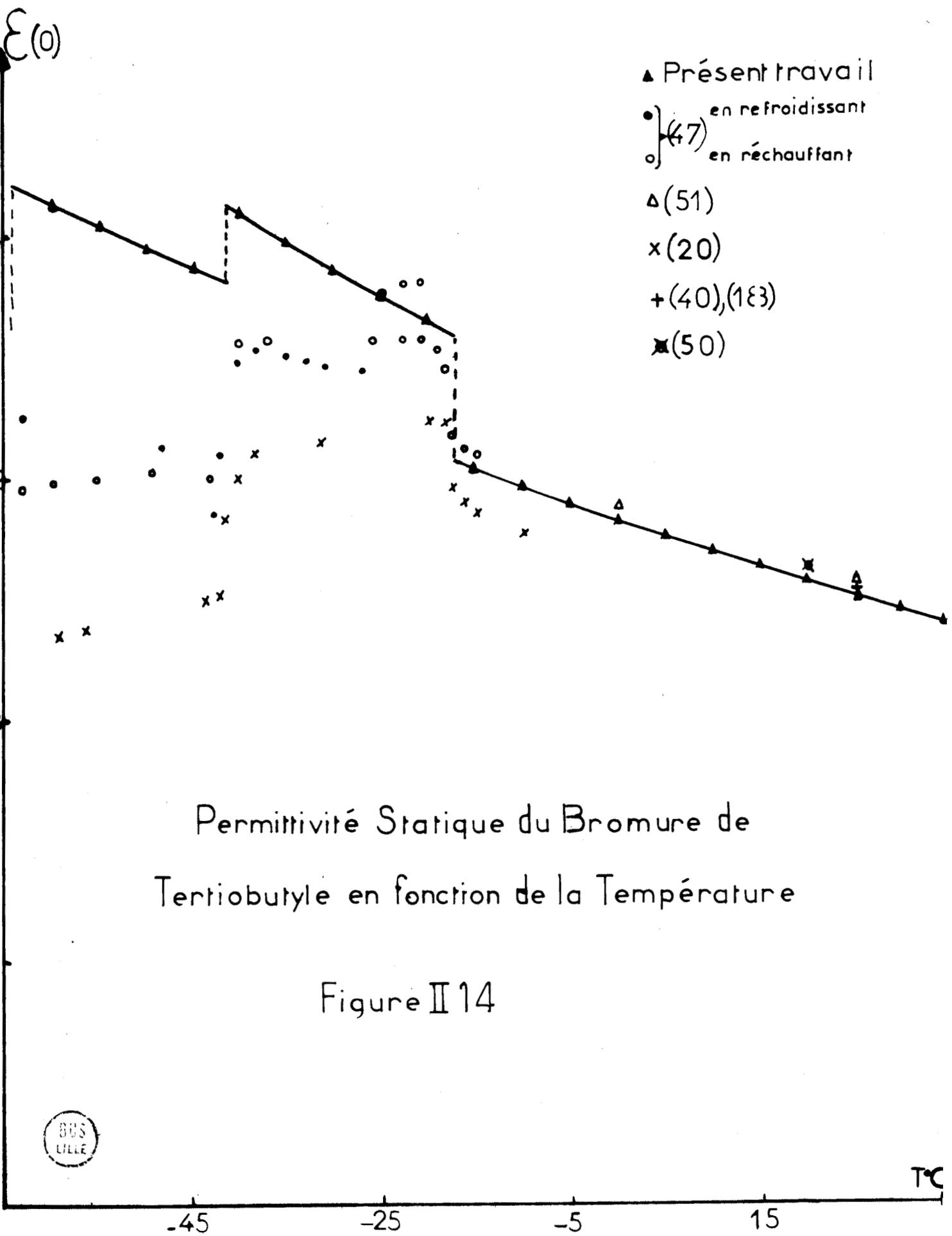
Tableau II 15 a : Permittivité complexe du bromure de tertiobutyle, en phase plastique I, obtenue par mesures sur l'analyseur de réseaux.

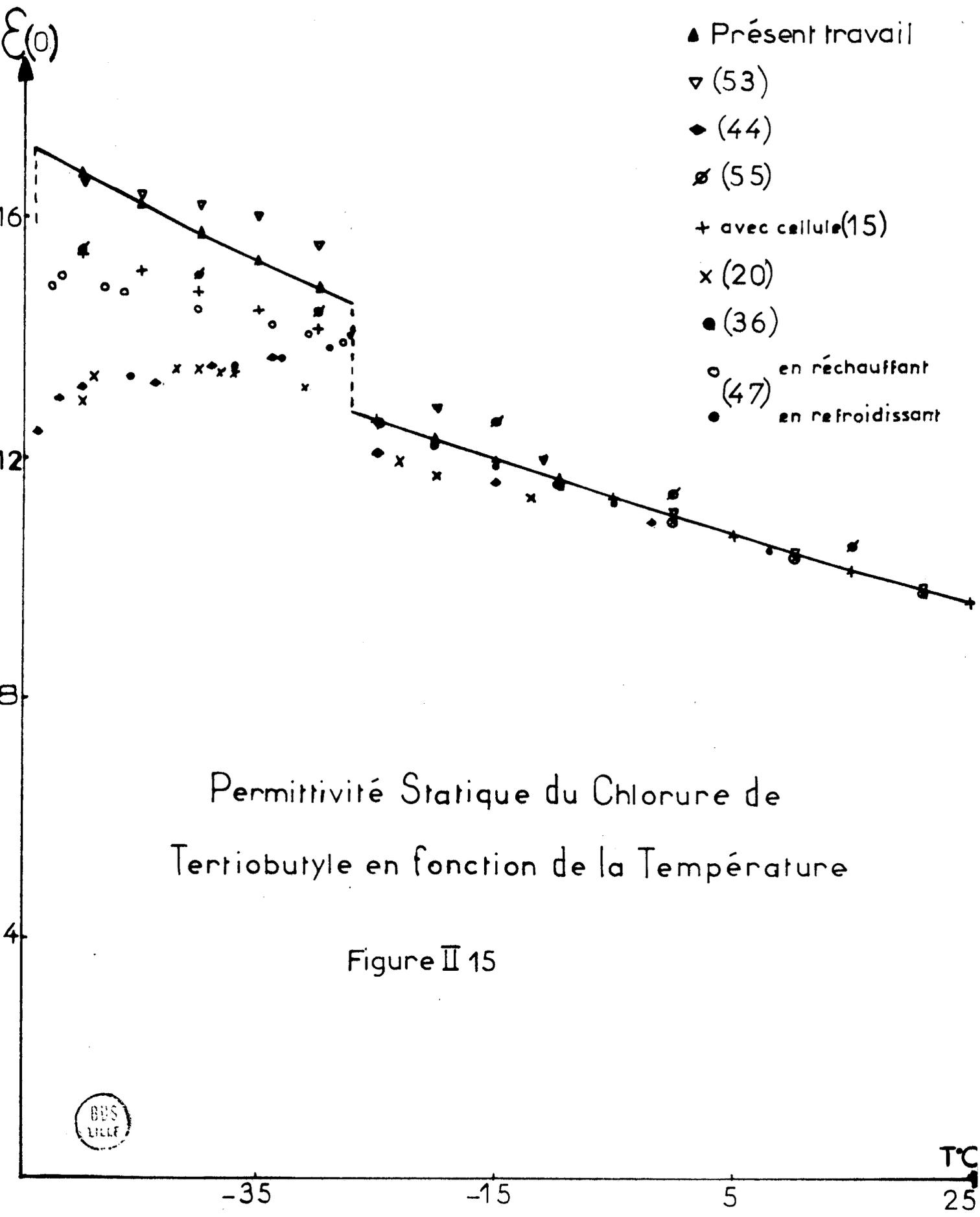


- 48° C			- 44° C			- 40° C			- 35° C		
f (GHz)	ϵ'	ϵ''									
1,49	10	1,10	1,515	9,75	1	1,545	9,5	0,90	1,58	9,25	0,85
1,79	9,80	1,40	1,82	9,60	1,29	1,85	9,40	1,18	1,885	9,15	1,03
2,415	9,65	1,85	2,435	9,45	1,69	2,46	9,25	1,52	2,505	9	1,33
2,885	9,55	2,18	2,91	9,38	2,02	2,94	9,20	1,85	2,975	9	1,65
3,07	9,35	2,35	3,09	9,20	2,13	3,125	9	1,90	3,16	8,80	1,60
3,575	9,25	2,50	3,61	9,10	2,35	3,66	8,95	2,20	3,705	8,80	2

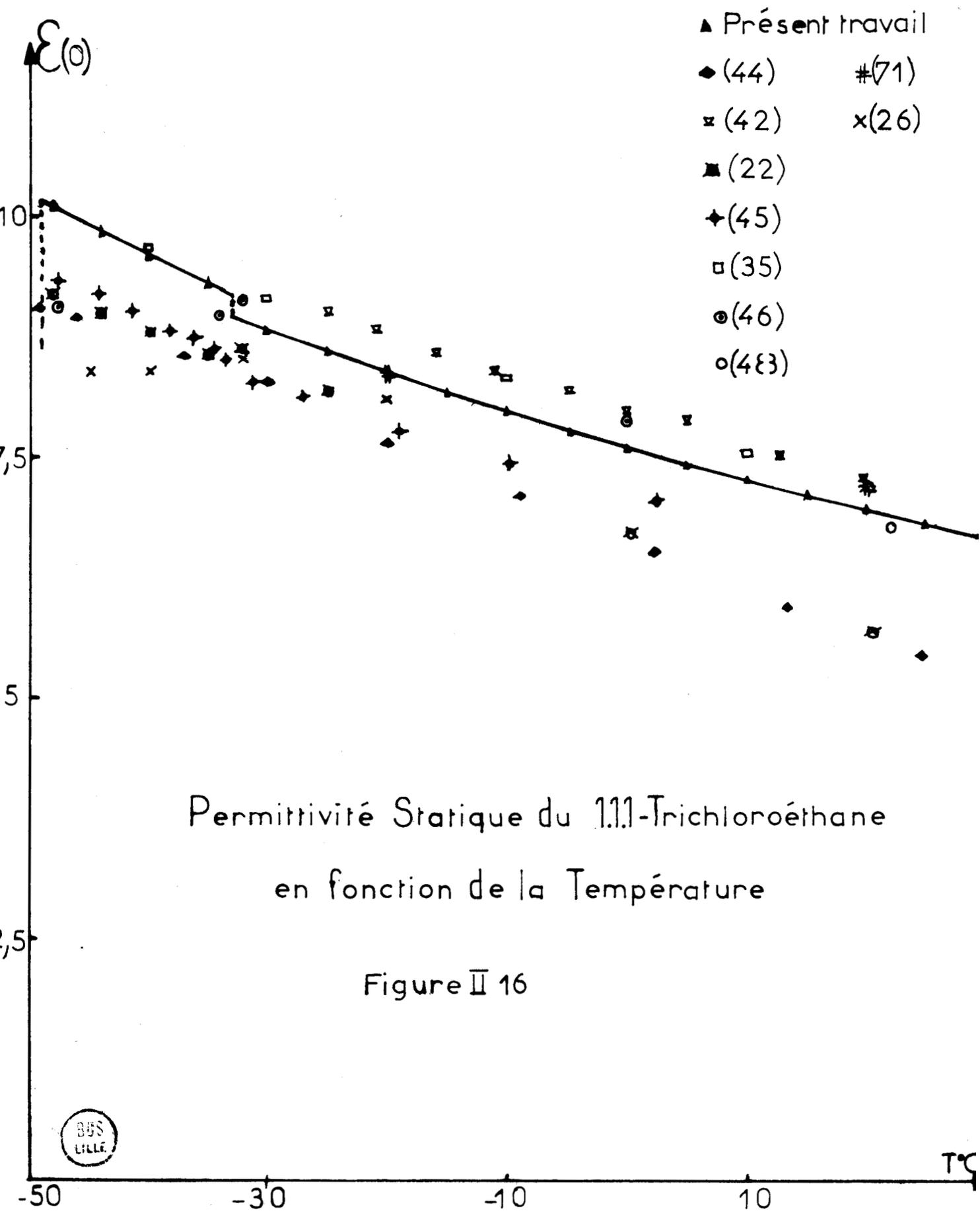
Tableau II 17 : Permittivité complexe du 111- trichloroéthane, en phase plastique I, obtenue par mesures sur analyseur de réseaux.







T°C



Permittivité Statique du 1,1,1-Trichloroéthane
 en fonction de la Température

Figure II 16



II.4.1. Courbes donnant la permittivité statique $\epsilon(o)$ en fonction de la température

Rappelons qu'en extrapolant la courbe $\epsilon'(f)$ à $f = 0$, on obtient $\epsilon(o)$ à 1% alors que la méthode de mesure classique (paragraphe I.1.3.) donne $\epsilon(o)$ avec une précision de 3%.

Nous représentons, sur les figures (II - 14, II - 15, II - 16), les courbes donnant l'évolution de $\epsilon(o)$ avec la température, pour les trois corps étudiés. On remarque que la valeur de $\epsilon(o)$ augmente au passage de la phase liquide à la phase plastique I et diminue au passage de la phase plastique I à la phase plastique II du bromure de tertibutyle.

Nous reproduisons sur la figure (II - 15), les résultats que nous avons obtenus en mesurant directement $\epsilon(o)$ (points +) selon la méthode exposée au paragraphe I.1.3. et en utilisant les cellules mises au point par DECOSTER [15]. En phase plastique la cellule est de type condensateur plan. Pour pallier les différentes variations de volume du matériau, déjà mentionnées dans ce travail, on rapproche, à une température voisine de $T_i^{(*)}$, les plaques du condensateur, puis on "recuit" le cristal dans le but d'éliminer les inhomogénéités.

On constate, sur la figure (II - 15), deux différences entre les résultats des deux types d'expérience : d'une part dans la discontinuité $\Delta\epsilon(o)$ au passage de la phase liquide à la phase plastique I, d'autre part dans la pente de la courbe donnant $\epsilon(o)$ en fonction de la température, en phase plastique I.

A la vue de ces résultats, nous pensons que la technique de formation des polycristaux, employée dans la méthode de mesure directe de la permittivité statique, ne permet pas d'éliminer complètement les inhomogénéités et qu'elles doivent s'accroître quand la température diminue.

(*) : Rappelons que T_i est une température voisine du milieu du domaine d'existence de la phase plastique I.

Avant de comparer nos résultats à ceux d'autres auteurs, remarquons qu'on peut prévoir le sens de variation de $\epsilon(o)$ avec la température. En effet, il est bien connu qu'en phase plastique, les molécules gardent une liberté orientationnelle comparable à celle qu'elles ont en phase liquide [33, 22, 76, ...] ; par suite, l'application d'un champ électrique statique ou lentement variable avec le temps, E, tendra à diminuer le désordre orientationnel, ce qui correspond, du point de vue thermodynamique, à une diminution de l'entropie. Or FROHLICH [70] a montré que l'entropie en présence du champ, S(T), s'écrit en fonction de l'entropie en absence de champ $S_o(T)$:

$$S(T) = S_o(T) + \frac{1}{2} \frac{\partial \epsilon(o)}{\partial T} E^2$$

La différence [S(T) - $S_o(T)$] étant négative, la pente $\frac{\partial \epsilon(o)}{\partial T}$ est donc nécessairement négative.

Nous avons reporté, sur les figures (II - 14, II - 15, II - 16), les valeurs de $\epsilon(o)$ données dans la littérature :

- pour le bromure de tertiobutyle, il existe, à notre connaissance, peu de résultats publiés, tant en phase liquide qu'en phases plastiques.

- pour le chlorure de tertiobutyle et le 1.1.1-trichloroéthane, les résultats sont assez divergents en phase plastique. En phase liquide, l'accord des différents résultats est meilleur. Pour ne pas surcharger les figures (II - 15, II - 16) nous ne donnons pas toutes les références bibliographiques ; on peut aussi consulter les références suivantes [48, 77, 78, 79..].

II.4.2. Courbes donnant l'évolution de $\epsilon'(T)$ et $\epsilon''(T)$ avec la

température à des fréquences fixes

Pour alléger l'exposé, nous ne donnons ici que les résultats relatifs au bromure de tertiobutyle qui nous paraissent être les plus intéressants pour deux raisons :

- ce corps présente deux phases plastiques.

- on ne trouve, dans la littérature, que peu de résultats portant sur la mesure de la permittivité complexe de ce corps, dans toutes ses phases ; de plus ces résultats nous paraissent douteux.

On trouvera, en annexe 3, les résultats relatifs au chlorure de tertio-butyle et au 1.1.1-trichloroéthane.

Nous donnons, sur les figures (II - 17, II - 18), les courbes $\epsilon'(T)$ et $\epsilon''(T)$ représentant respectivement l'évolution de ϵ' et de ϵ'' en fonction de la température. On constate que la pente des courbes $\epsilon'(T)$, dans chaque phase, diminue à mesure que la fréquence croît et change même de signe dans la phase plastique II. L'allure des courbes $\epsilon''(T)$ se caractérise, quand la fréquence croît, par une augmentation de pente dans chacune des phases et par une augmentation de la discontinuité, $\Delta \epsilon''$, au passage de la phase liquide à la phase plastique I.

Nous reproduisons, sur les figures (II - 19 a, II - 19 b), nos résultats, extrapolés à 9,315 GHz, et ceux d'autres auteurs. En phase liquide, l'accord est bon en général. En phases plastiques, les mesures de POWLES et Al [58] nous paraissent erronées ; ces auteurs, qui ont travaillé sur des échantillons polycristallins fortement comprimés, obtiennent des pertes nulles ($\epsilon'' = 0$) à 9,315 GHz pour le chlorure de tertio-butyle, alors que nous obtenons $\epsilon'' = 5,95$ à -40°C (Cf. Annexe 3).

Nous donnons également, sur les figures (II - 20, II - 21), l'évolution, avec la température, du coefficient d'absorption, α , qui a été déterminé, aux fréquences 18,5 GHz et 26 GHz, selon la méthode de mesure directe de α décrite en Annexe 2. Nous comparons ces résultats à ceux déduits, (points x) de la relation (110), ($\alpha = \frac{\omega \epsilon''}{n c}$), où ϵ' et ϵ'' sont calculés à partir des relations (202) et (203) et des valeurs du temps de relaxation τ_D extraites des mesures de ϵ^x sur l'analyseur de réseaux. L'accord entre les deux types de résultats est bon en phase liquide ; en phase plastique, on note une divergence inférieure ou égale à 10%.

- ▲ 1GHz
- △ 2,5GHz
- 4 GHz
- + 7 GHz

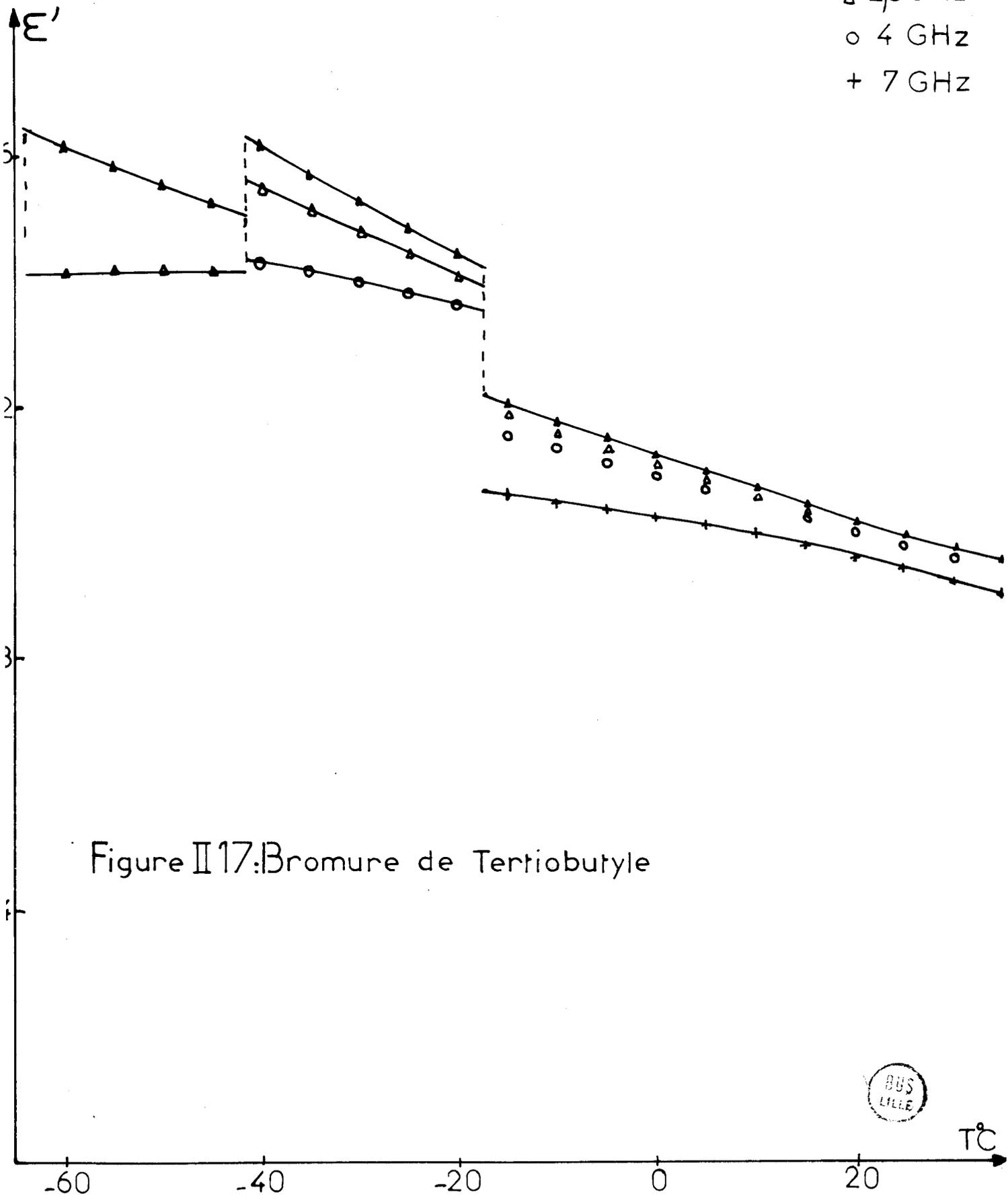
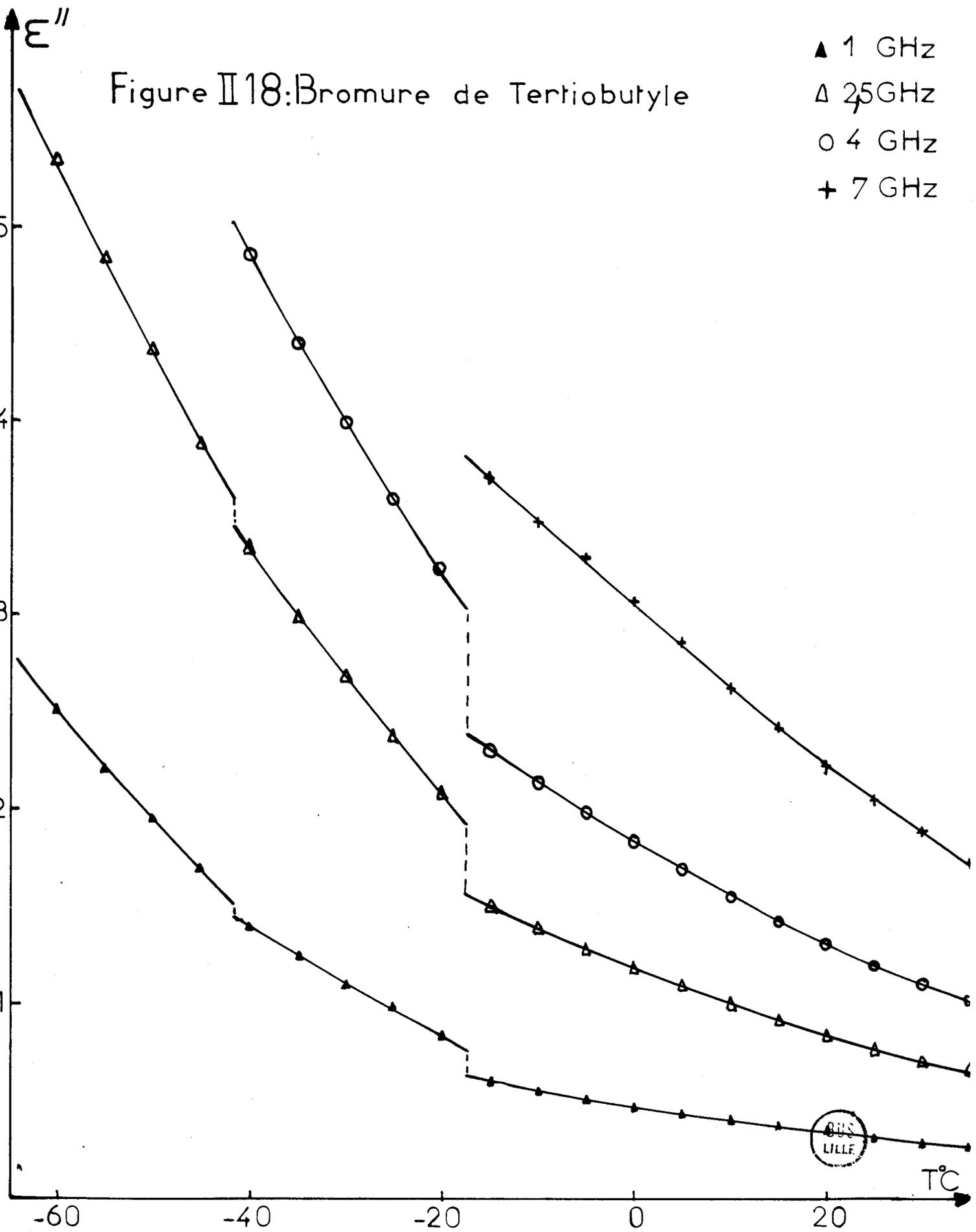


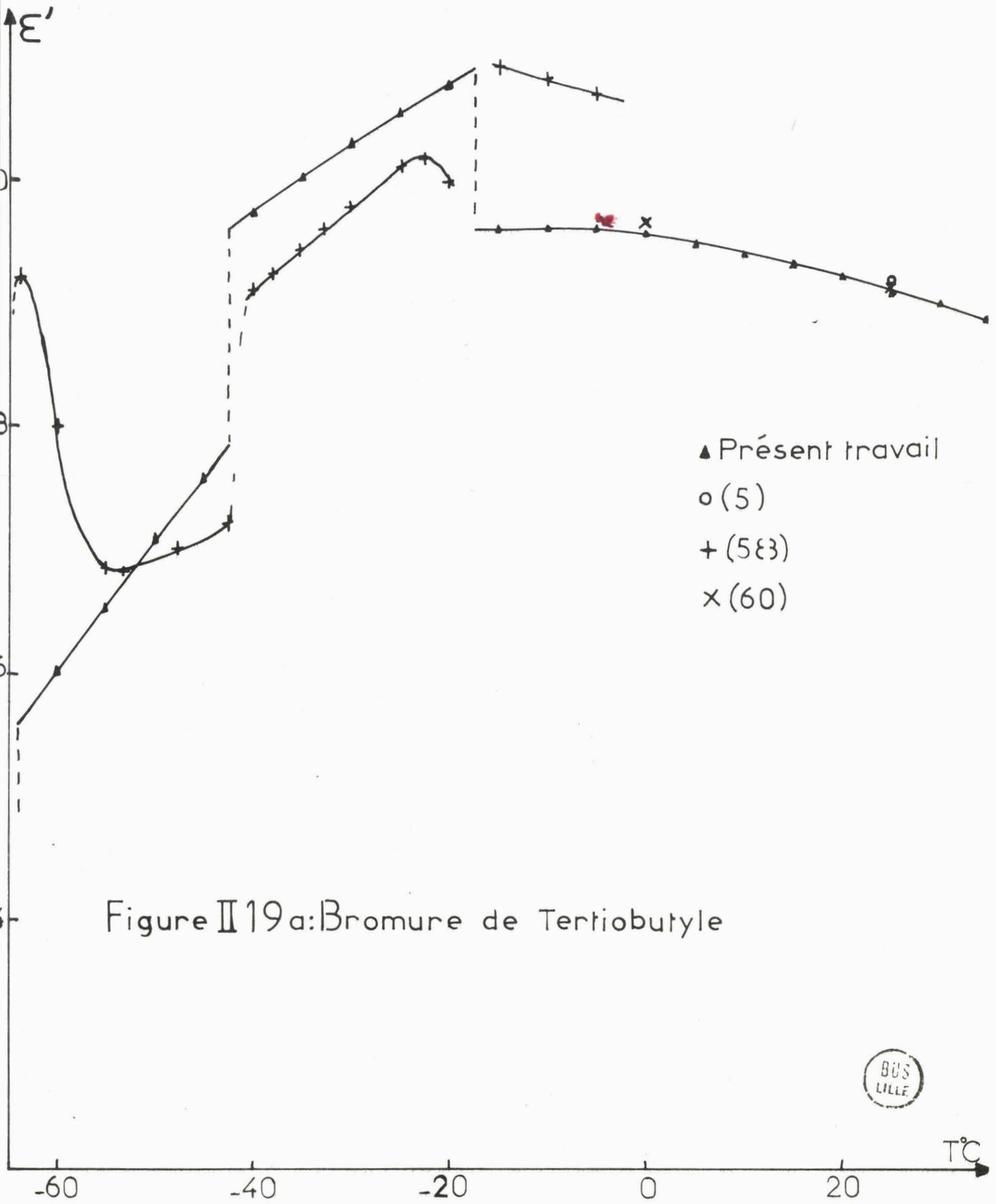
Figure II 17: Bromure de Tertibutyle



T°C



$f = 9,315 \text{ GHz}$



- ▲ Présent travail
- (5)
- + (58)
- × (60)

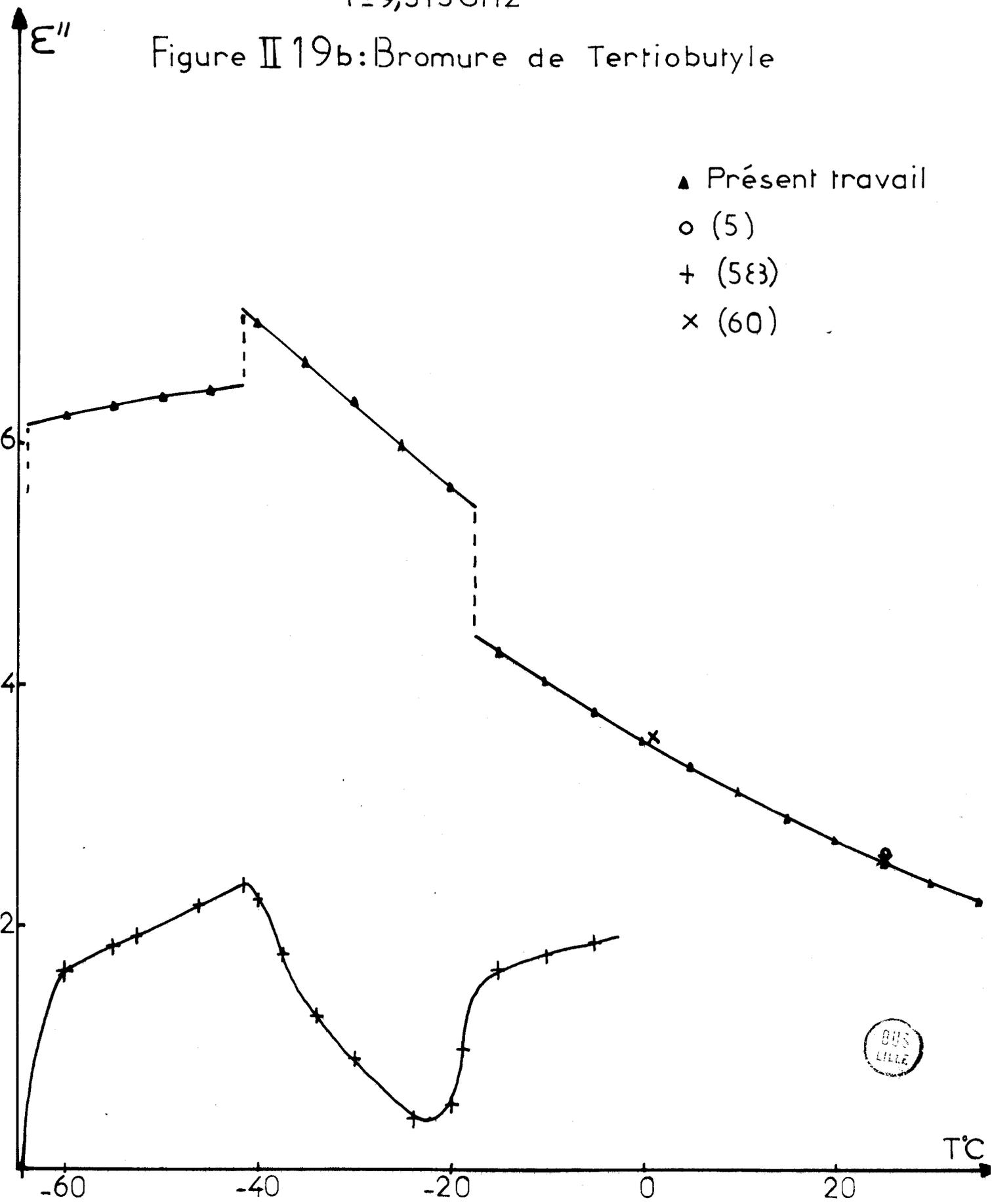
Figure II 19 a: Bromure de Tertiobutyle



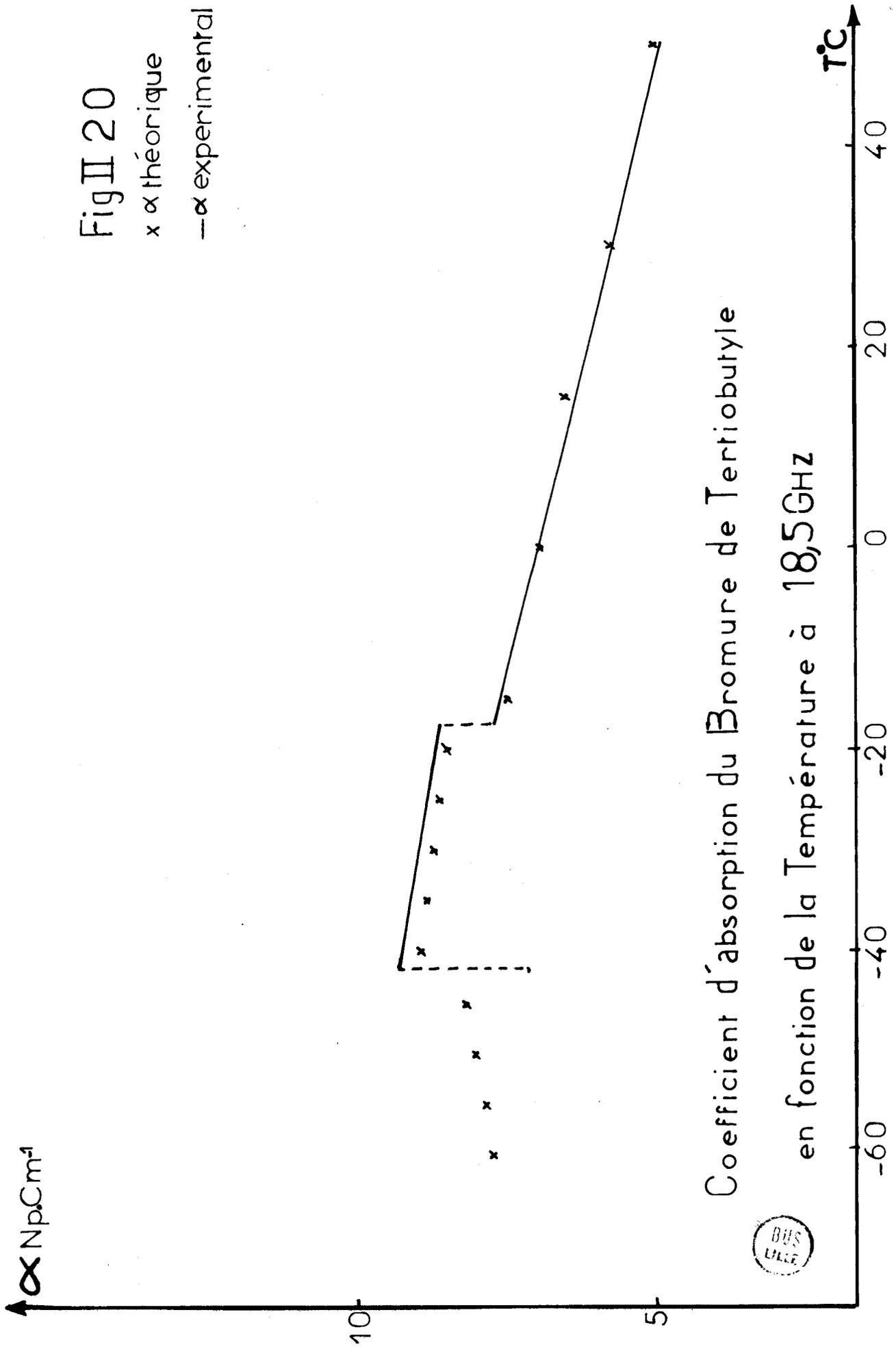
T°C

$f = 9,315 \text{ GHz}$

Figure II 19b: Bromure de Tertiobutyle



BUS LILLE

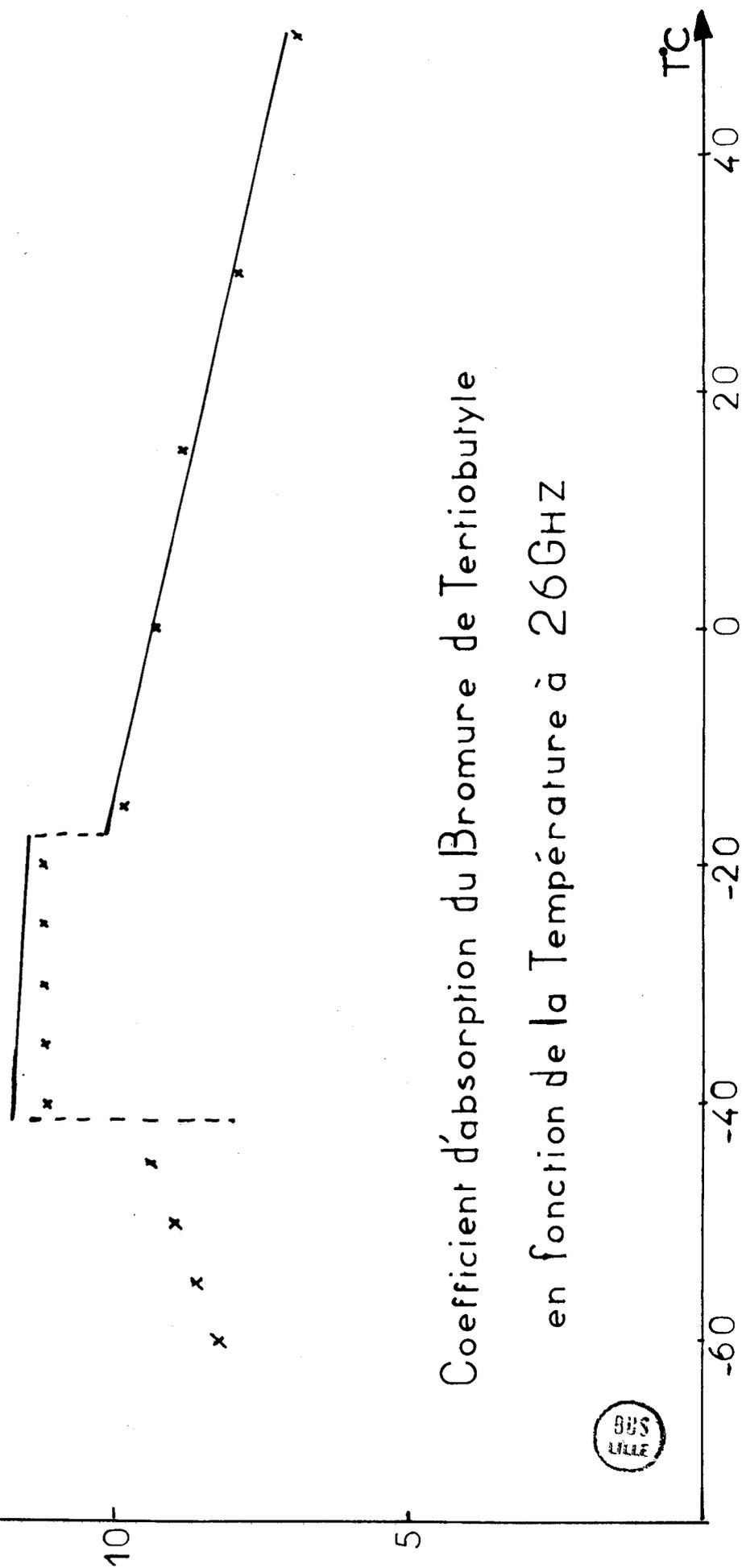


$A \propto Np \cdot \text{cm}^{-1}$

Fig II 21

x \propto théorique

— \propto expérimental



BUS
LILLE

T°C	(CH ₃) ₃ CBr	(CH ₃) ₃ CCl		CH ₃ CCl ₃		CH ₃ CCl ₃ -CCl ₄
	$\tau_{AR}(10^{-12}s)$	$\tau_{AR}(10^{-12}s)$	τ_{BC}	$\tau_{AR}(10^{-12}s)$	τ_{BC}	$\tau_{BC}(10^{-12}s)$
60				4,14	4,32	2,65
50	4,830			4,46		
45	5,12	3,73		4,65		
40	5,45	3,91		4,834		3,183
35	5,73	4,22		5,04		
30	6,05	4,45	4,36	5,25		
25	6,34	4,66		5,52		
20	6,69	4,95	4,832	5,833	5,7	4,01
15	7,03	5,283		6,20		
10	7,56	5,49	5,22	6,51		4,55
5	7,99	5,832		6,90		
0	8,45	6,06	5,835	7,45	6,783	5,15
-5	8,836	6,35		7,835		
-10	9,49	6,70	6,37	8,40	8,14	5,65
-15	10,05	7,1		8,95		
-20	11,45	7,43	7,083	9,55	8,62	6,683
-25	12,55	7,835		10,22	9,05	
-30	13,70	8,830		10,8383		
-35	14,95	9,40		13		
-40	16,20	10,15		14,45		
-45	21,05	10,830		16,1		
-50	23,5	11,60		16,83(48)		
-55	26,15					
-60	29					

AR=analyseur de réseaux; BC=bancs classiques

Tableau II 18: Temps de Relaxation



$\tau_D \cdot 10^{-12} \text{ s}$

- ▲ Présent travail
- × (40)
- + (64)
- (50)

Fig II 22

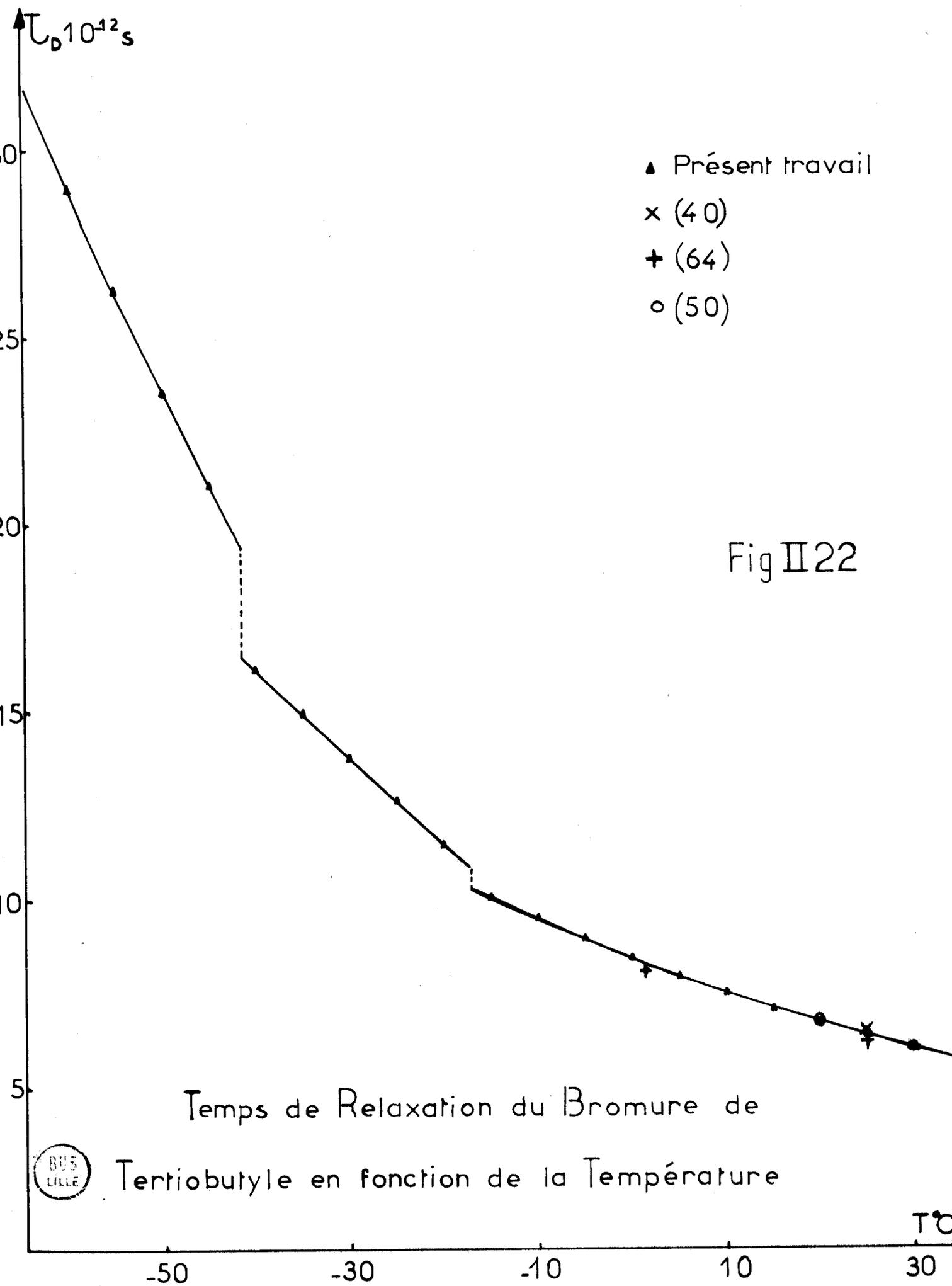


Figure II 23

▲ Présent travail

✦ (38)

□ (35)

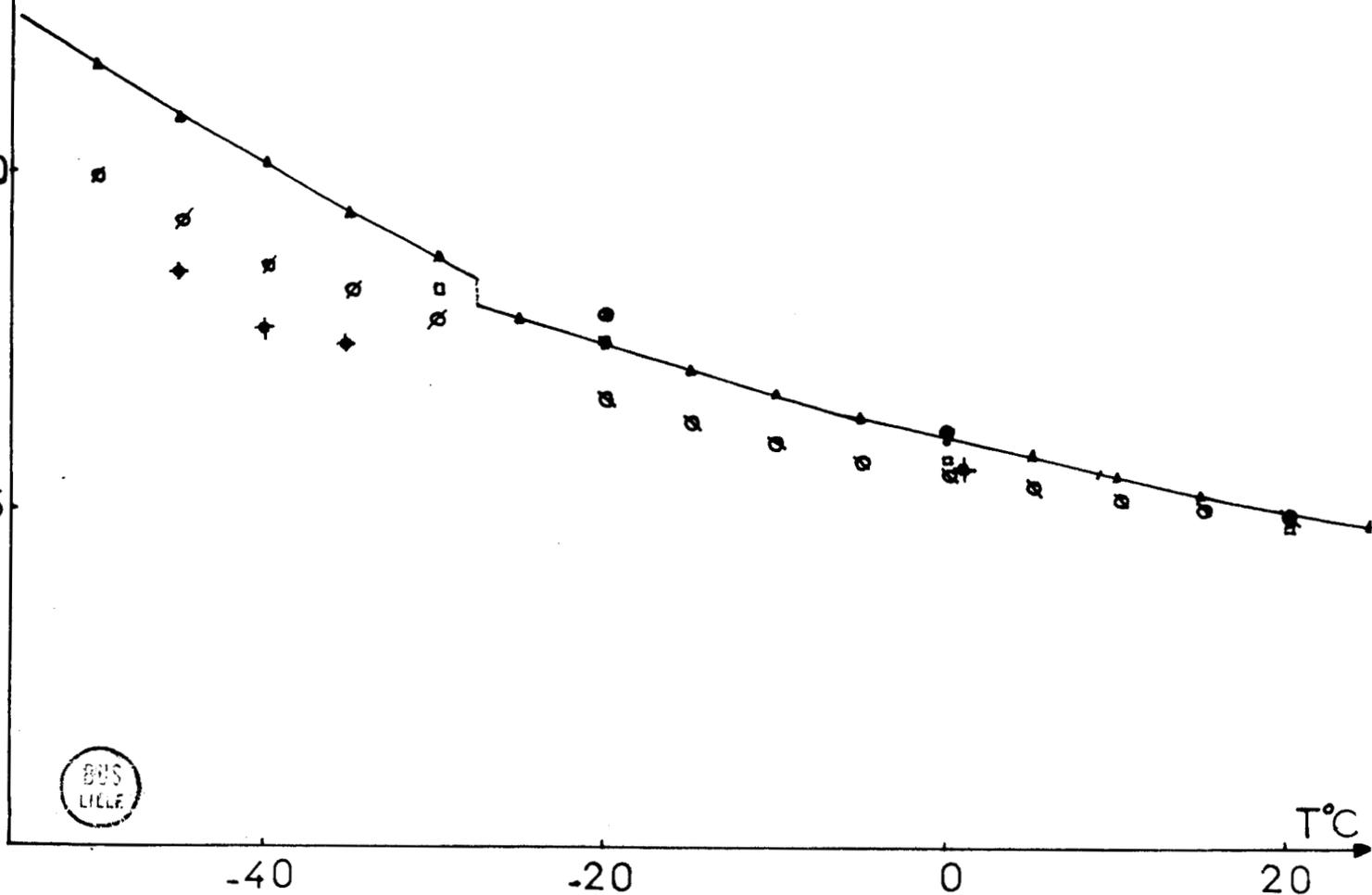
● (36)

⊗ (32)

⊘ (55)

$\tau_D 10^{-12} s$

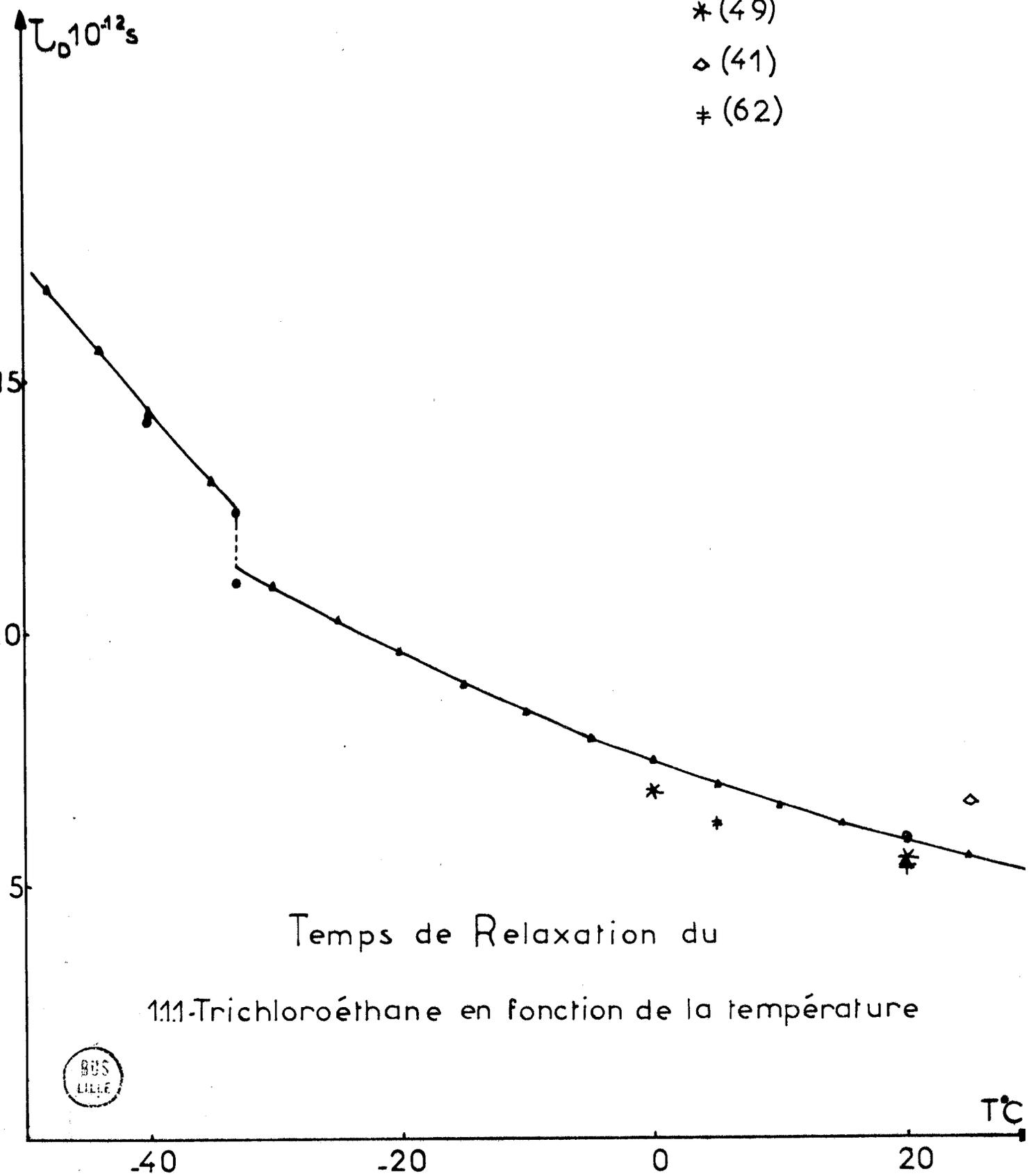
Temps de Relaxation du Chlorure de
Tertiobutyle en fonction de la Température



BUS
LILLE

Figure II 24

- ▲ Présent travail
- (46)
- * (49)
- ◇ (41)
- ‡ (62)



Temps de Relaxation du

1,1,1-Trichloroéthane en fonction de la température



T°C

II.4.3. Evolution du temps de relaxation τ_D , en fonction de la ----- température -----

Le tableau (II.18) et les figures (II - 22, II - 23, II - 24) donnent pour chacun des corps et dans toutes les phases étudiées, les valeurs du temps de relaxation τ_D . Dans les phases plastiques τ_D , déduit des mesures sur l'analyseur de réseaux et noté τ_{AR} , a été déterminé de la même façon qu'en phase liquide (Cf. paragraphe II.2.2.) ce qui revient à supposer que l'absorption est aussi de type DEBYE, à temps de relaxation unique. Ces valeurs de τ_D résultent d'une moyenne sur toutes les fréquences de mesure ; elles sont données avec une précision de l'ordre de 4% (3% en phase liquide).

La caractéristique essentielle des courbes représentant l'évolution de τ_D avec la température, est la faible augmentation de la valeur de τ_D au passage de la phase liquide à la phase plastique I ; par contre l'accroissement de τ_D au passage de la phase I à la phase II du bromure de tertio-butyle est beaucoup plus important.

Sur ces mêmes courbes, nous avons reporté quelques-uns des résultats trouvés dans la littérature. On pourra trouver d'autres résultats en consultant les références suivantes [71,48,...]. La divergence entre tous ces résultats est assez grande.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons d'abord testé les mesures effectuées sur l'analyseur de réseaux. Il apparaît que cette méthode de mesure présente les avantages suivants :

- étant rapide, elle offre la possibilité d'obtenir de nombreuses valeurs $\epsilon'(f)$ et $\epsilon''(f)$ relativement précises.

- Elle donne accès à la permittivité statique avec une bonne précision (1%) bien meilleure que celle donnée par la méthode de mesure directe (3% en phase plastique).

- Elle permet d'obtenir le temps de relaxation τ_D avec une précision (3%) meilleure que celle obtenue par les méthodes de mesures classiques (6%).

Nous avons ensuite décrit la technique que nous avons mise au point pour former des polycristaux plastiques homogènes, condition nécessaire pour obtenir des résultats reproductibles. Nous espérons avoir contribué à une meilleure détermination de la permittivité complexe des phases plastiques du 1.1.1-trichloroéthane, du chlorure de tertiobutyle et principalement du bromure de tertiobutyle pour lequel les quelques résultats connus en basse fréquence nous semblent douteux.

Dans le chapitre suivant, nous nous proposons de voir comment, à partir de ces résultats expérimentaux, on peut obtenir des informations sur la dynamique moléculaire aux temps longs.

C H A P I T R E I I I

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce chapitre nous déduisons, de nos mesures de permittivité complexe ϵ^x en basses fréquences, quelques informations sur les corrélations intermoléculaires et sur la dynamique moléculaire aux temps longs.

L'étude de la dynamique moléculaire, même aux temps longs, présente en général une grande difficulté du fait des corrélations intermoléculaires, dont rend compte par exemple la fonction :

$$g(t) = \langle \vec{u}_i(0) \cdot \sum_j \vec{u}_j(t) \rangle \quad (301)$$

où \vec{u} est le vecteur unitaire porté par le moment dipolaire de la molécule i ou j , la somme \sum étant effectuée sur l'ensemble des molécules (y compris i) dont les orientations sont corrélées avec celle de la molécule i . Cependant la théorie de KIRKWOOD [86] permet d'évaluer le facteur de corrélation, $g = g(0)$, entre les orientations moyennes ; c'est l'objet de la première partie de ce chapitre. Les valeurs de g obtenues, tant en phase plastique qu'en phase liquide, montrent que ces corrélations sont faibles pour les corps étudiés.

Par conséquent, l'étude de la dynamique moléculaire aux temps longs, objet de la seconde partie du chapitre, est possible à partir des théories, à modèle monomoléculaire, connues. Nous nous intéresserons plus particulièrement à un modèle à puits de potentiel de symétrie cubique.

§ III.1. ETUDE DES CORRELATIONS ORIENTATIONNELLES STATIQUES EN PHASES LIQUIDE ET PLASTIQUE

La théorie de KIRKWOOD [86], dont nous rappelons ci-dessous les hypothèses essentielles, permet d'évaluer l'importance des corrélations entre les orientations moyennes d'une molécule et de ses voisines.

III.1.1. Rappel de la théorie de KIRKWOOD

Considérons un échantillon diélectrique isotrope, siège d'un champ

électrique, \vec{E} , et d'une polarisation, \vec{P} , macroscopiques uniformes et indépendants du temps. On a :

$$\vec{P} = \epsilon_v (\epsilon_0 - 1) \vec{E} \quad (302)$$

où ϵ_v est la permittivité absolue du vide, ϵ_0 la permittivité relative statique du diélectrique.

Soit \vec{p} le moment dipolaire moléculaire instantané :

$$\vec{p} = \vec{\mu} + \alpha \vec{F}(t) \quad (303)$$

où $\vec{\mu}$ est le moment dipolaire permanent de la molécule dans son milieu, α sa polarisabilité et $\vec{F}(t)$, le champ instantané en présence de \vec{E} , agissant au niveau de la molécule.

En notant \vec{e} , un vecteur unitaire dans la direction de \vec{E} , $\mu_1 E = \langle \vec{\mu} \vec{e} \rangle$ et $\alpha \vec{F} = \langle \alpha \vec{F}(t) \rangle$, les moyennes étant prises sur toutes les configurations possibles de la molécule, on obtient, lorsque l'intensité du champ est faible :

$$\epsilon_v (\epsilon_0 - 1) \vec{E} = \frac{N}{V} (\mu_1 \vec{E} + \alpha \vec{F}) \quad (304)$$

où $\frac{N}{V}$ est le nombre de molécules par unité de volume.

Le calcul de μ_1 , qui constitue le travail de KIRKWOOD, est conduit à partir de l'hypothèse suivante : l'action d'une molécule, i , sur ses voisines se réduit à une polarisation d'orientation de leurs moments dipolaires permanents, les moments induits par la molécule i étant négligés.

On divise l'échantillon en deux régions :

- une sphère à structure discontinue, de rayon r_0 , entourant une molécule individuelle, i , considérée comme fixe, et englobant toutes les molécules, j , dont l'orientation est influencée par la molécule centrale, i .

- la région restante, continue, homogène et isotrope, de permittivité statique, ϵ_0 .

On obtient alors :

$$\mu_1 = \left(\frac{\epsilon_0}{2\epsilon_0 + 1} \right) \frac{\langle \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu} \rangle}{kT} \quad (305)$$

où $\vec{\mu}$ est le moment total moyen de la sphère de rayon r_0 polarisée par la molécule, i , fixée en son centre, la moyenne $\langle \rangle$ étant effectuée sur toutes les orientations possibles de la molécule, i . Si l'on suppose que les différentes orientations de i sont distribuées de façon isotrope :

$$\langle \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu} \rangle = \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu} = \sum_j \langle \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j \rangle = \mu^2 \left[1 + \sum_{j \neq i} \langle \cos \gamma_{ij} \rangle \right] \quad (306)$$

où γ_{ij} est l'angle entre le dipôle i et le dipôle j .

En posant :

$$g = 1 + \sum_{j \neq i} \langle \cos \gamma_{ij} \rangle \quad (307)$$

on obtient :

$$\langle \mu_i \cdot \vec{\mu} \rangle = g \mu^2 \quad (306')$$

Le coefficient, g , rend compte de l'importance des corrélations entre les orientations moyennes des molécules :

- $g > 1$ pour des corrélations parallèles.
- $g < 1$ pour des corrélations antiparallèles.
- $g = 1$ en absence de corrélation ou pour des corrélations perpendiculaires.

En reportant les relations (306') et (305) dans la relation (304), on obtient :

$$\epsilon_v (\epsilon_o - 1) \vec{E} = \frac{N}{V} \left(\frac{\epsilon_o}{2\epsilon_o + 1} g\mu^2 \vec{E} + \alpha \vec{F} \right) \quad (304')$$

Si l'on peut connaître μ et \vec{F} , cette relation permet de déterminer le coefficient, g , à partir de la mesure de la permittivité statique, ϵ_o .

III.1.2. Calcul du facteur g de corrélation spatiale

III.1.2. a) Hypothèses permettant le calcul de g

Dans la relation (304'), μ représente le moment dipolaire permanent effectif de la molécule dans son milieu, différent du moment dipolaire permanent, μ_o , de la molécule isolée. On montre [95] que :

$$\mu = \frac{\mu_o}{1 - f\alpha} \quad (308)$$

où f est le facteur de champ de réaction.

Dans la suite de ce travail, nous supposons que \vec{E} et \vec{F} ont même sens.

Le choix du champ local F , ressenti par la molécule, est assez controversé; on identifie le plus souvent [96] le champ F au champ directeur de ONSAGER [97] :

$$F = \frac{1}{1 - \alpha f} E_c \quad (309)$$

où E_c est le champ dans une cavité vide, ou champ de cavité, à l'intérieur du diélectrique et en présence de E .

Pour calculer μ et F , on est conduit à émettre une hypothèse sur la forme de la cavité.

- Si on suppose que le dipôle, i , occupe une cavité sphérique de dimension moléculaire (modèle d'ONSAGER [98]), les relations (308) et (309) deviennent respectivement avec :

$$E_c = \frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + 1} E \quad \text{et} \quad \frac{1}{1 - f\alpha} = \frac{(2\varepsilon_0 + 1)(2 + \varepsilon_\infty)}{3(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)}$$

$$\mu = \frac{(2\varepsilon_0 + 1)(2 + \varepsilon_\infty)}{3(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)} \mu_0 \quad (308')$$

et

$$F = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_\infty + 2)}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty} E \quad (309')$$

où ε_∞ est la valeur de ε' à "fréquence infinie", c'est-à-dire aux fréquences supérieures du domaine infrarouge lointain où seule intervient encore la polarisation électronique et atomique.

En portant ces valeurs de μ et F dans la relation (304'), on tire l'expression bien connue du facteur de corrélation, noté g_0 dans l'hypothèse d'une cavité sphérique :

$$g_0 = \frac{\varepsilon_V(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{\left(\frac{N}{V}\right) \mu_0^2} \frac{2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}{3\varepsilon_0} \left[\frac{3}{\varepsilon_\infty + 2} \right]^2 3kT \quad (310)$$

- Si on suppose [100,...] que le dipôle, i , occupe une cavité ellipsoïdale, de même volume que la cavité sphérique, qui rende compte de l'anisotropie de la molécule [99, 101, 102], le champ de cavité E_c et le facteur f ont respectivement pour expression [100] :

$$E_c = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_0 - (\epsilon_0 - 1)A} E \quad (311)$$

et

$$f = \frac{3}{abc} \cdot \frac{A(1 - A) (\epsilon_0 - 1)}{\epsilon_0 - (\epsilon_0 - 1)A} \quad (312)$$

où la constante de forme A est reliée aux longueurs 2a, 2b et 2c des axes principaux de l'ellipsoïde par :

$$A = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s + a^2)^{3/2} (s + b^2)^{1/2} (s + c^2)^{1/2}} \quad (313)$$

Ces expressions permettent de calculer μ et F. A partir de la relation (305), on obtient la valeur du facteur de corrélation, noté g dans l'hypothèse d'une cavité ellipsoïdale. g est relié à g_0 par :

$$g = g_0 \left[1 - \lambda \left(A - \frac{1}{3} \right) \right] \quad (314)$$

où

$$\lambda = \frac{3(\epsilon_0 - 1)}{2\epsilon_0 + 1} \quad (315)$$

Quelle que soit l'hypothèse émise sur la forme de la cavité, il faut, pour calculer g, déterminer ϵ_∞ .

III.1.2. b) Détermination de ϵ_∞

ϵ_∞ est la valeur de ϵ' aux fréquences supérieures du domaine infrarouge lointain, pour lesquelles la polarisation d'orientation est nulle ; il n'existe alors que la polarisation induite P_i [103] :

$$P_i = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 1} \frac{M}{d} \quad (316)$$

où M est la masse molaire et d la densité. P_i est la somme de la polarisation atomique, P_a , très faible et de la polarisation électronique, P_e :

$$P_e = \frac{(n^x)^2 - 1}{(n^x)^2 + 1} \frac{M}{d} \quad (317)$$

n^x est la constante de la formule de CAUCHY [103] :

$$n(\lambda) = n^x + \frac{b}{\lambda^2} \quad (318)$$

A partir des mesures d'indice $n(\lambda)$ effectuées à deux longueurs d'onde λ du domaine optique, par exemple celles des raies H_α (6563 Å) et H_β (4861 Å) [43, 104, ...] on détermine facilement n^x .

Si en première approximation, on néglige, dans P_i , la polarisation atomique qui est très faible devant la polarisation électronique (Cf. tableau III.1) on obtient par identification de (316) et (317) :

$$\epsilon_\infty \neq (n^x)^2$$

Pour tenir compte de la polarisation atomique, on prend généralement [101, 105, 106, 7, ...]

$$\epsilon_\infty = 1,05 (n^x)^2 \quad (319)$$

CORPS	$\rho_e (\text{cm}^3)$	$\rho_a (\text{cm}^3)$
CCl_4	25,78 [89]	1,22 [89] ; 2,5 [42]
1.1.1. $\text{CH}_3 \text{ CCL}_3$	25,44 [42] ; 27,3 [*]	2 [44]
$(\text{CH}_3)_3 \text{ CCl}$	25,1 [*]	3,6 [88] ; 2,05 [*]
$(\text{CH}_3)_3 \text{ C Br}$	28 [*]	2,05 [*]

[*] : valeur calculée.

Tableau III.1.

Il faut aussi déterminer ϵ_∞ à toute température, donc connaître la variation de l'indice n^x (ou $n(\lambda)$) avec la température ; en phase liquide elle est connue [43 , 42 , ...] mais en phase plastique nous ne disposons que de données à une seule température [29] voisine du milieu du domaine d'existence de cette phase (T_i). En appelant a_p et a_L les coefficients de variation de l'indice avec la température, respectivement en phase plastique et en phase liquide, puis b_p et b_L les coefficients de variation de la densité dans ces mêmes phases, nous admettons que :

$$a_p = a_L \frac{b_p}{b_L} \quad (320)$$

On peut remarquer d'ailleurs qu'en prenant à la limite :

$$a_p = a_L \quad (320')$$

la différence entre les valeurs du facteur de corrélation calculées selon (320) puis (320'), est inférieure à 2% près des températures de fusion, T_f , et de

T°C	d	ϵ_{∞}	$\epsilon(0)$	g_0	g_0^*	g	g^*
50	1,175	2,05	8,98	1,23	1,30	1,16	1,23
45	1,182	1,06	9,16	1,23	1,30	1,16	1,23
40	1,19	2,07	9,38	1,23	1,30	1,16	1,23
35	1,198	2,075	9,57	1,23	1,29	1,16	1,23
30	1,205	2,08	9,82	1,23	1,29	1,16	1,23
25	1,213	2,09	10,01	1,23	1,29	1,15	1,22
20	1,221	2,1	10,23	1,22	1,29	1,15	1,22
15	1,229	2,105	10,48	1,22	1,29	1,15	1,22
10	1,236	2,11	10,77	1,22	1,29	1,15	1,22
5	1,244	2,12	11,02	1,22	1,29	1,15	1,22
0	1,252	2,13	11,28	1,22	1,28	1,15	1,22
- 5	1,26	2,14	11,54	1,22	1,28	1,15	1,22
- 10	1,267	1,145	11,80	1,22	1,27	1,15	1,22
- 15	1,275	2,15	12,08	1,21	1,27	1,14	1,21
- 20	1,33	1,205	14,54	1,36	1,42	1,28	1,33
- 25	1,335	2,21	14,95	1,37	1,42	1,29	1,34
- 30	1,34	2,215	15,39	1,37	1,43	1,29	1,34
- 35	1,345	2,22	15,85	1,38	1,43	1,30	1,35
- 40	1,35	2,225	16,32	1,39	1,44	1,31	1,35
- 45	1,406	2,28	15,48	1,20	1,24	1,13	1,18
- 50	1,411	2,285	15,80	1,19	1,24	1,12	1,17
- 55	1,415	2,29	16,18	1,19	1,23	1,12	1,17
- 60	1,419	2,295	16,60	1,18	1,23	1,11	1,16

BUS
LILLE

Tableau III - 2 : Evolution du facteur de corrélation du bromure de tertio-butyle en fonction de la température.

T° (C)	d	ϵ_{∞}	$\epsilon(\omega)$	g_0	g_0^x	g	g^x
45	0,811	1,94	8,77	1,28	1,34	1,18	1,24
40	0,817	1,95	9,02	1,28	1,35	1,18	1,24
35	0,823	1,96	9,25	1,29	1,35	1,18	1,24
30	0,829	1,97	9,48	1,29	1,35	1,18	1,24
25	0,835	1,975	9,73	1,29	1,35	1,18	1,24
20	0,841	1,98	9,98	1,29	1,35	1,19	1,24
15	0,847	1,99	10,28	1,30	1,36	1,19	1,25
10	0,853	2	10,58	1,31	1,36	1,20	1,26
5	0,859	2,005	10,90	1,31	1,37	1,20	1,26
0	0,865	2,01	11,23	1,31	1,37	1,20	1,26
- 5	0,871	2,02	11,49	1,31	2,37	1,20	1,26
- 10	0,877	2,03	11,78	1,31	1,37	1,20	1,26
- 15	0,883	2,035	12,09	1,31	1,36	1,20	1,26
- 20	0,889	2,04	12,39	1,30	1,36	1,19	1,25
- 25	0,895	2,05	12,68	1,30	1,36	1,19	1,25
- 30	0,941	2,105	14,96	1,41	1,46	1,28	1,33
- 35	0,944	2,11	15,44	1,42	1,47	1,29	1,33
- 40	0,948	2,115	15,88	1,43	1,47	1,30	1,34
- 45	0,951	2,12	16,35	1,43	1,48	1,30	1,34
- 50	0,955	2,125	16,85	1,44	1,48	1,31	1,35
- 54,5	0,958	2,13	17,3	1,44	1,49	1,31	1,35

Tableau III - 3 : Evolution du facteur de corrélation du chlorure de tertibutyle en fonction de la température.



T° (C)	d	ϵ_{∞}	$\epsilon(0)$	g_0	g_0^x	g	g^x
60	1,274	2,05	5,97	1,01	1,09	0,94	1,01
50	1,29	2,07	6,24	1,02	1,09	0,94	1,01
45	1,298	2,08	6,34	1,01	1,09	0,93	1
40	1,306	2,09	6,49	1,01	1,09	0,93	1
35	1,314	2,10	6,61	1,01	1,09	0,93	1
30	1,322	2,11	6,72	1	1,08	0,92	0,99
25	1,33	2,12	6,84	0,99	1,07	0,91	0,98
20	1,338	2,13	6,98	0,99	1,07	0,91	0,98
15	1,346	2,14	7,15	0,99	1,07	0,91	0,98
10	1,356	2,15	7,30	0,99	1,06	0,91	0,98
5	1,362	2,16	7,45	0,99	1,05	0,91	0,98
0	1,371	2,17	7,57	0,98	1,05	0,91	0,98
- 5	1,379	2,18	7,75	0,98	1,05	0,91	0,98
- 10	1,387	2,19	7,96	0,98	1,05	0,91	0,98
- 15	1,396	2,20	8,16	0,98	1,05	0,91	0,98
- 20	1,404	2,21	8,37	0,98	1,05	0,91	0,98
- 25	1,412	2,22	8,60	0,98	1,04	0,91	0,98
- 30	1,421	2,23	8,80	0,98	1,04	0,91	0,98
- 35	1,495	2,29	9,31	0,94	1	0,87	0,93
- 40	1,50	2,30	9,60	0,95	1,01	0,88	0,94
- 44	1,505	2,305	9,84	0,96	1,02	0,89	0,95
- 48	1,51	2,31	10,10	0,96	1,02	0,89	0,95



Tableau III 4 : Evolution du facteur de corrélation du 111 - trichloroéthane en fonction de la température.

transition, T_{tl} .

Le calcul de g nécessite aussi la connaissance du rapport $\frac{N}{V}$, c'est-à-dire de la densité aux températures de mesures. Elle est donnée dans la littérature, tant en phase liquide [42 , 43 , 53 , ...] qu'en phase plastique [29 , 52 , 53].

Enfin les valeurs adoptées pour μ_0 sont celles du Tableau (II.1).

III.1.2. c) valeurs du facteur de corrélation spatiale

Les tableaux (III.2, III.3, III.4) donnent les valeurs du facteur de corrélation obtenues dans l'hypothèse d'une cavité sphérique (g_0) et dans l'hypothèse d'une cavité ellipsoïdale particulière (g).

Dans cette dernière hypothèse nous avons supposé que la forme de la cavité est celle de la molécule, elle-même approchée par ellipsoïde de révolution ($b = c$) autour du moment dipolaire, la longueur des axes principaux correspondant au plus grand encombrement stérique. Le tableau (III.5) donne les distances interatomiques, les angles de liaison [27, 81, 82, 83, 69] et les rayons des atomes [85].

$C - Br = 1,93 \text{ \AA}$	$\hat{C} C C = 111^\circ 30'$	$R(Br) = 1,93 \text{ \AA}$
$C - Cl = 1,78 \text{ \AA}$	$\hat{H} C H = 109^\circ 30'$	$R(Cl) = 1,78 \text{ \AA}$
$C - C = 1,54 \text{ \AA}$	$\hat{C} C Cl = 110^\circ 15'$	$R(C) = 1,7 \text{ \AA}$
$C - H = 1,09 \text{ \AA}$	$\hat{Cl} C Cl = 109^\circ 30'$	$R(H) = 1,2 \text{ \AA}$

Tableau III.5.

Nous en avons déduit les longueurs des axes principaux des ellipsoïdes

et les facteurs de forme A qui sont rapportés dans le tableau (III.6) où nous avons appelé :

$$\chi = \frac{a}{b}$$

et

$$\xi = A - \frac{1}{3}$$

Les valeurs de χ obtenues, montrent que les molécules sont quasi-sphériques.

CORPS	χ	ξ
$(\text{CH}_3)_3 \text{ CBr}$	0,84	0,042
$(\text{CH}_3)_3 \text{ CCl}$	0,78	0,065
$\text{CH}_3 \text{ CCl}_3$	0,79	0,061

Tableau III.6

III.1.2. d) Commentaires sur la valeur du facteur de corrélation dans chaque phase

Rappelons les principales hypothèses utilisées pour calculer le facteur de corrélation.

- les différentes orientations d'une molécule sont distribuées de façon isotrope.
- la molécule occupe, soit une cavité sphérique, soit une cavité ellipsoïdale.
- le champ F, subi par la molécule, est le champ directeur de ONSAGER.
- les moments induits par la molécule centrale sur les molécules voisines sont négligés.

On peut dès à présent dire que :

- l'hypothèse concernant la distribution isotrope des orientations de

la molécule i semble a priori justifiée, pour les corps étudiés, en phase liquide et en phase plastique I qui a une structure cubique face centrée. Il est plus difficile de se prononcer sur la phase II du bromure de tertiobutyle dont nous ne connaissons pas la structure.

- Les valeurs du facteur de corrélation obtenues, d'une part dans l'hypothèse de la cavité moléculaire sphérique, et d'autre part dans celle de la cavité ellipsoïdale, sont assez proches : ce résultat n'est pas surprenant, car les molécules étudiées ici sont quasi-sphériques.

On peut aussi évaluer l'erreur introduite par l'approximation sur F . En effet, la relation (302) peut s'écrire :

$$P = \epsilon_v [(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) + (\epsilon_\infty - 1)]E = \frac{N}{V}(\mu_1 E + \alpha F) \quad (302')$$

On obtient ainsi les expressions de la polarisation d'orientation :

$$P_{or} = \epsilon_v (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)E = \frac{N}{V} \mu_1 E \quad (321)$$

et de la polarisation induite :

$$P_i = \epsilon_v (\epsilon_\infty - 1)E = \frac{N}{V} \alpha F \quad (322)$$

En utilisant le calcul de μ_1 effectué plus haut (relations 305 et 306'), on peut calculer la valeur du facteur de corrélation à partir de la relation (321) où n'intervient pas le champ local F ; on appellera ce facteur :

- g_0^x si la cavité moléculaire est sphérique, auquel cas, on obtient :

$$g_0^x = \frac{\epsilon_v (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) (2\epsilon_0 + \epsilon_\infty)^2}{\frac{N}{V} \mu_0^2 (2\epsilon_0 + 1) (3\epsilon_0)} \left[\frac{3}{\epsilon_\infty + 2} \right]^2 3kT \quad (323)$$

BUS
LILLE

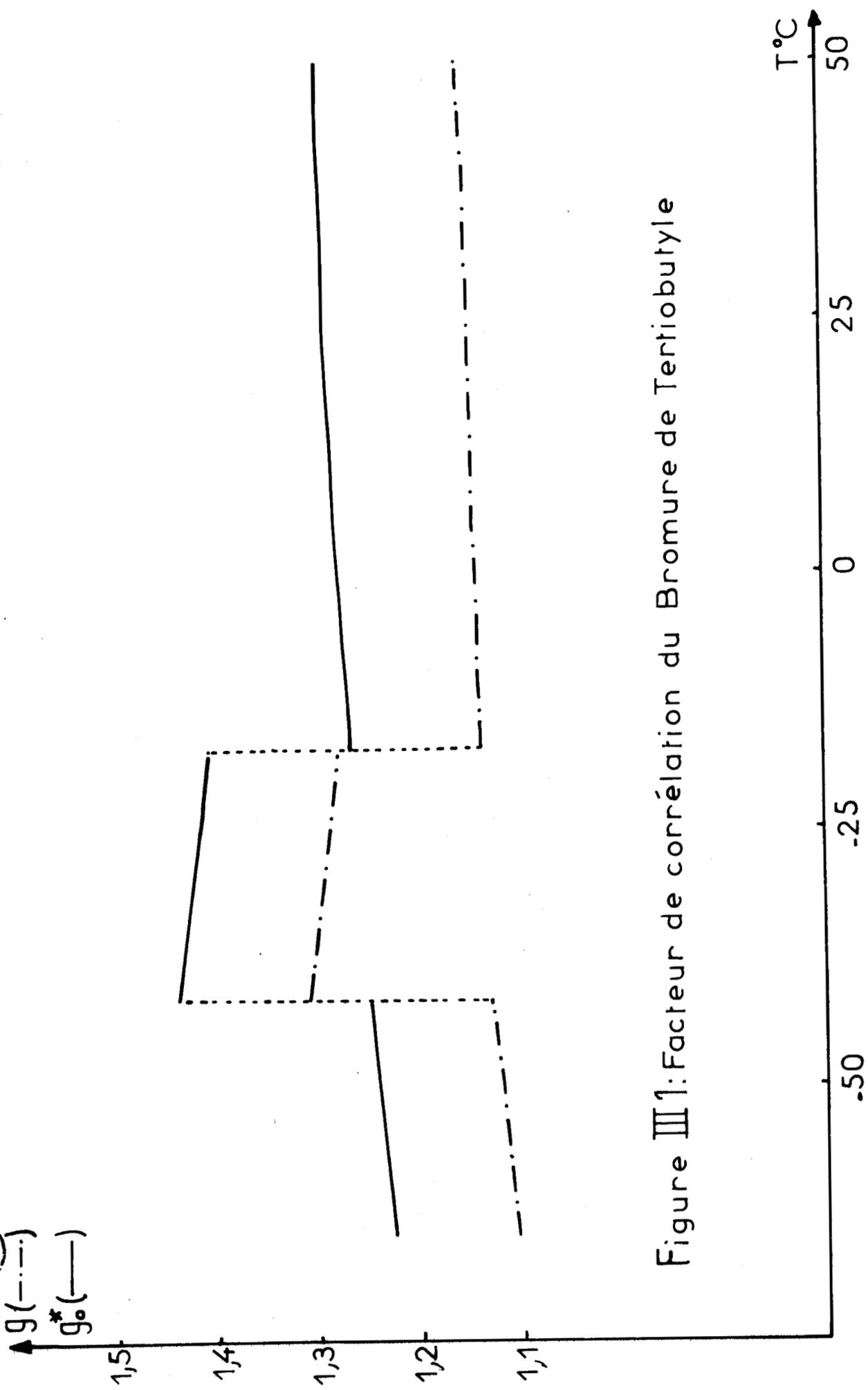


Figure III 1: Facteur de corrélation du Bromure de Tertiobutyle

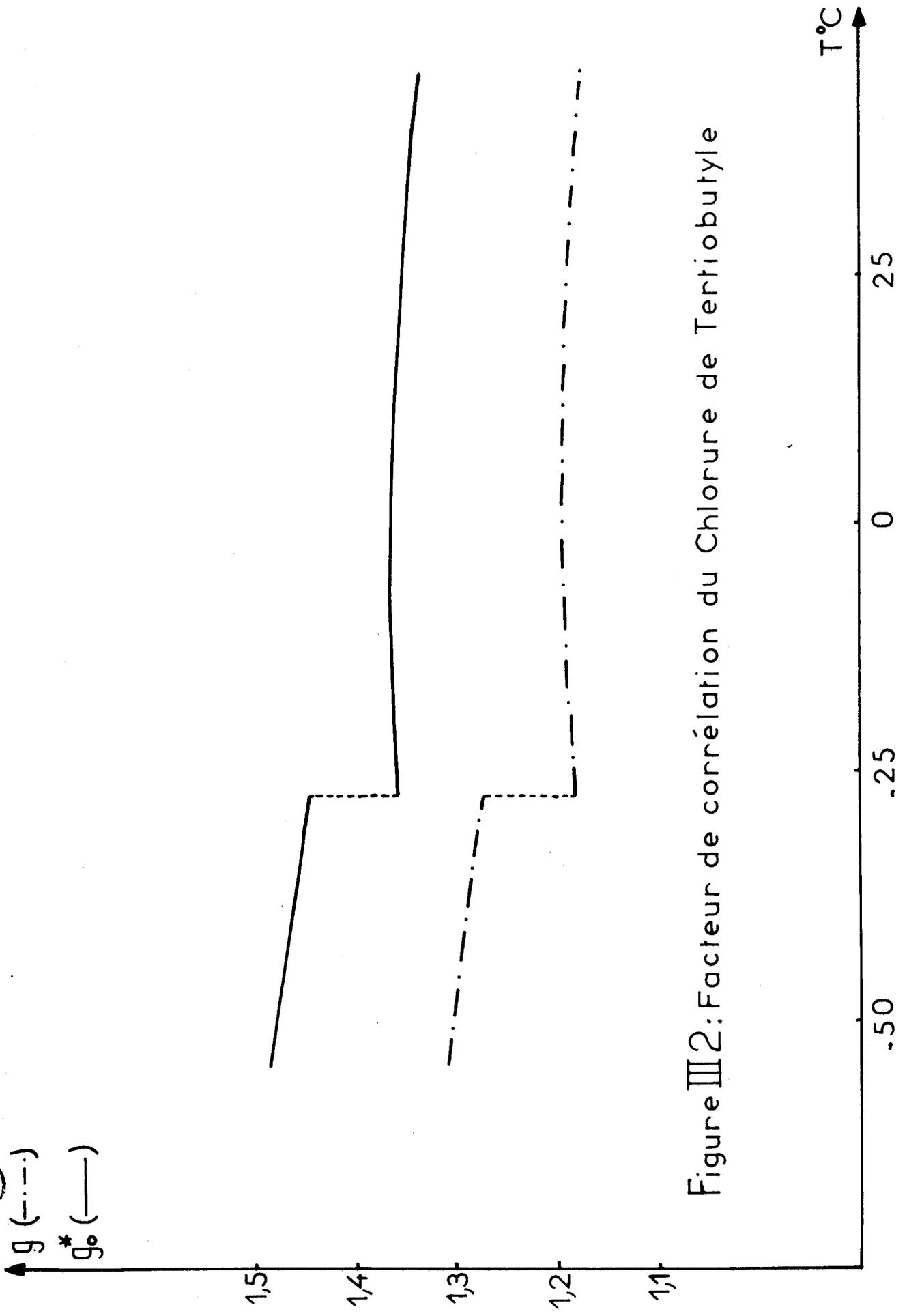


Figure III 2: Facteur de corrélation du Chlorure de Tertiobutyle

BUS
LILLE

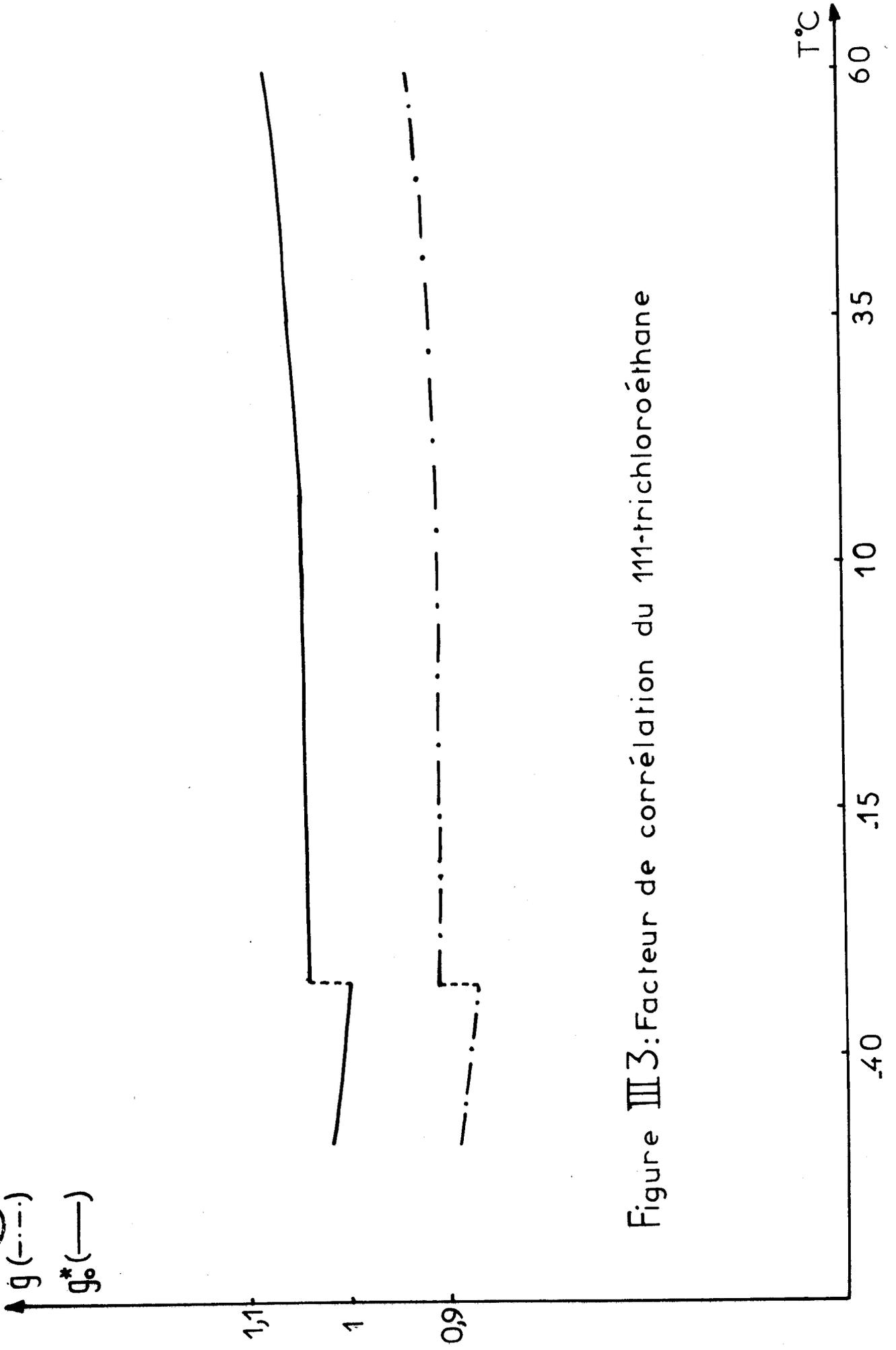


Figure III 3: Facteur de corrélation du 111-trichloroéthane

- g^x si la forme de la cavité est en première approximation la forme ellipsoïdale de la molécule, on obtient alors :

$$g^x = \frac{\epsilon_v (\epsilon_o - \epsilon_\infty) (2\epsilon_o + \epsilon_\infty)^2 3kT}{\frac{N}{V} \mu_o^2 (2\epsilon_o + 1) 3\epsilon_o} \left[\frac{3}{\epsilon_\infty + 2} \right]^2 (1 - \lambda\xi) \quad (324)$$

On trouve donc que le facteur de corrélation ainsi calculé est relié à son expression classique (relation 310 ou 314) par :

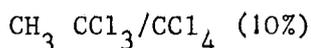
$$\frac{g_o^x}{g_o} = \frac{g^x}{g} = \frac{2\epsilon_o + \epsilon_\infty}{2\epsilon_o + 1} \quad (325)$$

Les valeurs de g_o^x et g^x sont rapportées dans les tableaux (III - 2, III - 3, III - 4). Sur les figures (III.1, III.2, III.3) nous n'avons reporté que les variations de g et g_o^x avec la température ; les valeurs de g et g_o^x sont les valeurs extrêmes des différents facteurs de corrélation calculés.

Si l'approximation sur F était bonne, on devrait avoir identité entre g_o et g_o^x (ou g et g^x) ; l'écart de l'unité du rapport entre g_o^x et g_o , exprime donc l'erreur introduite par l'approximation sur F ; on voit d'ailleurs qu'elle est d'autant plus faible que ϵ_o est grand devant ϵ_∞ . Notons que cette remarque peut servir à une meilleure approximation du champ F .

On peut aussi vérifier la véracité de certaines des hypothèses émises plus haut. Nous disposons en effet, en phase liquide, d'un corps test qui est la solution 1.1.1- $\text{CH}_3 \text{CCl}_3 / \text{CCl}_4$, de concentration molaire égale à 10%. A une telle concentration, l'interaction dipôle-dipôle est négligeable et de ce fait le facteur de corrélation doit être égale à 1. Le tableau (III - 7) donne les valeurs des facteurs de corrélation, g_o , g_o^x , g et g^x correspondant à cette solution. On constate que les valeurs se rapprochant le plus de 1 sont celles de g_o^x ,

obtenues dans le modèle à cavité sphérique et pour lequel on ne fait aucune hypothèse sur F. Ce résultat montre que, d'une part les expressions (323) ou (324) donnent une meilleure approximation du facteur de corrélation que (310) ou (314), et que d'autre part la forme de la cavité, occupée par la molécule, ne dépend pas seulement de la forme de la molécule mais aussi de son environnement.



T(°C)	ϵ_0	g_0	g	g_0^x	g^x
20	2,595	0,89	0,84	1,04	0,99
0	2,665	0,85	0,80	1	0,95
- 20	2,735	0,80	0,75	0,95	0,9

Tableau III - 7

En première conclusion, on peut dire que, sous réserve de la validité de l'hypothèse selon laquelle les moments induits par chaque molécule dans son entourage sont faibles, hypothèse d'autant mieux vérifiée que le moment dipolaire permanent μ_0 de la molécule isolée est important, on trouve donc que, pour chacun des corps étudiés, les corrélations entre les orientations moyennes des molécules sont faibles.

§ III.2. DYNAMIQUE MOLECULAIRE AUX TEMPS LONGS

III.2.1. Temps de relaxation

L'étude de la réponse d'un milieu, quand on lui applique un champ électrique, peut se faire au moyen du théorème de fluctuation-dissipation [107]. Cette méthode permet de relier la permittivité ϵ^x à la fonction de corrélation $\Phi(t)$ du moment dipolaire total, $\vec{M}(t)$, du milieu diélectrique à l'équilibre, définie par :

$$\phi(t) = \frac{\langle \vec{M}(0) \vec{M}(t) \rangle}{\langle \vec{M}(0)^2 \rangle} \quad (326)$$

Elle conduit à la relation suivante [5 , 7 , 8 ,] :

$$\frac{\epsilon^x - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = - \int_0^\infty \exp. j \omega t \dot{\phi}(t) dt \quad (327)$$

Aux temps longs, la décroissance de $\phi(t)$ est exponentielle ; la relation (327) conduit, aux basses fréquences, à l'équation de DEBYE :

$$\frac{\epsilon^x - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + j \omega \tau_D} \quad (328)$$

où τ_D est le temps de relaxation macroscopique.

En négligeant les corrélations d'orientations entre dipôles, considérés par ailleurs, comme rigides, COLE [73, ...] trouve que la dispersion ($\epsilon^x - \epsilon_\infty$) s'exprime à l'aide de la fonction de corrélation, $\psi(t)$, du moment dipolaire permanent de la molécule :

$$\psi(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(t) \rangle}{\langle \vec{\mu}(0)^2 \rangle} \quad (329)$$

par

$$\frac{\epsilon^x - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + \frac{3\epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_\infty} \left[\frac{1}{L[-\psi]} - 1 \right]} \quad (330)$$

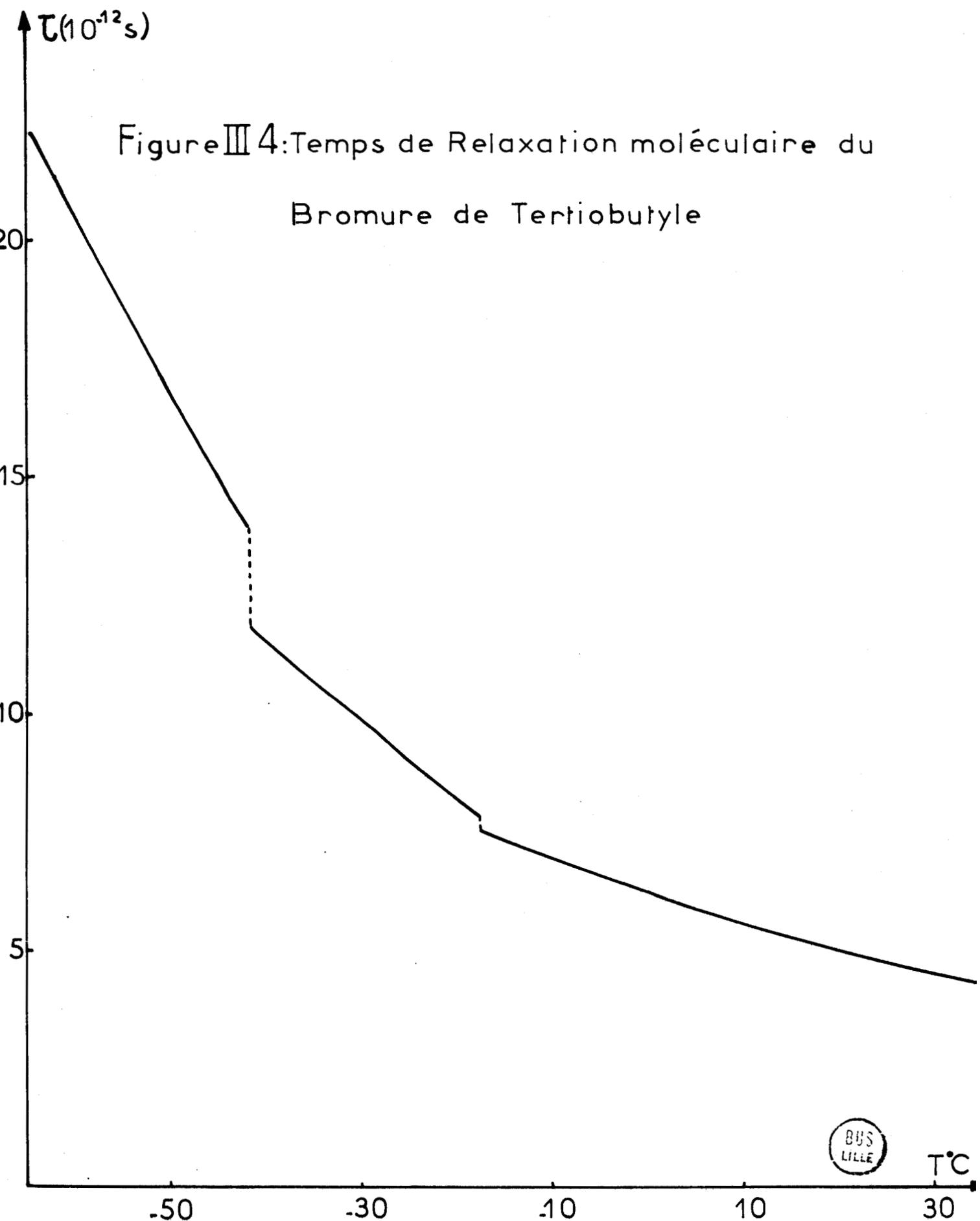
où $L[-\psi] = - \int_0^\infty \psi(t) \exp. j\omega t dt$

T(°C)	(CH ₃) ₃ C Br	(CH ₃) ₃ CCl	1.1.1-CH ₃ CCl ₃	1.1.1-CH ₃ CCl ₃ /CCl ₄	τ_p
60			3,23	2,54	2,65
50	3,57		3,47		
45	3,80	2,76	3,61		
40	4,03	2,89	3,75	3,05	3,18
35	4,23	3,11	3,89		
30	4,46	3,27	4,05		
25	4,67	3,42	4,25		
20	4,92	3,63	4,48	3,84	4,01
15	5,16	3,86	4,75		
10	5,53	4,01	4,98	4,35	4,55
5	5,84	4,24	5,27		
0	6,14	4,4	5,68	4,86	5,1
- 5	6,45	4,61	5,97		
- 10	6,90	4,85	6,37	5,52	5,80
- 15	7,30	5,13	6,77		
- 20	8,21	5,38	7,28	6,39	6,70
- 25	8,99	5,66	7,69		
- 30	9,79	6,28	8		
- 35	10,67	6,70	9,74		
- 40	11,54	7,22	10,79		
- 45	15,07	7,67	11,62 (-44°C)		
- 50	16,80	8,22	12,48 (-48°C)		
- 55	18,67				
- 60	20,64				

Tableau III - 8 : Evolution du temps de relaxation moléculaire en fonction de la température.

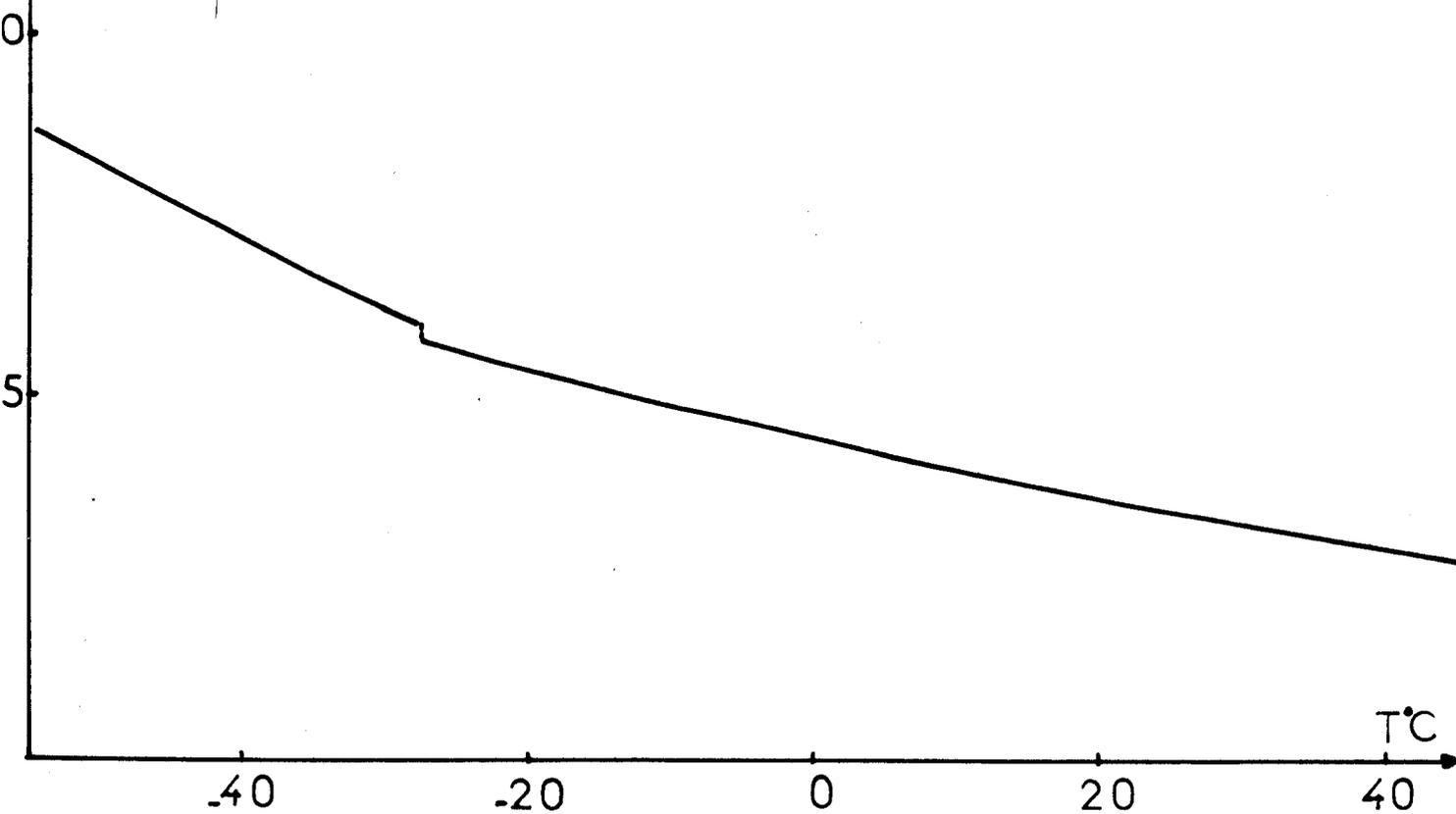


Figure III 4: Temps de Relaxation moléculaire du
Bromure de Tertibutyle



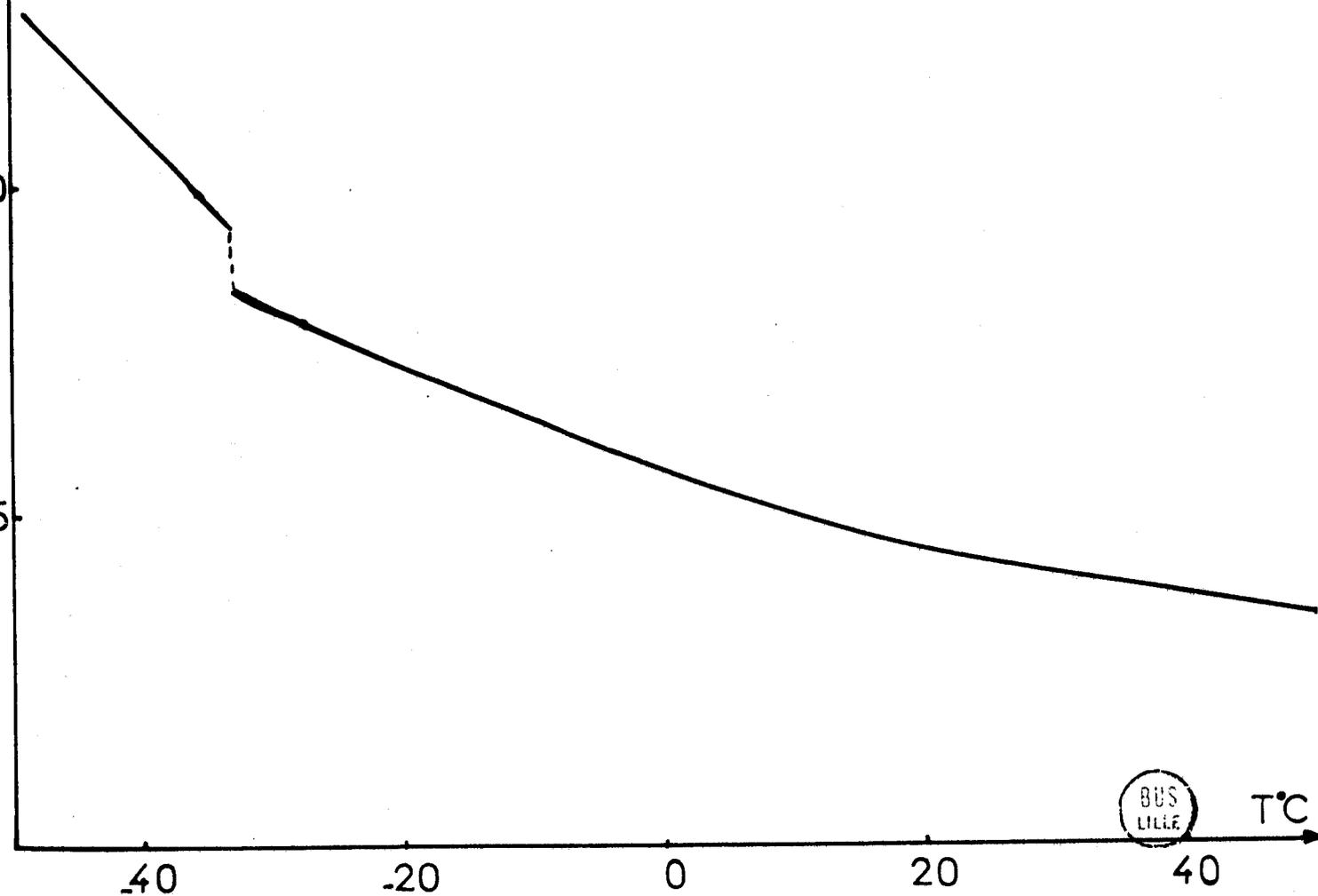
$\tau(10^{-12}s)$

Figure III 5: Temps de Relaxation moléculaire du
Chlorure de Tertibutyle



$\tau(10^{-12}s)$

Figure III 6: Temps de Relaxation moléculaire du
11-trichloroéthane



Et si, aux temps longs, la décroissance de $\psi(t)$ peut être aussi considérée comme exponentielle, la relation (330) conduit, en basses fréquences, à :

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + \frac{3\epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_\infty} j\omega\tau} \quad (331)$$

où τ est le temps de relaxation moléculaire.

En comparant les relations (328) et (331), on obtient la relation entre le temps de relaxation macroscopique, τ_D , et le temps de relaxation moléculaire, τ :

$$\tau = \frac{2\epsilon_0 + \epsilon_\infty}{3\epsilon_0} \tau_D \quad (332)$$

Nous donnons dans le tableau (III - 8) et sur les figures (III.4), (III.5) et (III.6) les valeurs du temps de relaxation moléculaire, τ , pour les trois corps purs étudiés. On constate, comme pour τ_D , une faible discontinuité de τ au passage de la phase liquide à la phase plastique.

On remarque également sur le tableau (III - 8) que, pour la solution de 1.1.1-trichloroéthane dans le tétrachlorure de carbone (concentration molaire 10%), les valeurs de τ sont voisines de celles de τ_D .

Nous avons admis que la théorie de COLE s'applique aux corps étudiés ; il faut reconnaître que pour ces corps les corrélations d'orientations moyennes sont faibles. C'est pourquoi en première approximation, nous utiliserons dans la suite de ce travail des modèles monomoléculaires.

III.2.2. Barrière de potentiel s'opposant à la réorientation.

Détermination de l'énergie et de l'enthalpie d'activation

Parmi les modèles monomoléculaires proposés pour interpréter les réorientations des molécules, un modèle à puits de potentiel semble a priori bien convenir pour l'étude des matériaux plastiques et liquides ayant une structure quasi-cristalline. Dans un tel modèle la molécule reste piégée dans un puits au voisinage d'une direction fixe pendant un intervalle de temps τ_r (temps de résidence). Tous les τ_r , elle effectue des sauts de durée moyenne τ_s et se trouve ensuite piégée dans un autre puits. Un paramètre important de ce modèle est la hauteur V de la barrière de potentiel s'opposant à la réorientation.

Plusieurs auteurs [76] identifient la hauteur V de la barrière de potentiel à l'énergie d'activation E^x définie par :

$$E^x = R \left[\frac{\partial \log \tau}{\partial \frac{1}{T}} \right]_V \quad (333)$$

où $\left[\quad \right]_V$ signifie "à volume constant" et R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,32 \text{ J/}^\circ\text{K}$)

A partir de quelques mesures de permittivité effectuées en phase plastique à volume constant (les figures II - 7, II - 8, II - 9 et II - 13 donnent quelques résultats de ces mesures), nous déterminons le temps de relaxation τ_D , à l'aide de la relation (202), puis le temps de relaxation moléculaire τ (relation 332). La courbe représentant la variation de $\log \tau$ en fonction de $1/T$ est approximativement une droite de pente E^x/R . Le tableau (III - 9) donne la valeur de E^x dans chaque phase plastique étudiée. La mesure de la permittivité étant faite à température croissante, nous avons aussi indiqué, sur ce tableau, la température de départ pour laquelle le matériau est encore à la pression atmosphérique.

CORPS	$(\text{CH}_3)_3 \text{ CCl}$	1.1.1- $\text{CH}_3 \text{ CCl}_3$	$(\text{CH}_3)_3 \text{ CBr(I)}$	$(\text{CH}_3)_3 \text{ CBr(II)}$
T(°C)	- 50°C	- 48°C	- 40°C	- 60°C
E^x (cal/mole)	1100	1250	1300	1300

Tableau III - 9

Ces valeurs sont données à titre indicatif. Leur précision est médiocre (± 250 cal/mole) car le nombre de mesures effectuées à volume constant est petit, puisque nous nous sommes intéressés essentiellement aux mesures de permittivité à pression constante. Mais bien entendu la technique de mesure mise au point convient tout aussi bien à des mesures systématiques à volume constant. Dans l'avenir nous pourrons fournir, par exemple, des diagrammes de COLE et COLE $\epsilon''(\epsilon')$ sur des matériaux de volume constant dans une large gamme de température.

Les mesures à pression constante donnent l'enthalpie d'activation H^x , définie par [76 , 110 , ...] :

$$H^x = R \left[\frac{\partial \log \tau}{\partial \frac{1}{T}} \right]_P \quad (334)$$

Les courbes $\log \tau$ en fonction de $1/T$ sont approximativement des droites (figure III.7) et les valeurs de H^x obtenues sont pratiquement indépendantes de la température. Les tableaux (III - 10, III - 11, III - 12, III - 13) donnent les valeurs de H^x obtenues pour les corps étudiés, et quelques résultats trouvés dans la littérature.

L'erreur sur la détermination de H^x est de 120 cal/mole en phase liquide et 150 cal/mole en phase plastique.

En comparant les valeurs de E^x et de H^x obtenues en phase plastique, on voit bien que ces deux grandeurs ne peuvent être confondues.

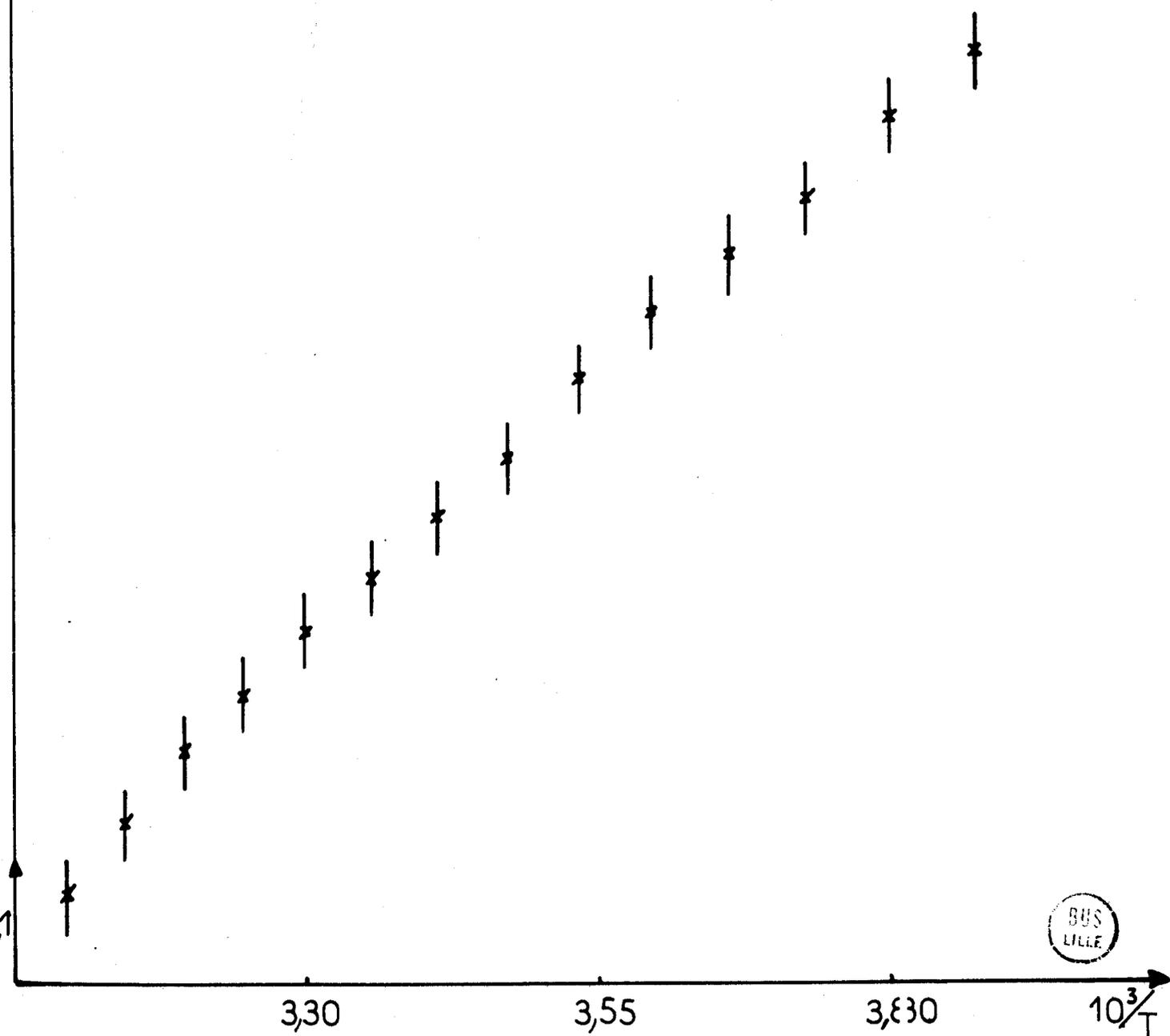
On remarque aussi que l'enthalpie d'activation croît au passage de la phase liquide à la phase plastique I pour les trois corps. Certains auteurs trouvent un résultat inverse [23 , 63].

On n'observe pas de variation sensible de H^x , ni de E^x , au passage de la phase I à la phase II du bromure de tertiobutyle.

Nous avons vu que E^x demeure pratiquement constant sur toute la plage de température de chacune des phases plastiques étudiées. τ peut donc s'écrire :

$\text{Log}10^{12} \tau$

Figure III 7: Enthalpie d'activation du Bromure de Tertiobutyle en phase liquide



BUS
LILLE

Auteurs \ Phase	Liquide	I	II
Présent travail	1750±120	2050±150	2050±150
64	1800		

Tableau III 10: Enthalpie d'activation, en cal/mole, du
Bromure de Tertiobutyle

Auteurs \ Phase	Présent travail	34	32	55	63	38
Liquide	1350±120	1400±200	1000±120		1250±300	
I	1500±150			1170±110		1300±200

Tableau III 11: Enthalpie d'activation, en cal/mole, du
Chlorure de Tertiobutyle

Auteurs \ Phase	Présent travail	5	65	63	66	49
Liquide	1650±120	1700	1580	1750±300		1950
I	2050±150		1560		1000	

Tableau III 12: Enthalpie d'activation, en cal/mole, du
111-trichloroéthane

Auteurs \ Phase	Présent travail	67
Liquide	2000±200	2100(*)

Tableau III 13: Enthalpie d'activation, en cal/mole, de la
solution 111-CH₃CCl₃/CCl₄



(*) CCl₄ au point triple

T°C	$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	$111\text{-CH}_3\text{CCl}_3$
60			1320
50	1430		
45		1035	
35			1345
25	1455		
20		1060	
10			1370
0	1480	1080	
-10			1390
-15	1495		
-20	1800		
-25		1100	
-30	1810	1260	1410
-35			1810
-40	1820	1270	
-45	1825		1820
-50		1280	
-55	1835		
-64	1845		

Tableau III 14: Variation de la barrière de potentiel, en cal/mole, tirée de la théorie de Bauer, en fonction de la température



$$\tau = A \exp. \frac{E^x}{RT} \quad (335)$$

où A est une constante indépendante de la température.

Lorsque l'expérience est effectuée à volume constant, on identifie en général l'énergie d'activation E^x et la hauteur de barrière V :

$$\tau = A e^{V/RT} \quad (336)$$

E^x représente en réalité la valeur de la hauteur de barrière de potentiel V du matériau sous pression et température initiales. Si l'expérience est effectuée à pression constante et température variable, dans la relation (336) V est une fonction de la température à cause de la variation de densité du matériau ; et puisque $\log \tau$ en fonction de $1/T$ reste encore pratiquement une droite, A dépend a priori de la température.

Plusieurs formes du facteur A ont été données dans la littérature. Citons par exemple le calcul effectué par BAUER [87] et couramment utilisé en phase liquide [110 , 32]. Dans le modèle de BAUER, le potentiel présente deux puits identiques de symétrie cylindrique et de hauteur V ; le temps de relaxation moléculaire se met sous la forme :

$$\tau = \frac{K}{\sqrt{T}} \exp. \frac{V}{RT} \quad (337)$$

où K est une constante indépendante de la température.

Nous donnons, dans le tableau (III - 14), les variations de V avec la température, obtenues à partir de (337). On note que V augmente, quand la température diminue, dans chaque phase et au passage de la phase liquide à la phase plastique I.

La relation (337) est obtenue dans l'hypothèse où le potentiel présente deux puits de symétrie cylindrique. Cette hypothèse paraît peu probable [76 , 109] pour les corps que nous étudions, de structure cubique face centrée en phase plastique I. La théorie de BROT [109], qui suppose un modèle à huit puits de potentiel, paraît a priori mieux convenir pour ces corps.

III.2.3. Détermination de la hauteur de la barrière dans un potentiel
de symétrie cubique

III.2.3. a) Rappel de la théorie de BROT

Considérons un dipôle $\vec{\mu}$ repéré dans un trièdre O_{xyz} lié au laboratoire (figure III.8.)

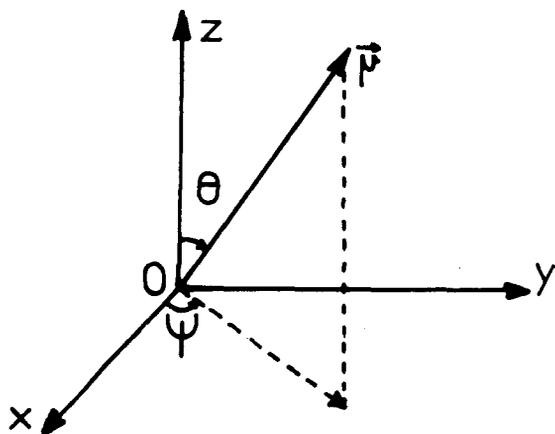


Figure III.8

Le dipôle est dans un potentiel de symétrie octaédrique, par exemple le potentiel de DEVONSHIRE [94] formé de 8 puits en direction des sommets du cube, au centre duquel se trouve le dipôle, 6 pics de hauteur $4V$ vers les centres des faces et 12 "cols" de hauteur V en direction des milieux de chaque arête ; son expression est :

$$W(\theta, \psi) = 6V \left[\sin^4 \theta (\cos^4 \psi + \sin^4 \psi) + \cos^4 \theta - \frac{1}{3} \right] \quad (338)$$

Nous représentons sur les figures (III.9) et (III.10), ce potentiel respectivement dans les plans $\psi = (2k + 1) \frac{\pi}{4}$ et $\psi = k \frac{\pi}{2}$

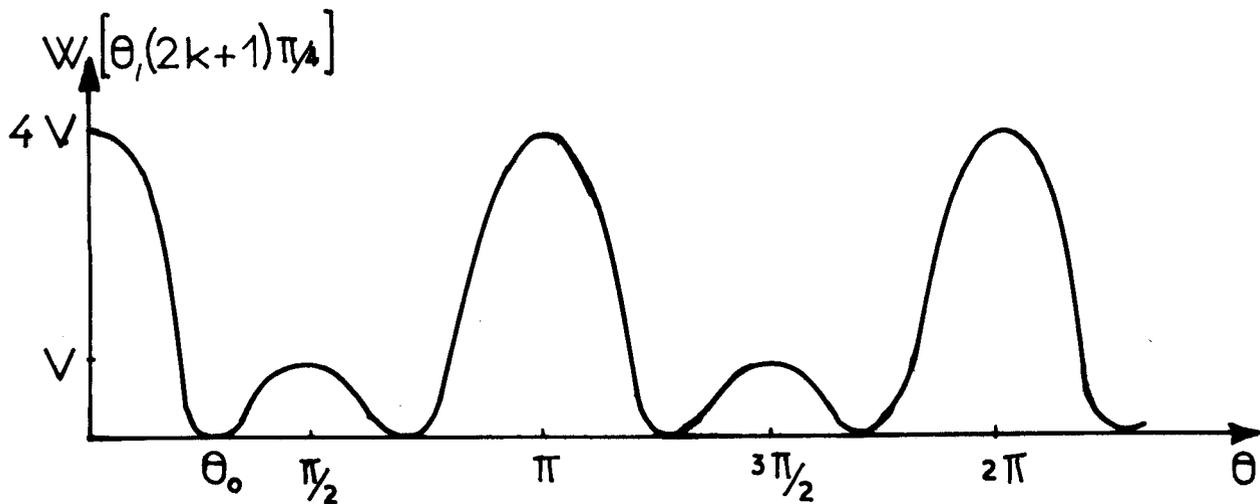
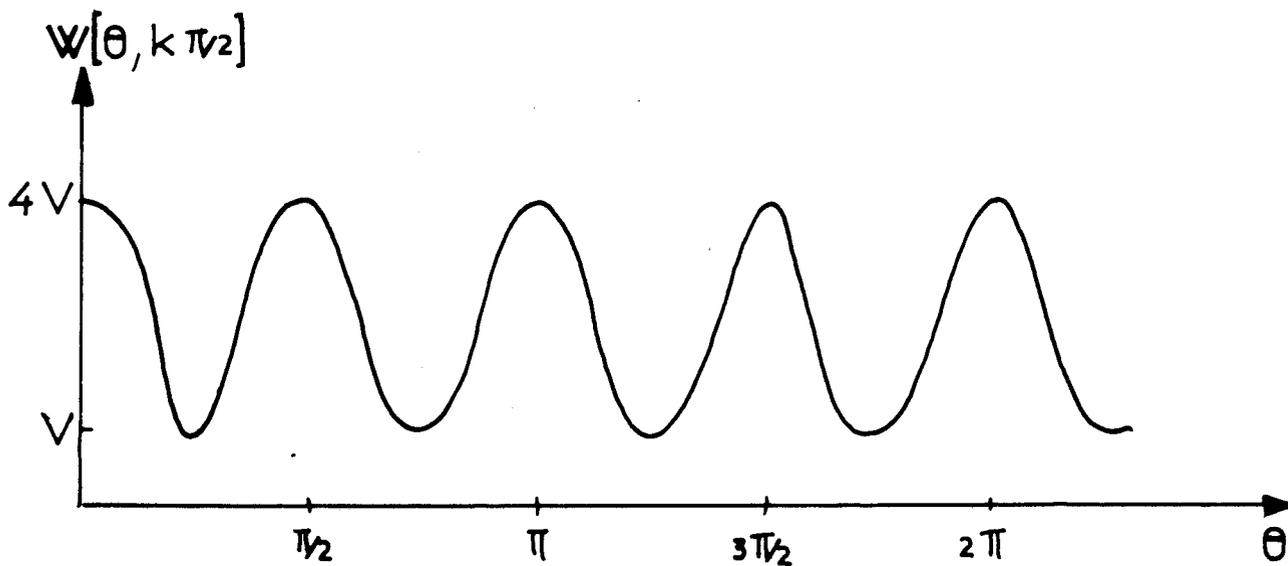


Figure III.9



Sur la figure (III.9) :

$$2\theta_0 = \text{Arccos} - \frac{1}{3}, \text{ soit } \theta_0 \neq 54,75^\circ$$



Pendant le temps de résidence τ_r , la molécule est en libration dans l'un des 8 puits. Si la hauteur V de la barrière de potentiel est bien supérieure à kT , on peut admettre que la pulsation de libration est voisine de la valeur :

$$\omega_L = 4 \sqrt{\frac{V}{I}} \quad (339)$$

obtenue dans l'approximation harmonique ; I est le moment d'inertie transversal de la molécule.

En moyenne tous les τ_r la molécule quitte son puits. Si l'on suppose qu'après ce saut réorientationnel, la molécule occupe l'un des trois puits adjacents à son puits origine, la probabilité, P , de passer dans l'un donné de ces trois puits est :

$$P = \frac{s}{3} = \frac{1}{3\tau_r} \quad (340)$$

où s est la probabilité de passer dans l'un quelconque des trois puits.

On montre alors que la fonction d'auto-corrélation du moment dipolaire moléculaire, définie par la relation (329), a pour expression, aux temps longs :

$$\psi(t) = \exp. - 2Pt \quad (341)$$

On en déduit la valeur du temps de relaxation moléculaire τ :

$$\tau = \frac{1}{2P} \quad \text{ou} \quad \tau = \frac{3}{2} \tau_r \quad (342)$$

Lorsque les puits sont très profonds, la probabilité, s , se calcule aisément et on obtient alors pour expression de τ :

$$\tau = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} \frac{\pi\sqrt{I}}{4\sqrt{V}} \exp. \frac{V}{RT} \quad (343)$$

III.2.3. b) Application de la théorie de BROT aux corps étudiés

1 - Détermination de la hauteur de la barrière de potentiel

En identifiant τ de la relation (343) au temps de relaxation moléculaire déduit des résultats expérimentaux (tableau III - 7), on détermine la hauteur de la barrière de potentiel, V. Les valeurs de V sont reportées dans le tableau (III - 15) pour chacun des corps étudiés.

Corps	$(\text{CH}_3)_3 \text{CB}_r$			$(\text{CH}_3)_3 \text{CCl}$		1.1.1- $\text{CH}_3 \text{CCl}_3$		1.1.1- $\text{CH}_3 \text{CCl}_3/\text{CCl}_4$
	II	I	L	I	L	I	L	L
- 60	1500							
- 50	1475			1195				
- 45						1360		
- 40		1340						
- 30		1315		1160			1240	
- 20					1120			1190
- 15			1240					
+ 20			1145		1050		1130	1100

Tableau III - 15 : Hauteur de la barrière de potentiel, en cal/mole.

En phase liquide, les valeurs de V obtenues sont très voisines pour tous les corps. Pour le 1.1.1-trichloroéthane la barrière de potentiel est plus faible, en solution dans CCl_4 que dans l'échantillon pur ; on se rappelle que la théorie de BAUER donne un résultat contraire.

En phase plastique, les valeurs de V sont voisines de l'énergie d'activation E^* (tableau III - 9), compte tenu de l'erreur sur cette dernière. Dans la phase plastique II du bromure de tertio-butyle, l'écart entre V et E^* , tout en étant important demeure compatible avec la marge d'erreur affectant E^* .

2 - Détermination de la pulsation de libration

Nous avons rassemblé dans le tableau (III - 16) les valeurs des nombres d'onde, σ_L , déduites de la relation (339) et σ_M , correspondant au maximum du coefficient d'absorption mesuré aux fréquences de l'infrarouge lointain. Les températures choisies sont les plus basses possibles afin que σ_M puisse être identifié à σ_L sans être trop perturbé par le "recouvrement" des absorptions de libration dans un puits et de rotation d'un puits à un autre.

COMPOS	PHASE	σ_L (cm ⁻¹)	σ_M (cm ⁻¹)
(CH ₃) ₃ CBr	II (- 50°C)	33,5	35 [93,91]
	I (- 30°C)	31,5	30 [93,91]
(CH ₃) ₃ CCl	I (- 50°C)	36,5	37,5 [93]
	I (- 30°C)	35,5	33,5 [93]
	L (- 20°C)	35	32,5 [93]
1,1,1-CH ₃ CCl ₃	I (- 45°C)	34,5	45 [10, 90, 92]
	L (- 20°C)	33	41 [10, 92]
1,1,1-CH ₃ CCl ₃ /CCl ₄	L (- 20°C)	32,5	35 [92]

Tableau III - 16

Dans ce tableau, on constate que la relation (339) rend bien compte des valeurs expérimentales, σ_M , du chlorure de tertiobutyle, du bromure de tertiobutyle et de la solution 1.1.1- $\text{CH}_3 \text{CCl}_3/\text{CCl}_4$. On note par contre un net désaccord pour le 1.1.1-trichloroéthane pur. Signalons que des études cristallographiques [29] décèlent également une différence entre ces corps.

Si on se réfère enfin aux résultats obtenus pour le chlorure de tertiobutyle à deux températures différentes et dans la même phase (phase I), on peut voir que la variation de σ_M avec la température n'est pas prédite correctement dans la théorie de BROT et le potentiel de DEVONSHIRE. En fait la pulsation de libration dépend aussi de la largeur des puits qui peuvent ne pas être suffisamment bien représentés par l'expression (338) du potentiel de DEVONSHIRE :

$$\omega_L^x = \ell \sqrt{\frac{V}{2I}} \quad (344)$$

où $\frac{2\pi}{\ell}$ représente approximativement la largeur des puits. Cette dernière formule reste d'ailleurs compatible avec la théorie de BROT et la symétrie du potentiel de DEVONSHIRE.

Il faut signaler en outre que la non concordance entre σ_M et σ_L peut provenir de l'anharmonicité du potentiel, du recouvrement des absorptions de libration et de rotation, de l'influence possible en hautes fréquences des phénomènes de corrélation entre les orientations des molécules, tous phénomènes que nous avons négligés ici.

CONCLUSION

L'étude menée dans ce chapitre permet donc de dire que, pour les corps étudiés en phases liquide et plastique, les corrélations entre orientations moyennes des molécules sont faibles (dans le cas le plus défavorable, chlorure de tertiobutyle en phase plastique I, le facteur de corrélation vaut 1,49).

On trouve que le modèle à cavité sphérique et le modèle à cavité ellipsoï-

dale qui rend compte en première approximation de la forme de la molécule conduisent à des facteurs de corrélation assez voisins.

On peut aussi juger de la meilleure approximation du facteur de corrélation, en travaillant sur un corps test, la solution 1.1.1- $\text{CH}_3 \text{CCl}_3/\text{CCl}_4$ (10%), pour lequel g doit être égal à 1 :

- On s'aperçoit alors que le modèle de la cavité moléculaire ellipsoïdale donne des valeurs plus éloignées de 1 que celui de la cavité sphérique ; mais dans ce cas particulier le résultat n'est pas étonnant car, compte tenu de la symétrie très élevée des molécules CCl_4 , la cavité sphérique convient mieux que la cavité ellipsoïdale. Mais ceci montre tout de même que la forme de la cavité est loin d'être déterminée par la seule forme de la molécule.

- On peut apprécier le degré d'approximation de la détermination du facteur de corrélation faisant intervenir le champ local F et celle n'en faisant pas mention ; on note que les valeurs de " g " obtenues sans hypothèse sur F sont plus proches de l'unité que celles où l'on identifie F avec le champ directeur de ONSAGER.

La méthode qui permet de mieux approcher a priori la hauteur de barrière de potentiel à la température donnée T_0 et la pression atmosphérique P_0 est la mesure de E^* à pression et température initiales et égales à P_0 et T_0 .

Malgré la marge d'erreur importante affectant les valeurs de E^* , on peut constater que la théorie de BAUER donne des valeurs totalement discordantes pour V . Le résultat de BAUER peut être constestable, dans le cas des corps que nous avons étudiés, car il considère un potentiel à deux puits identiques de symétrie cylindrique, hypothèse qui ne semble pas compatible avec la structure cubique face centrée de ces corps.

Par contre, on note que la théorie de BROT utilisant un potentiel de DEVONSHIRE, dont il faut retenir essentiellement la symétrie octaédrique, donne des valeurs de V , très proches de celles obtenues à partir des mesures à volume de matériau constant. De plus les fréquences, donnant l'absorption maximale, prédites par la théorie de BROT, sont en plein accord, pour le chlorure de tertio-butyle et le bromure de tertio-butyle en phases liquide et plastique et pour la solution 1.1.1- $\text{CH}_3 \text{CCl}_3/\text{CCl}_4$, avec les valeurs obtenues expérimentalement.

Pour terminer, il faut noter que le 1.1.1-trichloroéthane pur, a un comportement totalement différent de celui des autres corps étudiés, tant :

- Dans son facteur de corrélation : rappelons qu'il est voisin de l'unité en phase liquide et qu'il diminue au passage de la phase liquide à la phase plastique.

- Que dans les valeurs des fréquences du maximum d'absorption expérimental, σ_M , et théorique, σ_L .

Pour faire une comparaison valable entre ces différents corps, il est donc nécessaire d'avoir des renseignements supplémentaires sur les structures de leurs phases plastiques.

C O N C L U S I O N

=ooooooooooooooooo=-

Au cours de ce travail expérimental, nous espérons avoir montré les avantages de la méthode que nous avons mise au point pour mesurer la permittivité d'un matériau plastique polycristallin.

Il n'a pas été possible de comparer directement et valablement nos résultats à ceux d'autres auteurs. Les quelques résultats disponibles dans la littérature sont trop divergents. Mais les tests faits en phase liquide, mieux connue, montrent que les résultats obtenus dans la bande de fréquences 0,1 à 8 GHz sont encourageants.

D'ores et déjà, ces résultats permettent la détermination des temps de relaxation avec une bonne précision ; cette précision est comparable, pour la première fois à notre connaissance, à celle obtenue en phase liquide. Comme exemple, on peut citer les temps de relaxation obtenus dans les deux phases plastiques du bromure de tertio-butyle.

Signalons qu'il est possible d'appliquer cette méthode à des fréquences plus élevées, pour améliorer encore la précision sur la détermination des temps de relaxation, et de l'étendre aux matériaux maintenus dans un volume constant, afin d'atteindre sans ambiguïté, pensons-nous, la hauteur de la barrière de potentiel.

Nos résultats expérimentaux indiquent que, pour les corps étudiés et dans le domaine de fréquences exploré, les corrélations orientationnelles entre une molécule et ses voisines sont faibles, tant en phase liquide qu'en phase plastique, et ceci, qu'elle que soit la méthode de calcul employée pour les évaluer.

A propos du facteur de corrélation g , nous avons montré qu'il est possible de s'affranchir de l'approximation faite sur le champ local et que la forme de la "cavité moléculaire" ne peut être déterminée uniquement par celle de la molécule.

Les faibles valeurs de g obtenues pour les corps étudiés autorisent, aux "temps longs", une interprétation de nos résultats en termes de dynamique monomoléculaire. La théorie de Brot utilisant le potentiel de Devonshire pour les matériaux à structure cubique face centrée est alors la mieux vérifiée.

A N N E X E S

A N N E X E 1

SUR D'AUTRES METHODES DE MESURE DE ϵ^x A L'ANALYSEUR DE RESEAUX :

1 - Mesure à longueur de cellule variable et fréquence fixe

Cette méthode n'est applicable qu'aux liquides.

Nous avons réalisé une cellule en guide coaxial (standard 50 Ω), non reproduite ici, avec piston de court-circuit plat. La fenêtre en téflon de la cellule constitue le plan de référence.

Si les informations sur la phase sont convenables, celles concernant le module du coefficient de réflexion sont incorrectes à cause d'un mauvais contact entre le conducteur central et le piston de court-circuit, qui entraîne des réflexions parasites. Pour améliorer la mesure, il aurait fallu réaliser, pour chaque fréquence, un piston "à lèvres" adapté à cette fréquence.

Comme cette méthode ne peut en outre être employée en phase plastique, nous n'avons pas cherché à l'améliorer et l'avons abandonnée.

2 - Mesure à longueur de cellule fixe et fréquence fixe

On mesure d'abord sur un voltmètre numérique, le coefficient de réflexion, ρ , et la phase, ℓ , présentés respectivement par :

- un court-circuit (ρ_0, ℓ_0)
- une cellule court-circuitée de longueur 1 (ρ_1, ℓ_1)
- une cellule court-circuitée de longueur 2l (ρ_2, ℓ_2)

Ces trois points de mesure devraient être situés sur le cercle de l'abaque de SMYTH, $\rho = 1$. Un programme numérique, effectué sur calculatrice

H.P. 9100 B [17], corrige ρ_x et λ_x ($x = 0, 1, 2$) en ρ, λ (points de l'abaque de SMYTH situés sur le cercle $\rho = 1$). Ce programme corrige également toute mesure ρ'_x, λ'_x sur une cellule court-circuitée remplie d'un diélectrique et donne :

- ρ' et λ'
- la résistance r' et la réactance x' .

L'impédance d'entrée réduite, z' , présentée par une cellule court-circuitée de longueur fixe, l , et remplie d'un diélectrique a pour expression [4] :

$$z' = z'_c \operatorname{th} \gamma' l = r' + j x'$$

où z'_c est l'impédance caractéristique à cellule pleine et γ' la constante de propagation (en mode T.E.M. : $\gamma' = \alpha' + j \beta'$).

Si z'_1 et z'_2 sont les impédances présentées respectivement par les cellules court-circuitées de longueur l et $2l$, remplies, on a :

$$\frac{z'_1}{z'_2} = \frac{r'_1 + j x'_1}{r'_2 + j x'_2} = \frac{\operatorname{th} \gamma' l}{\operatorname{th} 2\gamma' l}$$

En posant $u = 2\alpha' l$ et $v = 2\beta' l$, on aboutit à :

$$\cos v \operatorname{ch} u = \frac{r'_1 (r'_2 - r'_1) + x'_1 (x'_2 - x'_1)}{(r'_2 - r'_1)^2 + (x'_2 - x'_1)^2}$$

$$\sin v \operatorname{ch} u = \frac{x'_1(r'_2 - r'_1) - r'_1(x'_2 - x'_1)}{(r'_2 - r'_1)^2 + (x'_2 - x'_1)^2}$$

Un calcul numérique donne u et v , d'où l'on extrait α' et β' . On obtient enfin ε' et ε'' à partir des relations (104) et (105) d'une part, (108) et (109) d'autre part ($d = 0$). L'erreur sur ε' est de l'ordre de 10%, celle sur ε'' peut atteindre 50%. Ce résultat n'est pas étonnant car on travaille, la plupart du temps, dans la zone où le coefficient de réflexion est maximal, donc dans les conditions les plus défavorables.

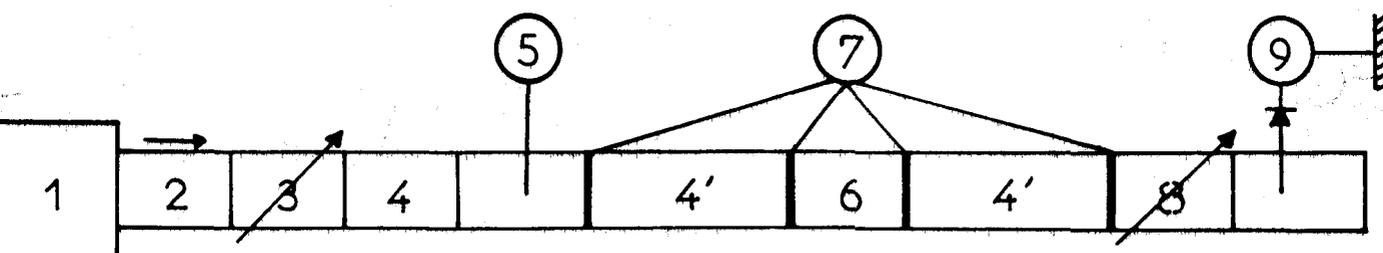
Nous avons donc rejeté cette méthode de mesure sans chercher à l'améliorer.

A N N E X E 2

MISE AU POINT D'UNE CELLULE PERMETTANT LA MESURE DIRECTE DU COEFFICIENT D'ABSORPTION, α , EN BANDE K, RESULTATS EXPERIMENTAUX EN PHASES LIQUIDE ET PLASTIQUE

1 - Méthode de mesure

Le principe de la mesure est le suivant (figure A 21) : le niveau de sortie du wobulateur étant maintenu constant, on compare, grâce à un atténuateur étalonné, les atténuations de la cellule vide puis pleine ; on en déduit l'absorption du matériau sur une longueur connue.



- | | |
|---------------------------|------------------------|
| 1 Wobulateur | 6 Cellule |
| 2 Ligne unidirectionnelle | 7 Fenêtres de micas |
| 3 Atténuateur | 8 Atténuateur étalonné |
| 4,4' Guides d'ondes | 9 Détecteur |
| 5 Ondemètre | |

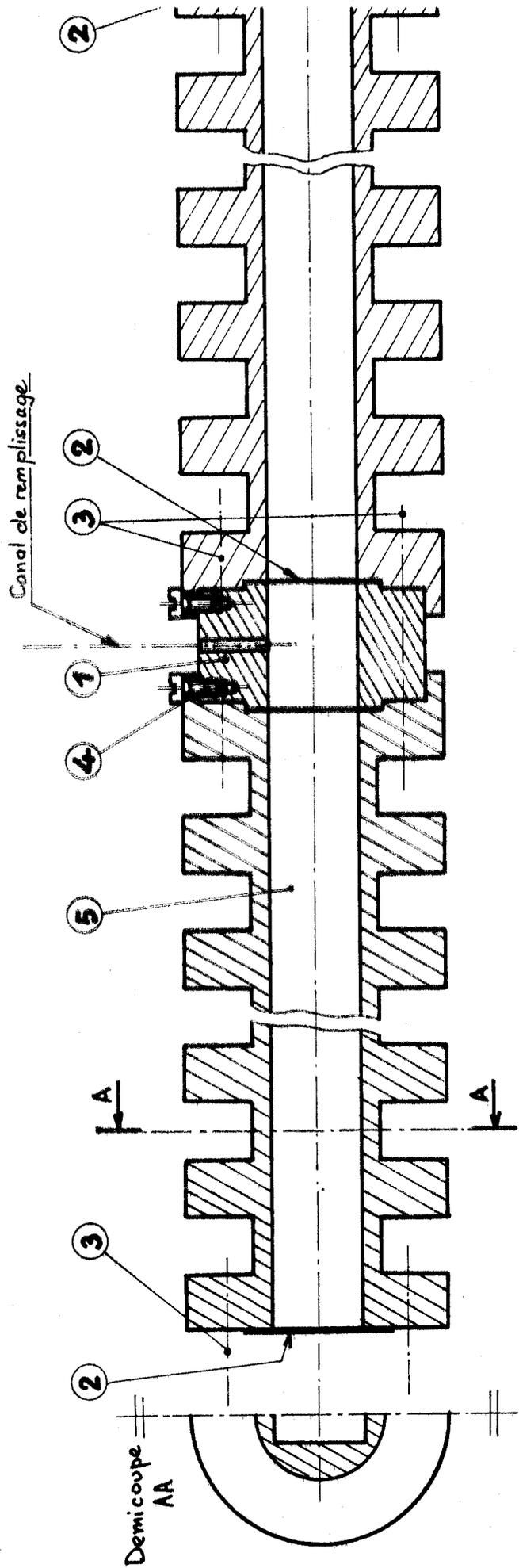
Figure A 21: Schéma synoptique du banc de mesure directe du coefficient d'absorption



Le schéma de la cellule (6) et des deux tronçons de guide sous-vide (4) formant transition thermique, est représenté sur la figure (A 22). Ces trois



Schéma de principe de la cellule de mesure de l'absorption dans la banda K



- ① Cellule
- ② Fenêtres en mica
- ③ Vis de fixation
- ④ Blocage de l'orientation
- ⑤ Transition thermique

Figure A 22

pièces sont en guide standard K ; un épaulement, effectué sur chacune des deux faces de la cellule, permet un meilleur serrage avec les deux pièces (4) et rend la cellule plus étanche.

La protection du détecteur et de la source contre le givre est assurée grâce à un courant d'air ambiant au niveau des fenêtres obturant les deux tronçons de guide (4) ; cette opération permet également d'éviter la formation de givre sur les faces externes de ces fenêtres.

On tient compte de la réflexion de l'onde sur le plan d'entrée de la cellule en effectuant des mesures avec deux cellules de longueur différente : si α_1 est l'atténuation, lue sur l'atténuateur (8) , correspondant à une cellule de longueur l_1 et α_2 l'atténuation lue pour une longueur l_2 , ($\alpha_2 - \alpha_1$) est l'atténuation réelle sur la longueur ($l_2 - l_1$).

Pour éliminer les réflexions multiples dans la cellule, il suffit de prendre une cellule de longueur suffisante pour que le matériau absorbe l'onde réfléchie sur la face de sortie de la cellule.

Si le matériau est en phase liquide, la précision atteinte sur α est de l'ordre de 5%. On peut estimer qu'une mesure directe de α , en structure guidée, à 5% près, est bonne et qu'une telle mesure pourrait être étendue à d'autres bandes de fréquences.

Mais si le matériau est en phase plastique, à cause des inhomogénéités existant dans le volume cristallin, l'erreur sur la mesure de α sera supérieure à 5%. Pour remédier à ce problème, il faudrait que la cellule soit uniformément remplie.

2 - Formation des polycristaux plastiques. Résultats expérimentaux

Nous avons mentionné au chapitre I les difficultés dues aux variations de volume du matériau au passage de la phase liquide à la phase plastique et dans cette dernière phase.

Pour remédier à ces difficultés, on introduit, par le canal de remplissage de la cellule, une quantité supplémentaire de liquide à l'intérieur du polycristal. Cette opération ne peut réussir que si :

- le matériau présente une plasticité importante
- les dimensions de la cellule sont relativement faibles.

Nous avons ainsi procédé à une température T_i voisine du milieu du domaine d'existence de la phase plastique car, près de la température de transition T_{t1} , la plasticité du cristal est très faible. Nous donnons, figure (A 31), les résultats obtenus sans compensation de volume et avec compensation de volume.

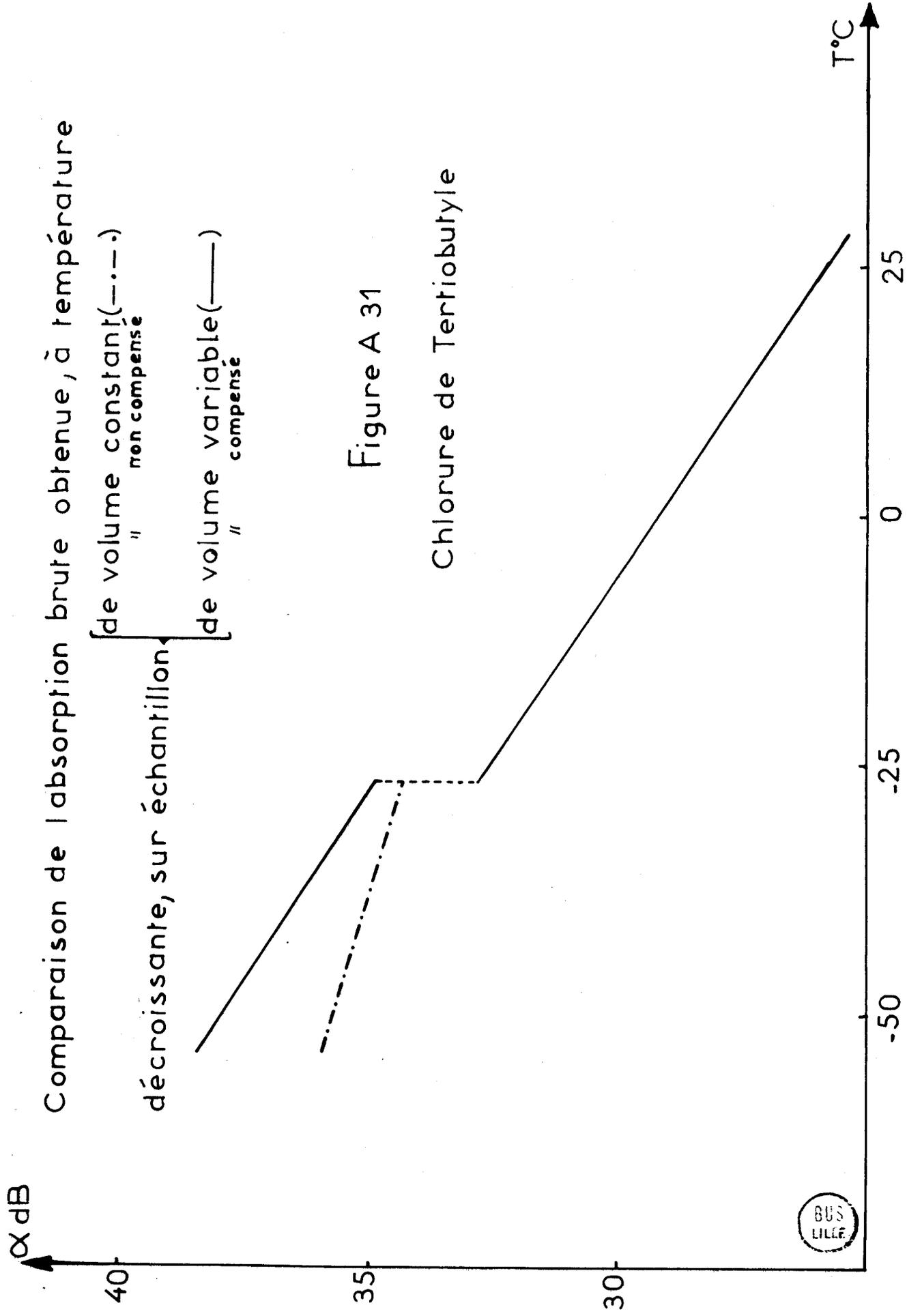
La reproductibilité, sur l'ensemble des mesures effectuées, est de l'ordre de 5% ; ces écarts s'expliquent par le fait que toutes les inhomogénéités existant dans le volume polycristallin ne sont pas disparues après la compensation de volume. A l'appui de cette hypothèse s'inscrit la remarque suivante : on ne note aucune variation $\Delta\alpha$ de l'absorption près de T_i après un cycle $T_i \rightarrow T_f \rightarrow T_i$; si la cellule était remplie de façon homogène à T_i , après un tel cycle, on devrait y noter une différence $\Delta\alpha$ du fait qu'une certaine quantité de matériau a dû quitter la cellule lors du trajet $T_i \rightarrow T_f$.

Nous avons reporté, figures (A 32, A 33, A 34, A 35), le coefficient d'absorption du chlorure de tertio-butyle et du 1.1.1-trichloroéthane, aux fréquences 18,5 GHz et 26 GHz, en fonction de la température.

Les résultats en phase liquide et plastique sont comparés à ceux obtenus au moyen de la relation (110), $\alpha = \frac{\omega \epsilon''}{nc}$ où ϵ' et ϵ'' sont déduites des mesures sur l'analyseur de réseaux, à l'aide des relations de DEBYE (relations 202 et 203), pour lesquelles les homogénéités ont été supprimées (points x).

En phase liquide, la divergence entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques obtenues selon la relation (110) atteint 5%, marge qui avait été évaluée lors du calcul d'erreur de α expérimental.

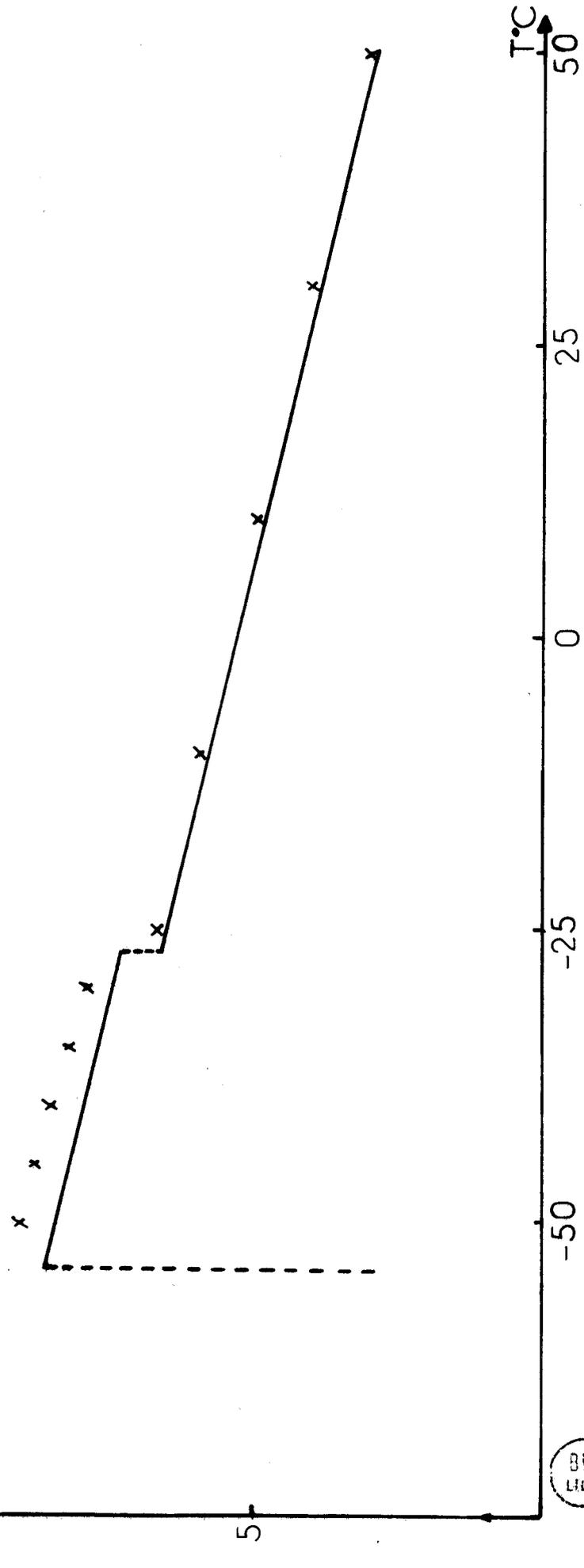
En phase plastique, on constate que α expérimental est inférieur à α théorique.



α Np.Cm⁻¹

Figure A 32
— α_{exp}
x α_{th}

Coefficient d'absorption du Chlorure de Tertiobutyle
en fonction de la température à 183,5GHz



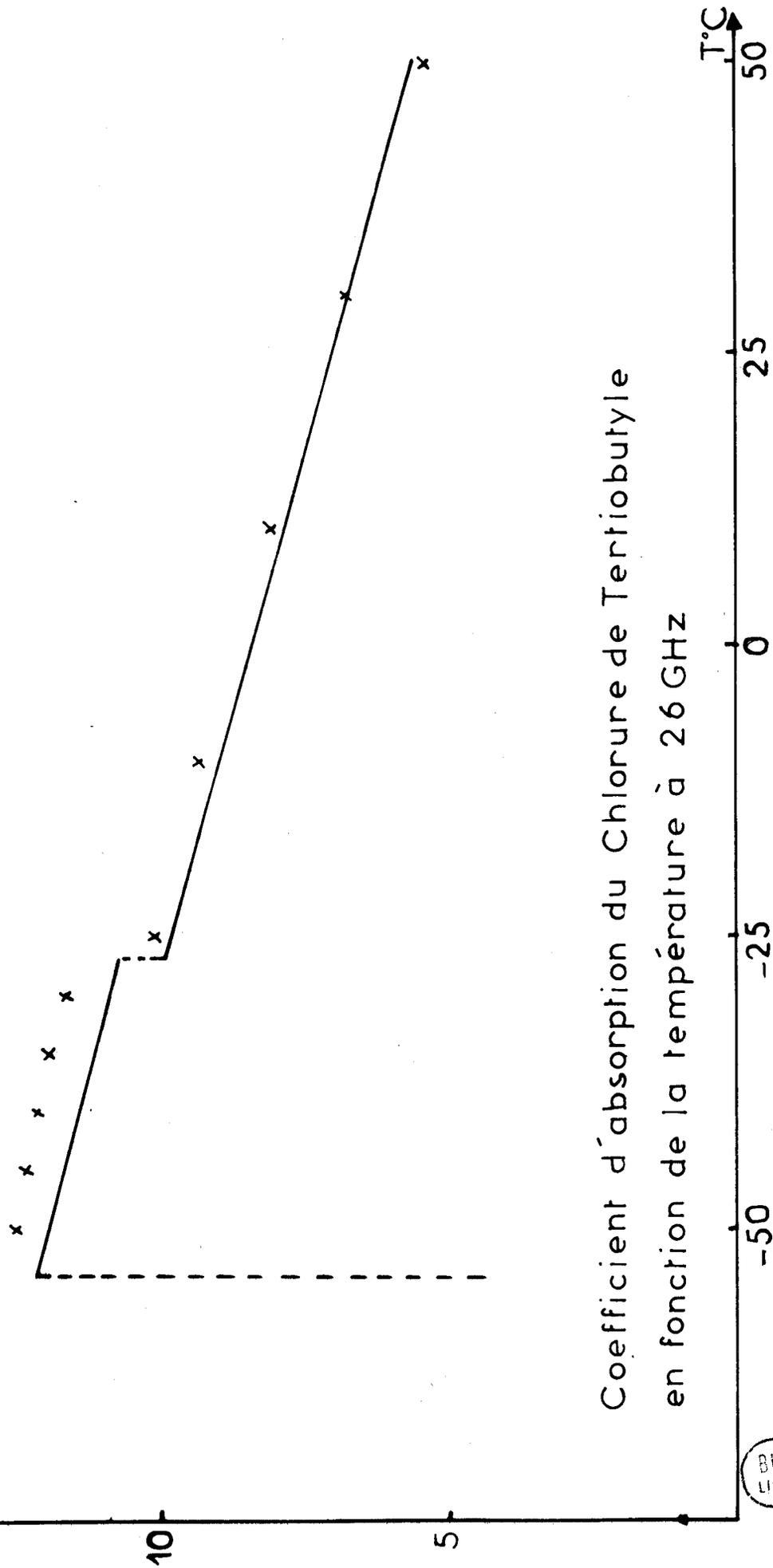
BUS
LILLE

α Np.Cm⁻¹

Figure A33

— α exp.

x α th.

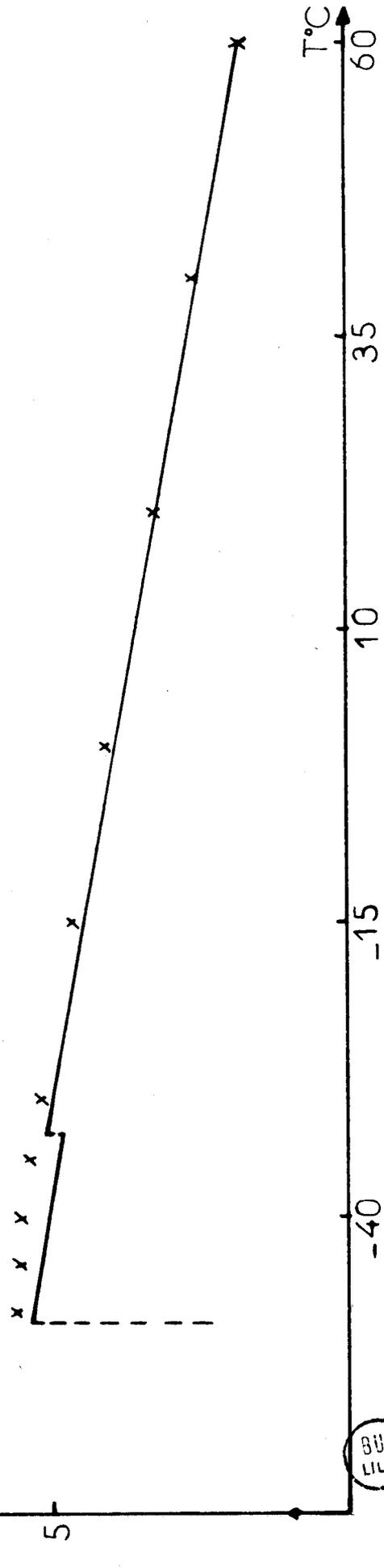


BUS
LILLE

α Np.Cm⁻¹

Figure A34 — α exp.
x α th.

Coefficient d'absorption du 111-trichloroéthane
en fonction de la température à 183,5 GHz

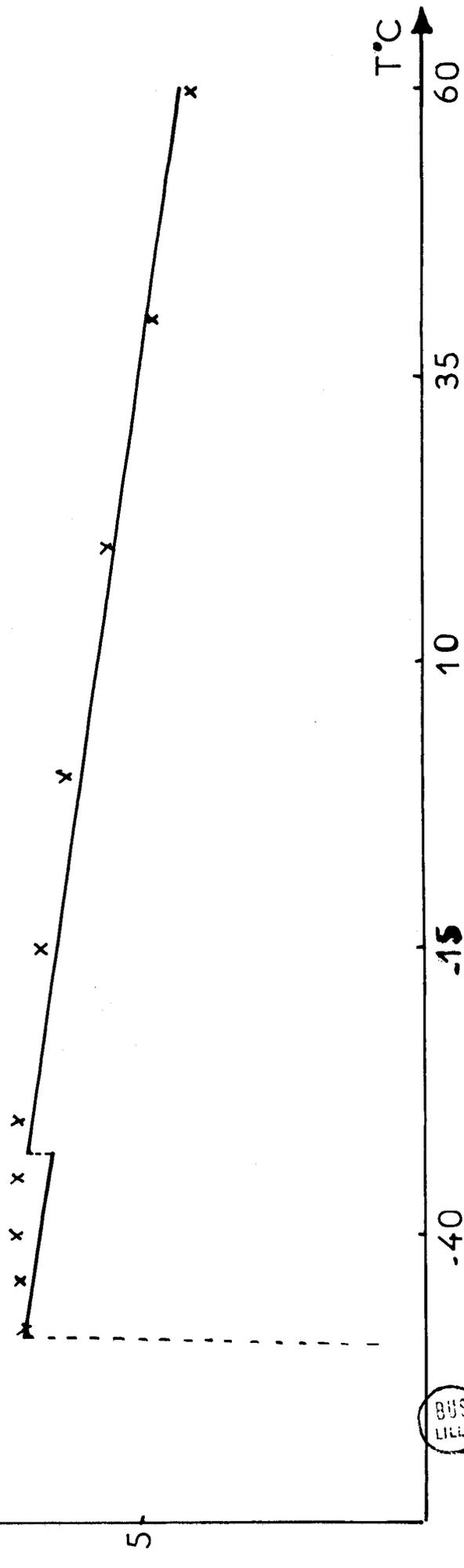


BUS
LILLE

α Np.Cm⁻¹

Figure A35 — α exp.
x α th.

Coefficient d'absorption du 111-trichloroéthane
en fonction de la température à 26 GHz



BUS
LILLE

A N N E X E 3

COURBES DONNANT L'EVOLUTION DE ϵ'' ET DE ϵ' , EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, A DES FREQUENCES FIXES, DU CHLORURE DE TERTIOBUTYLE ET DU 1.1.1-TRICHLOROETHANE

Nous donnons sur les figures (A - 41), (A - 42), (A - 43), (A - 44) et (A - 45) les courbes représentant l'évolution de ϵ'' et celle de ϵ' , en fonction de la température, à des fréquences fixes ; elles résultent des mesures brutes effectuées sur l'analyseur de réseaux. Sur certaines d'entre elles sont reportées les valeurs de ϵ' et de ϵ'' que nous obtenons à 9,315 GHz à partir des relations de DEBYE (202) et (203), ainsi que celles obtenues à cette fréquence à partir de travaux d'autres auteurs.

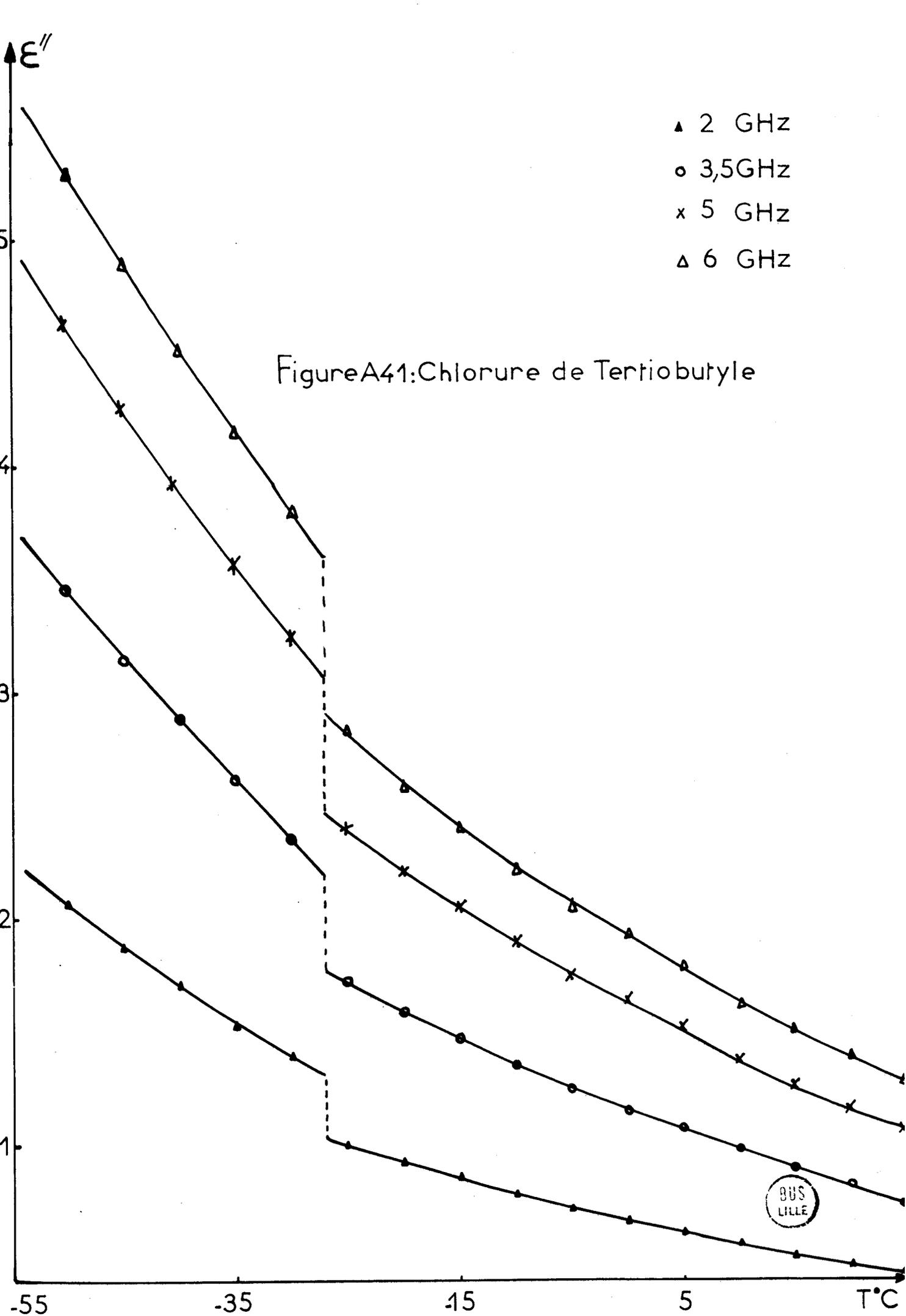


Figure A42: Chlorure de Tertibutyle

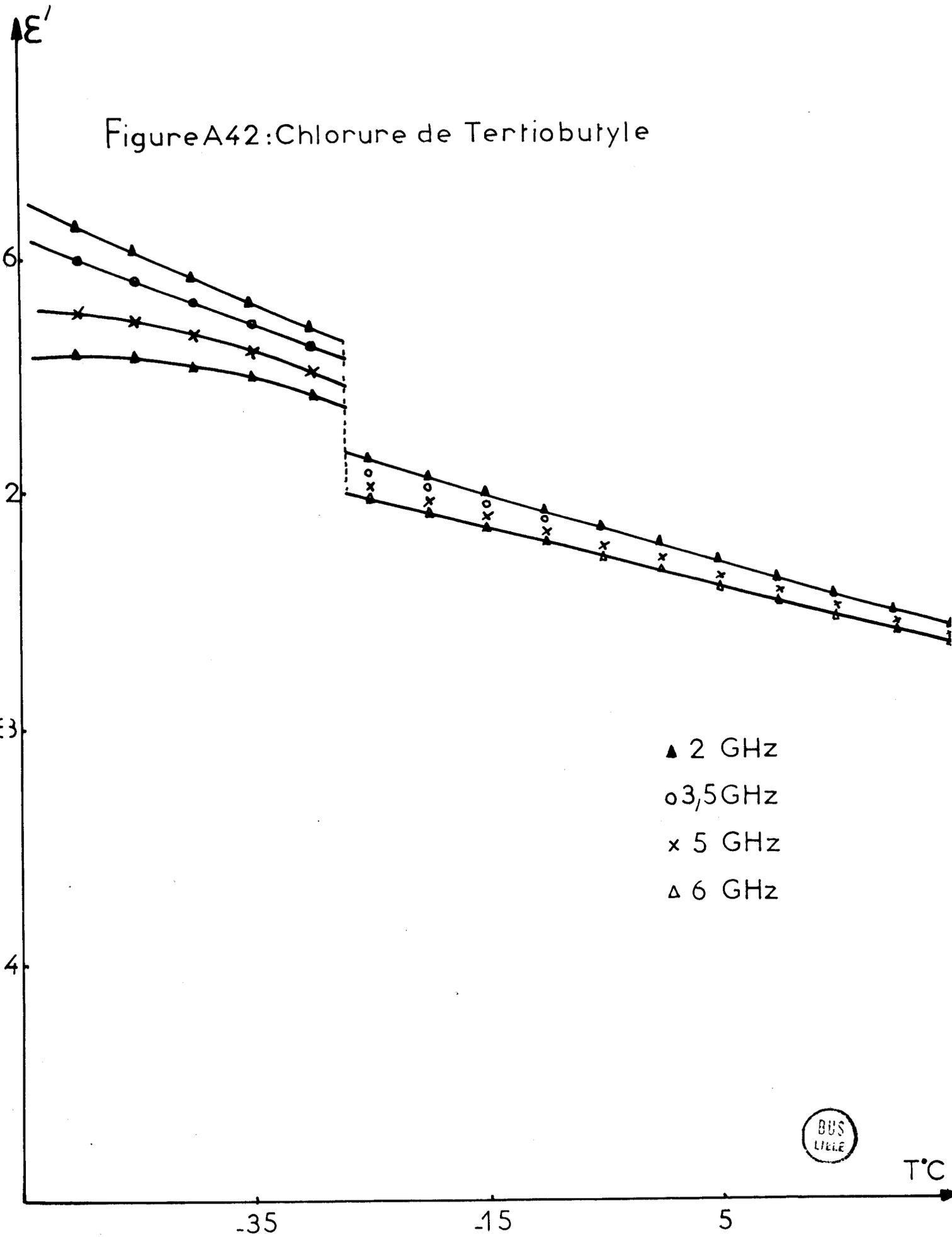


Figure A43:111 trichloroéthane

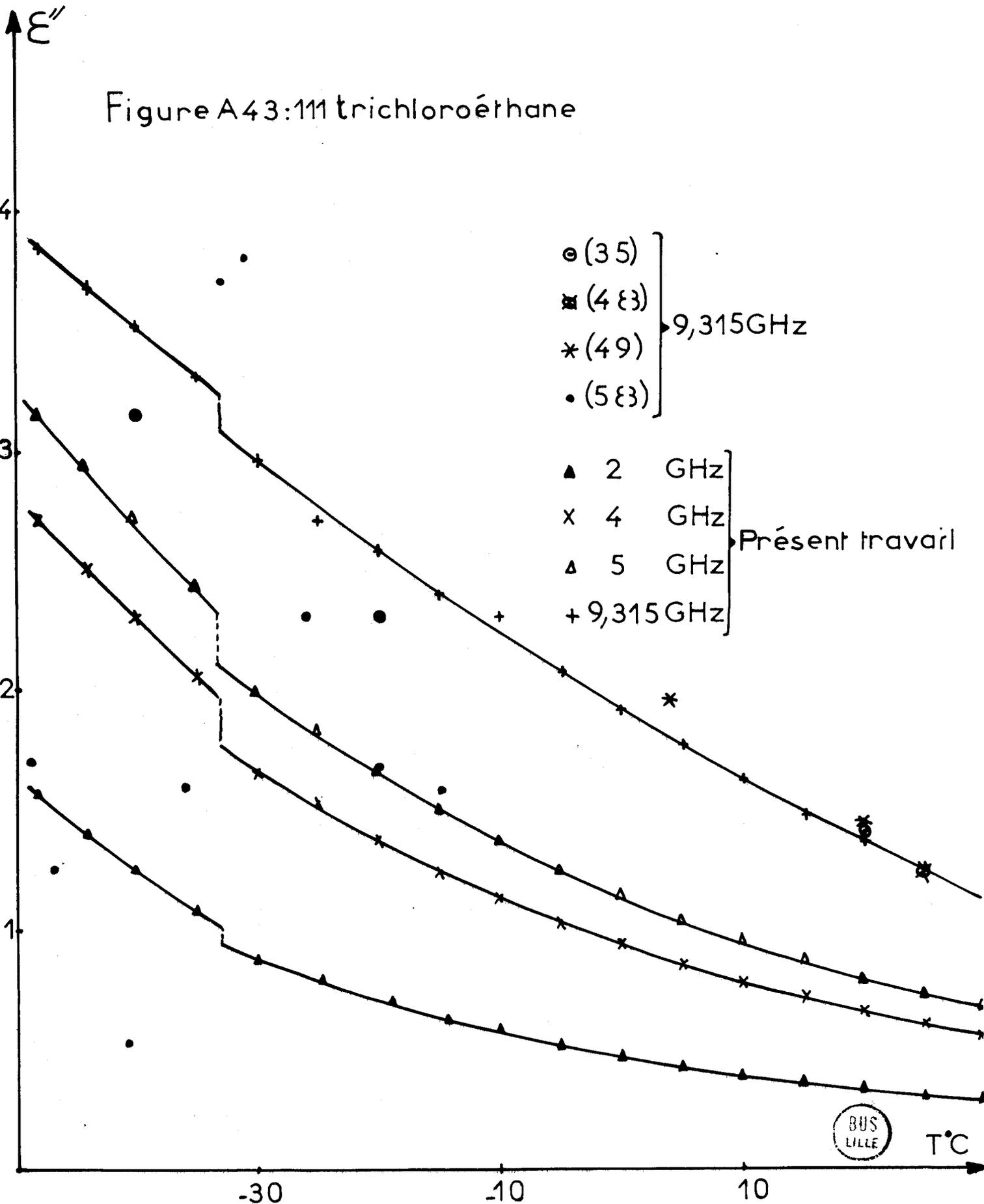
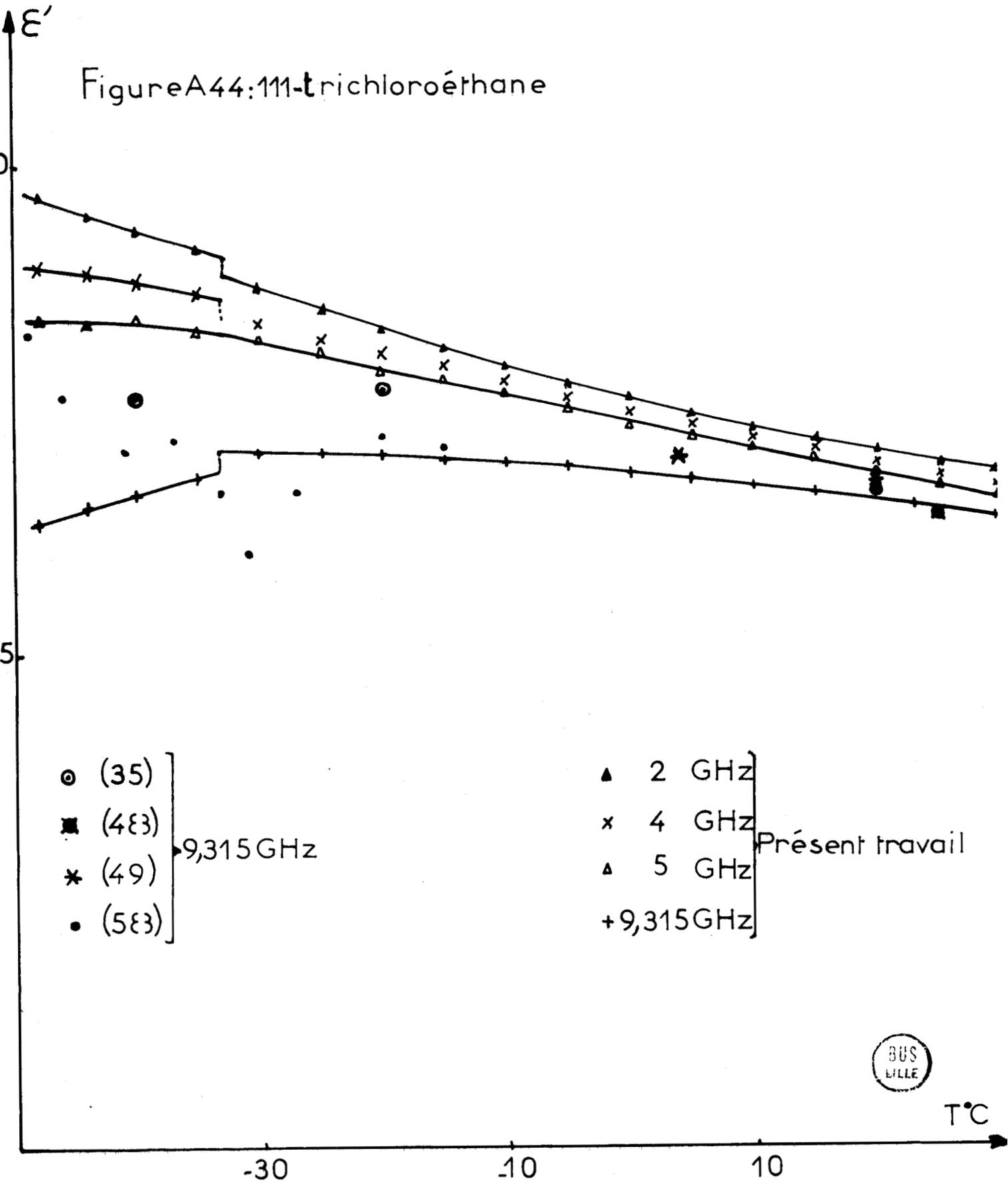


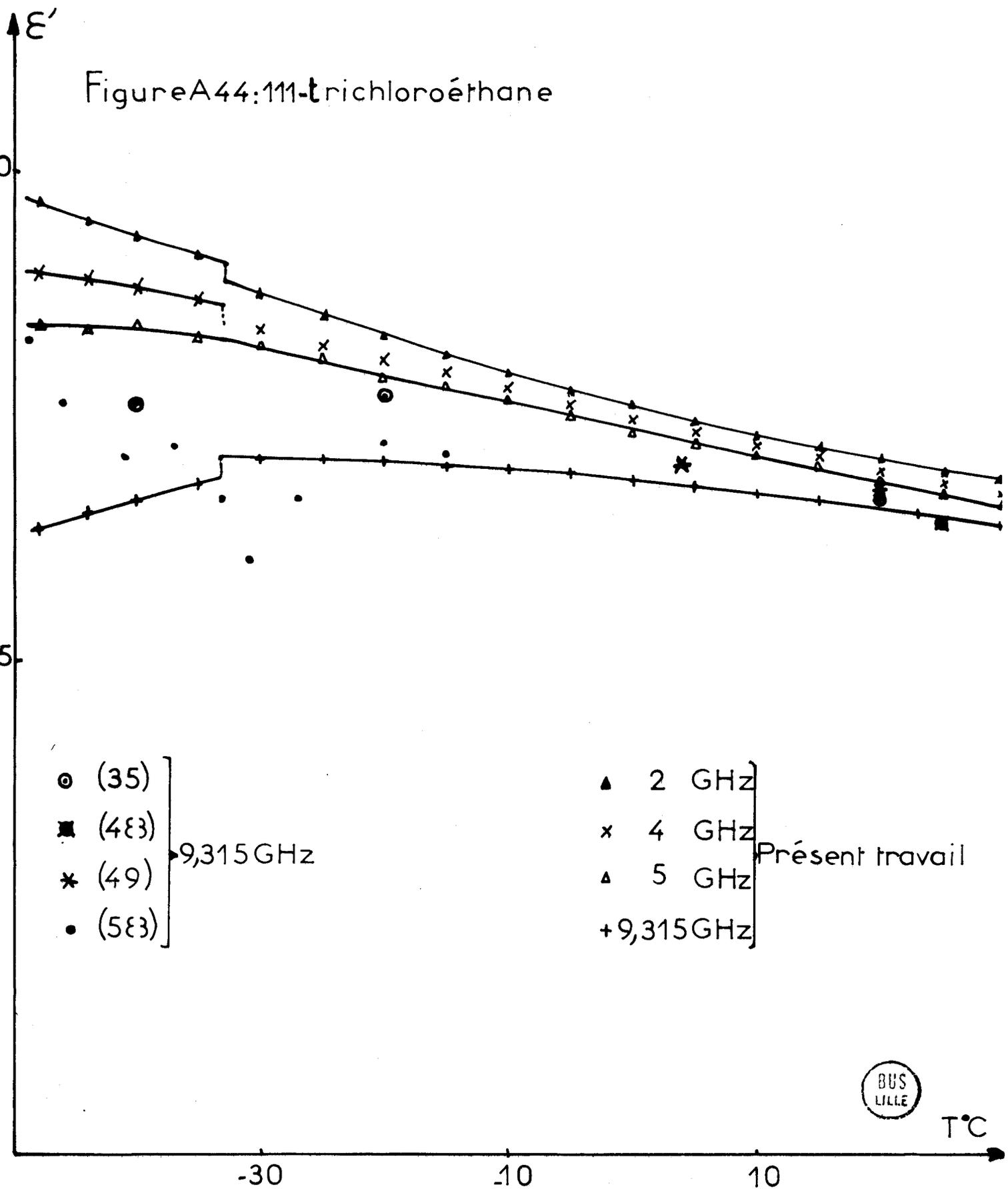
Figure A44: 111-trichloroéthane

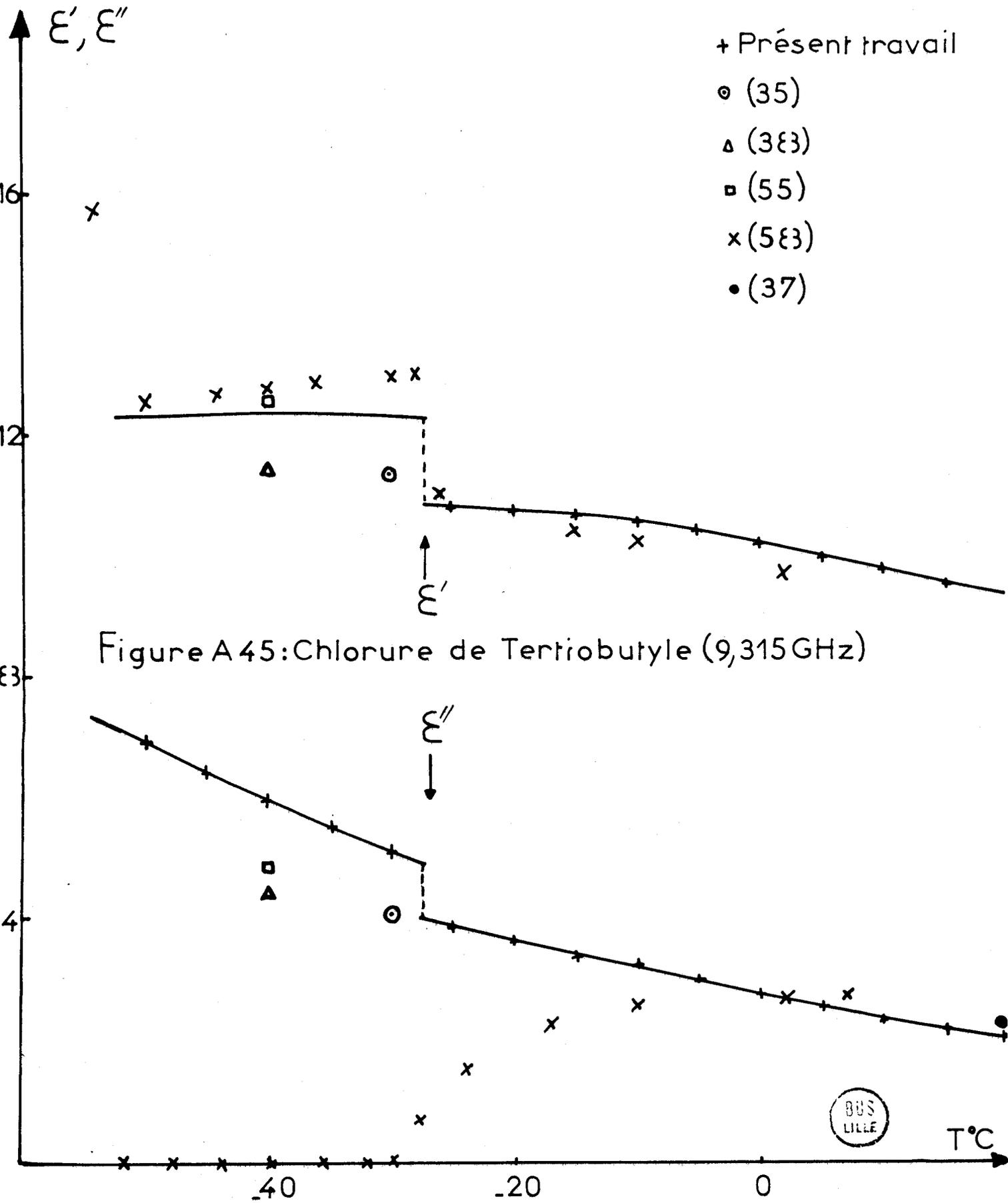


BUS
LILLE

T°C

Figure A44: 111-trichloroéthane





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

- (1) A. LEBRUN, 1953, Thèse Doctorat d'Etat, Lille.
- (2) E. CONSTANT, 1962, Thèse Doctorat d'Etat, Lille.
- (3) J. TIMMERMANS, 1938, J. Chim. Phys., 35, 331.
- (4) A. LEBRUN, Cours D.E.A. Electronique, Lille.
- (5) Y. LEROY, 1967, Thèse Doctorat d'Etat, Lille.
- (6) F. BLIOT, 1973, Thèse Doctorat d'Etat, Lille.
- (7) P. DESPLANQUES, 1974, Thèse Doctorat d'Etat, Lille.
- (8) R. FAUQUEMBERGUE, 1968, Thèse 3ème Cycle, Lille.
- (9) H. FONTAINE, 1973, Thèse Doctorat d'Etat, Lille.
- (10) B. POURPRIX, C. ABBAR, D. DECOSTER, 1971, C.R. Acad. Sc. Paris, 272, B, 1418.
- (11) R. LIEBART, 1962, Thèse Doctorat d'Etat, Lille.
- (12) G. SALMER, Cours U. Hyperfréquences, Lille.
- (13) J. VINDEVOGHEL, 1968, Thèse 3ème Cycle, Lille.
- (14) R. HURTREZ, 1967, Thèse 3ème Cycle, Lille.
- (15) D. DECOSTER, 1973, Thèse 3ème Cycle, Lille.
- (16) R. de WAVRECHIN, 1963, Thèse 3ème Cycle, Lille.
- (17) J. PRIBETICH, 1971, Thèse 3ème Cycle, Lille.
- (18) A. AUDSLEY, F. R. Goss, 1942, J. Chem. Soc. 497.
- (19) M. DEBLIQUI, 1968, Mémoire Ingénieur C.N.A.M, Lille.
- (20) L. M. KUSHNER, R. W. CROWE, C. P. SMYTH, 1950, J. Am. Chem. Soc., 72, 1091.
- (21) J. G. POWLES, H. S. GUTOWSKY, 1953, J. Chem. Phys., 21, 10, 1695.
- (22) J. TIMMERMANS, 1961, J. Phys. Chem. Solids, 18, 1.

- (23) M. DAVIES, 1968, *Sci. Prog. Oxford*, 56, 337.
- (24) W. J. DUNNING, 1961, *J. Phys. Chem. Solids*, 18, 1, 1.
- (25) A. MICHILS, 1948, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 57, 575.
- (26) R. W. CROWE, C. P. SMYTH, 1950, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4009.
- (27) R. RUDMAN, L. SILVER, 1970, *J. Phys. Chem.*, 74, 3134.
- (28) T. R. RUBIN, B. H. LEVEDAHL, D. M. YOST, 1944, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 16.
- (29) R. RUDMAN, B. POST, 1968, *Mol. Crystals*, 5, 95.
- (30) D. FOX, M. LABES, A. WEISBERGER, 1963, "Physic and Chemistry of Organic Solid-State", 1, 140.
- (31) R. S. SCHWARTZ, B. POST, I. FANKUCHEN, 1951, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4490.
- (32) S. URBAN, J. LENIK, S. WROBEL, 1972, *Acta Physica Polonica*, A 41, 91.
- (33) C. P. SMYTH, 1966, *J. Chim. Phys.*, 63, 59.
- (34) A. J. CURTISS, P. L. Mc GEER, G. B. RATHMAN, C. P. SMYTH, 1952, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 644.
- (35) S. MALLIKARJUN, N. E. HILL, 1965, *Trans. Far. Soc.*, 61, 1389.
- (36) E. A. NICOL, N. E. HILL, 1970, *J. Phys. C. : Sol. Stat. Phys.*, 3, 2207.
- (37) J. PH. POLEY, 1955, *J. Appl. Sci. Res.*, B, 4, 337.
- (38) B. LASSIER, C. BROT, 1968, *J. Chim. Phys.*, 65, 10, 1723.
- (39) A. D. FRANKLIN, W. M. HESTON, E. J. HENNELY, C. P. SMYTH, 1950, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 3447.
- (40) R. HURTREZ, 1967, "Grandeurs Caractéristiques des Spectres H. et U.H. de liquides polaires", Lille.
- (41) W. CONNER, C. P. SMYTH, 1943, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 382.
- (42) R. VAN LOON, S. FUKS, A. BELLEMANS, 1967, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 76, 202.
- (43) J. TIMMERMANS, Y. DELCOURT, 1934, *J. Chim. Phys.*, 31, 85.
- (44) J. TIMMERMANS, R. PHILIPPE, A. M. PIETTE, 1955, *Soc. Chim. Belge*, 76, 202.
- (45) A. TURKEVITCH, C. P. SMYTH, 1939, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2798.
- (46) C. CLEMETT, M. DAVIES, 1962, *Trans. Far. Soc.*, 58, 1705.
- (47) W. O. BAKER, C. P. SMYTH, 1939, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2798.

- (48) J. RODRIGUEZ-LARA, 1966, Thèse 3ème Cycle, Lille.
- (49) R. S. HOLLAND, G. N. ROBERTS, C. P. SMYTH, 1956, J. Am. Chem. Soc., 78, 2072.
- (50) M. DAVIES dans "Dielectric properties and molecular behaviour", Ed. Van Nostrand, Londres, 1969 (cf. p. 337)
- (51) D. E. WILLIAMS, W. M. HESTON, E. J. HENNELY, C. P. SMYTH, 1950, J. Am. Chem. Soc., 72, 2072.
- (52) HIGGINS, IVOR, STAVELEY, VIRDEN, 1964, J. Chem. Soc., 5762.
- (53) K. KOTAKE, N. NAHAMURA, H. CHIHARA, 1970, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 2429.
- (54) P. EHRENFEST, 1933, Proc. Amsterdam Akad, 36, 153.
- (55) S. URBAN, J. A. JANIK, J. LENIK, J. MAYER, T. WALUGA, S. WROBEL, 1972, Phys. Stat. Solid, 10, 271.
- (56) A. DWORKIN, M. GUILLAMIN, 1966, J. Chim. Phys., 63, 53.
- (57) K. S. COLE, R. H. COLE, 1941, J. Chem. Phys., 9, 341.
- (58) J. G. POWLES, D. E. WILLIAMS, C. P. SMYTH, 1953, J. Chem. Phys., 21, 136.
- (59) P. DEBYE, 1929, "Polar molecules" Dover. Publ., New York.
- (60) H. L. LAQUER, C. P. SMYTH, 1948, J. Am. Chem. Soc., 70, 4097.
- (61) C. K. Mc LELLAN, S. WALKER, 1974, J. Chem. Phys., 61, 6, 2412.
- (62) Y. LEROY, E. CONSTANT, P. DESPLANQUES, 1967, J. Chim. Phys., 64, 1499.
- (63) M. DAVIES, C. CLEMETT, 1961, J. Phys. Chem. Solid, 18, 1, 80.
- (64) E. J. HENNELY, W. M. HESTON, C. P. SMYTH, 1948, J. Am. Chem. Soc., 70, 4102.
- (65) M. DAVIES, 1966, J. Chim. Phys., 63, 67.
- (66) L. N. BECKA, 1963, J. Chem. Phys., 38, 1685.
- (67) H. CHIHARA, T. SHINODA, 1964, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1, 125.
- (68) W. GORDY, W. V. SMITH, R. F. TRAMBARULO, 1953, "Microwave Spectroscopy" Wiley and sons, New York.
- (69) J. WILLIAMS, W. GORDY, 1950, J. Chem. Phys., 18, 994.
- (70) H. FROHLICH, 1949, "Theory of Dielectrics", Oxford University Press, London.
- (71) M. DAVIES, G. W. F. PARDOE, J. E. CHAMBERLAIN, H. A. GEBBIE, 1958, Trans. Far. Soc., 64, 847.

- (72) Handbook of Chemistry and Physics, 51ème Edition, 1970-71, The Chemical Rubber Co.
- (73) R. H. COLE, 1965, J. Chem. Phys., 42, 637.
- (74) R. H. WISWALL, C. P. SMYTH, 1941, J. Chem. Phys., 9, 356.
- (75) C. P. SMYTH, 1961, J. Phys. Chem. Solids, 18, 1, 40.
- (76) C. BROT, M. RENAUD, 1972, Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., 95, 183.
- (77) D. EARP, S. GLASDSTONE, 1935, J. Chem. Soc., 1709.
- (78) A. TURKEVITCH, C. P. SMYTH, 1940, J. Am. Chem. Soc., 62, 2468.
- (79) A. H. PRICE dans "Dielectrics properties and molecular behaviour", Ed. Van Nostrand, Londres, 1969, (cf. p. 272).
- (80) J. J. RUSH, 1967, J. Chem. Phys., 46, 2, 2285.
- (81) BEACH, STEVENSON, 1938, J. Am. Chem. Soc., 60, 475.
- (82) LIDE, JEN, 1941, J. Chem. Phys., 9, 356.
- (83) W. GORDY, J. W. SIMMONS, A. G. SMITH, 1948, Phys. Review, 74, 3
- (84) C. BROT, dans "Molecular Motions in Liquids" D. REIDEL Pub. Cy, 1974, p. 107.
- (85) A. BONDI, 1968, "Physical properties of molecular crystals liquids and glasses" WILEY, New York.
- (86) J. G. KIRKWOOD, 1937, J. Chem. Phys., 7, 911.
- (87) E. BAUER, 1944, Cahiers de Physique, 20, 1.
- (88) C. P. SMYTH, Mc ALPINE, 1935, J. Chem. Phys., 3, 347.
- (89) A. G. SMITH dans "Electric dipole moments" London Butterworths Scient. Pub. London, 1955, p. 275.
- (90) B. LASSIER, C. BROT, G. W. CHANTRY, H. A. GEBBIE, 1969, Chem. Phys. Letters 3, 2, 96.
- (91) J. E. BERTIE, S. SUNDER, 1973, J. Chem. Phys., 59, 1, 498.
- (92) J. LANNOO, 1971, D.E.A. Electronique, Lille.
- (93) C. ABBAR, D. DECOSTER, J. LANNOO, B. POURPRIX, Publication à paraître.
- (94) A. F. DEVONSHIRE, 1936, Proc. R. Soc. A, 153, 601.

- (95) C. J. F. BOTTCHER, 1952, "Theory of Electric Polarisation", Elsevier Publ. Comp., p. 70.
- (96) J. L. GREFFE, "Séminaire sur la relaxation diélectrique", Nancy, 1967-68.
- (97) C. J. F. BOTTCHER, 1952, "Theory of Electric Polarisation", Elsevier Publ. Comp., p. 177.
- (98) L. ONSAGER, 1936, J. Am. Chem. Soc., 58, 1486.
- (99) A. WEISBECKER, J. BARRIOL, 1968, J. Chim. Phys., 65, 1369.
- (100) C. J. F. BOTTCHER, 1952, "Theory of Electric Polarisation", Elsevier Publ. Comp., p. 52-53 et 72-74.
- (101) A. GERSCHEL, 1971, Thèse Doctorat d'Etat, Orsay.
- (102) A. WEISBECKER, 1969, J. Chim. Phys., 66, 1442.
- (103) C. J. F. BOTTCHER, 1952, "Theory of Electric Polarisation", Elsevier Publ. Comp., p. 238 et 253-255.
- (104) J. TIMMERMANS, 1950, Physico-Chem. Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier, Amsterdam.
- (105) GROVES, SUGDEN, 1937, J. Chem. Soc., 158.
- (106) A. H. PRICE, dans "Dielectric Properties and Molecular Behaviour", Ed. Van Nostrand, Londres, 1969, p. 270.
- (107) R. KUBO, 1959, "Lectures in Theoretical Physics" Interscience Pub. London
- (108) C. BROT, "Etude des mouvements moléculaires en phase liquide par relaxation diélectrique", Cours d'Eté, Menton, 1972.
- (109) C. BROT, I. DARMON, 1971, Mol. Phys., 21, 5, 785.
- (110) M. DAVIES dans "Dielectric Properties and Molecular Behaviour", Ed. Van Nostrand, Londres, 1969 (cf. p. 316-320).
- (111) C. P. SMYTH, R. W. DORNTE, 1931, J. Am. Chem. Soc., 53, 545.

S O M M A I R E

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	3
<u>I - RAPPEL DES TECHNIQUES CLASSIQUES DE MESURE DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE ϵ^x D'UN MATERIAU DIELECTRIQUE EN PHASE LIQUIDE.</u>	4
1 - <u>Grandeurs mesurées</u>	4
2 - <u>Généralités sur les conditions de mesure</u>	6
3 - <u>Mesure de la permittivité statique $\epsilon(0)$</u>	6
4 - <u>Détermination de ϵ' et ϵ'' par la méthode de mesure du taux d'ondes stationnaires</u>	7
5 - <u>Détermination de ϵ' et ϵ'' par les méthodes réflectométriques</u>	8
a) <u>Mesure à fréquence fixe</u>	9
b) <u>Mesure à fréquence variable</u>	11
6 - <u>Détermination de ϵ' et ϵ'' par une méthode interférométrique</u>	11
7 - <u>Conclusions</u>	12
<u>II - UTILISATION D'UN ANALYSEUR DE RESEAUX POUR LA MESURE DE LA PERMITTIVITE D'UN MATERIAU. DESCRIPTION DE LA METHODE DE MESURE. DESCRIPTION DE LA CELLULE MISE AU POINT POUR LA MESURE EN PHASE PLASTIQUE.</u>	13
1 - <u>Description de l'appareillage</u>	13
2 - <u>Description de la méthode de mesure de ϵ^x</u>	13
3 - <u>Difficultés de mise au point de techniques de mesure de la permittivité d'un matériau en phase plastique. Cellule construite pour les mesures en phase plastique.</u>	16
a) <u>Régulation thermique du matériau</u>	16
b) <u>Cellule de mesure construite pour la détermination de ϵ^x en phase plastique.</u>	17
<u>III - ESTIMATION, EN PHASE LIQUIDE, DE LA PRECISION DE LA METHODE DE MESURE DE ϵ^x MISE AU POINT SUR L'ANALYSEUR DE RESEAUX</u>	18

<u>CONCLUSION</u>	21
<u>CHAPITRE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	23
<u>INTRODUCTION</u>	24
I - <u>MOLECULES ETUDIEES</u>	25
II - <u>PERFORMANCES DE LA METHODE DE MESURE SUR ANALYSEUR DE RESEAUX.</u>	26
<u>RESULTATS EXPERIMENTAUX EN PHASE LIQUIDE.</u>	
1 - <u>Résultats des mesures de ϵ^x sur bancs classiques</u>	27
2 - <u>Résultats des mesures de ϵ^x sur l'analyseur de réseaux</u>	28
3 - <u>Comparaison des résultats et performances de la méthode mise au point sur l'analyseur de réseaux</u>	30
<u>Conclusion</u>	31
III - <u>METHODE DE FORMATION DES POLYCRISTAUX PLASTIQUES. RESULTATS EXPERIMENTAUX EN PHASES PLASTIQUES.</u>	31
1 - <u>Méthode de formation des polycristaux plastiques</u>	31
2 - <u>Discussion sur la validité de la méthode de formation du polycristal en phase plastique I</u>	33
3 - <u>Cas particulier du bromure de tertiobutyle en phase plastique II</u>	35
4 - <u>Résultats des mesures de ϵ^x en phases plastiques</u>	37
IV - <u>RESUME DE L'ENSEMBLE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX DANS TOUTES LES PHASES. COMPARAISON DE CES RESULTATS A CEUX DE LA LITTERATURE</u>	37
1 - <u>Courbes donnant la permittivité statique $\epsilon(o)$ en fonction de la température</u>	38
2 - <u>Courbes donnant l'évolution de $\epsilon'(T)$ et $\epsilon''(T)$ avec la température à des fréquences fixes</u>	39
3 - <u>Evolution du temps de relaxation τ_D en fonction de la température</u>	41
<u>CONCLUSION</u>	
<u>CHAPITRE III : INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	43

<u>INTRODUCTION</u>	44
<u>I - ETUDE DES CORRELATIONS ORIENTATIONNELLES STATIQUES EN PHASES LIQUIDE ET PLASTIQUE</u>	44
1 - <u>Rappel de la théorie de Kirkwood</u>	44
2 - <u>Calcul du facteur g de corrélation spatiale</u>	47
a) Hypothèses permettant le calcul de g	47
b) Détermination de ϵ_{∞}	49
c) Valeurs du facteur de corrélation spatiale	52
d) Commentaires sur la valeur du facteur de corrélation dans chaque phase	53
<u>II - DYNAMIQUE MOLECULAIRE AUX TEMPS LONGS</u>	56
1 - <u>Temps de relaxation</u>	56
2 - <u>Barrière de potentiel s'opposant à la réorientation. Détermination de l'énergie et de l'enthalpie d'activation</u>	58
3 - <u>Détermination de la hauteur de la barrière dans un potentiel de symétrie cubique</u>	62
a) Rappel de la théorie de Brot	62
b) Application de la théorie de Brot aux corps étudiés	65
1) Détermination de la hauteur de la barrière de potentiel	65
2) Détermination de la pulsation de libration	66
<u>CONCLUSION</u>	67
<u>CONCLUSION</u>	70
<u>ANNEXES</u>	71
<u>ANNEXE 1 : SUR D'AUTRES METHODES DE MESURE DE ϵ^x A L'ANALYSEUR DE RESEAUX</u>	72
1 - <u>Mesure à longueur de cellule variable et fréquence fixe</u>	72
2 - <u>Mesure à longueur de cellule fixe et fréquence fixe</u>	72
<u>ANNEXE 2 : MISE AU POINT D'UNE CELLULE PERMETTANT LA MESURE DIRECTE DU COEFFICIENT D'ABSORPTION, α, EN BANDE K. RESULTATS</u>	75

EXPERIMENTAUX EN PHASES LIQUIDE ET PLASTIQUE

- | | |
|---|----|
| 1 - <u>Méthode de mesure</u> | 75 |
| 2 - <u>Formation des polycristaux plastiques. Résultats expérimentaux</u> | 76 |

ANNEXE 3 : COURBES DONNANT L'EVOLUTION DE ϵ'' ET DE ϵ' , EN FONCTION DE LA 78
TEMPERATURE, A DES FREQUENCES FIXES, DU CHLORURE DE TERTIO-
BUTYLE ET DU 1.1.1-TRICHLOROETHANE

BIBLIOGRAPHIE

