

UNIVERSITE DU QUEBEC

THESE PRESENTEE A

UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES

COMME EXIGENCE PARTIELLE POUR L'OBTENTION

DU DOCTORAT ES SCIENCES (ENERGIE)

PAR

MUSTAPHA MERABET

ETUDE DU COMPORTEMENT DIELECTRIQUE DE SOLUTIONS
ELECTROLYTIQUES, DE MICROEMULSIONS ET DE CRISTAUX LIQUIDES
PAR LA METHODE DE SPECTROSCOPIE DANS LE DOMAINE DU TEMPS

OCTOBRE 1986

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

A toute ma famille.

RESUME

La méthode de spectroscopie dans le domaine du temps (TDS) est appliquée à l'étude des propriétés diélectriques de microémulsions et de solutions électrolytiques. L'intérêt de ces études est tant fondamental qu'appliqué avec une incidence particulière dans le domaine de l'énergie. La méthode expérimentale est d'abord mise en oeuvre et est testée sur un cristal liquide caractérisé par une absorption diélectrique sur un large domaine de fréquences, et ce tant dans la phase isotropique que nématique. L'application de la méthode TDS à l'étude de microémulsions eau-toluène-SDS-butanol, révèle certaines caractéristiques telle la composition et les dimensions de la couche enveloppe entourant la gouttelette d'eau dispersée dans une phase continue constituée de toluène. Ces paramètres sont essentiels pour prévoir et caractériser la stabilité de la microémulsion. L'étude du comportement diélectrique de différentes solutions électrolytiques (solutions d'éthanol avec NaI, LiCl, KI et NaCl comme électrolyte) a des incidences tant dans le domaine fondamental que dans le domaine appliqué. Le comportement de la permittivité diélectrique est comparé aux prédictions théoriques. De

plus, les résultats des solutions d'éthanol-NaI sont utilisés pour simuler le patron d'échauffement d'un échantillon de cette substance soumis au chauffage micro-ondes. Cette étude montre la possibilité d'identifier les caractéristiques optimales d'un chauffage micro-ondes ou éventuellement d'un chauffage mixte à partir des propriétés diélectriques du matériau soumis à un tel traitement.

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué dans les laboratoires du groupe de recherche sur les diélectriques de l'université du Québec à Trois-Rivières.

Je désire remercier messieurs les professeurs R.H. Cole de l'Université Brown (Etats-Unis), R.G. BOSISIO de l'Ecole Polytechnique de Montréal, A. Bottreau de l'Université de Bordeaux I (France) et J.P. Dodelet de l'INRS-Energie pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de faire partie de mon jury de thèse.

Je désire remercier tout spécialement mon directeur de thèse monsieur le professeur T.K. Bose du département de physique de l'Université du Québec à Trois-Rivières. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude pour les conseils et suggestions qui ont permis l'accomplissement du présent travail. L'aide du Docteur R. Chahine a été très appréciée. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance et de mes remerciements.

Que les professeurs du département de physique de l'Université du Québec à Trois-Rivières ainsi que le Dr Jerzy

Sochanski du centre de calcul soient remerciés pour leurs conseils et leur aide.

Mes remerciements s'adressent également à tous mes collègues du groupe de recherche en diélectriques pour leur disponibilité et leur collaboration.

Le support financier du présent travail a été fourni par le Conseil de la recherche en sciences naturelles et en Génie, par le Ministère de l'éducation du Québec (FCAR) et par l'Université du Québec à Trois-Rivières (FIR). Qu'ils soient remerciés pour leur contribution.

Ce travail a été dactylographié par Madame C. Bournival; je l'en remercie.

LISTE DES SYMBOLES

ω	fréquence angulaire
f	fréquence (en Hz)
ϵ^*	permittivité diélectrique complexe
ϵ'	partie réelle de la permittivité diélectrique
ϵ''	absorption diélectrique
ϵ_0	permittivité statique
ϵ_∞	limite hautes fréquences de la permittivité
σ	conductivité (en mho. cm ⁻¹)
δ	angle de pertes
τ	temps de relaxation
f_M	fréquence de relaxation
χ_e	susceptibilité électrique
μ	moment dipolaire de la molécule
m	moment dipolaire d'une sphère diélectrique
L	transformée de Laplace

TABLE DES MATIERES

RESUMEiii
REMERCIEMENTSv
LISTE DES SYMBOLESvii
TABLE DES MATIERESviii
INTRODUCTION.	1
CHAPITRES	
I. PROPRIETES DIELECTRIQUES DES MATERIAUX.6
1.1 ; Généralités.	6
1.2 ; Relaxation diélectrique.	8
1.2.1 ; Fonction de réponse diélectrique.10
1.2.2 ; Théorie de la relaxation diélectrique.	18
1.2.2.1 ; Fonction de corrélation macroscopique d'un echantillon diélectrique.9
1.2.2.2 ; Fonction de corrélation microscopique.	29
1.3 ; Méthode de mesure des propriétés diélectriques.36
II. LA SPECTROSCOPIE DANS LE DOMAINE DU TEMPS.	39
2.1 ; Principes des méthodes S.D.T.40
2.1.1 ; Influence des propriétés diélectriques de l'échantillon.	45
2.1.2 ; Influence de la longueur de l'échantillon.	48
2.1.3 ; Influence de la terminaison.	50
2.2 ; Méthode de la première réflexion.53
2.3 ; Méthode des réflexions multiples.58
2.3.1 ; Terminaison adaptée.	59

2.3.2	: Terminaison en court-circuit.65
2.3.3	: Terminaison en circuit ouvert.	66
2.3.4	: Méthode de différence.	70
DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET PROCEDURES.		77
3.1	: Equipement expérimental.	77
3.2	: Description des éléments du montage expérimental.79
3.2.1	: Générateur d'impulsions à diode tunnel.79
3.2.2	: Système d'échantillonnage.	89
3.2.2.1	: Tête d'échantillonnage.91
3.2.2.2	: Oscilloscope échantillonneur.96
3.2.3	: Système d'acquisition des données.	96
3.2.4	: Accessoires.	100
3.3	: Procédure expérimentale.	103
3.3.1	: Le Bruit électronique.	104
3.3.2	: Les distortions temporelles des signaux.	104
3.3.3	: Dérive lente des signaux.105
3.3.4	: Problème de l'origine du temps.110
3.3.5	: Transformation des signaux dans le domaine des fréquences	113
COMPORTEMENT DIELECTRIQUE D'UN CRISTAL LIQUIDE.116
4.1	: Propriétés des cristaux liquides.116
4.1.1	: Introduction.116
4.1.2	: Caractérisation de la phase nématique.	118
4.1.3	: Propriétés diélectriques des cristaux liquides nématiques.122
4.2	: Propriétés diélectriques du cristal liquide 8CB.	125

4.2.1	: Caractéristiques du cristal liquide 8CB.	125
4.2.2	: Méthode expérimentale.	126
4.2.3	: Résultats expérimentaux.	135
4.2.4	: Analyses et discussion.143
4.2.5	: Conclusion.152
COMPORTEMENT DIELECTRIQUE DE MICROEMULSIONS.		154
5.1	: Comportement diélectrique de l'eau.158
5.1.1	: Méthode expérimentale.	159
5.1.1.1	: Problèmes techniques dans l'application de la méthode TDS.	160
5.1.1.2	: Configuration expérimentale pour l'étude de la relaxation de l'eau.	161
5.1.2	: Etude diélectrique de l'eau à la température de 20°C.	163
5.1.3	: Comportement diélectrique de l'eau en fonction de la température.	167
5.2	: Comportement diélectrique de microémulsions eau dans huile.171
5.2.1	: Microémulsions: présentation générale	172
5.2.1.1	: Définition et structure des microémulsions.172
5.2.1.2	: Propriétés des microémulsions.	180
5.2.1.3	: Propriétés diélectriques des microémulsions.	182
5.2.2	: Etude du comportement diélectrique de microémulsions eau dans huile.	183
5.2.2.1	: Procédure expérimentale.	183
5.2.2.2	: Résultats expérimentaux.	187

5.2.2.3 ; Discussion.188
5.2.294 ; Conclusion.202
PROPRIETES DIELECTRIQUES DE SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES	204
6.1 ; Propriétés diélectriques des solutions électrolytiques209
6.1.1 ; Théorie de Hubbard-Onsager (H.-O.).214
6.1.1.1 ; Décrement diélectrique.28
6.1.1.2 ; Mobilité ionique et coefficient de friction.	221
6.1.2 ; Théorie de Felderhof.222
6.1.3 ; Conclusion.225
6.2 ; Etude du comportement diélectrique de solutions électrolytiques.	226
6.2.1 ; Résultats expérimentaux.	228
6.2.2 ; Analyses et discussion.253
6.2.2.1 ; Comportement de la permittivité statique.253
6.2.2.2 ; Relaxation diélectrique259
6.2.2.3 ; Compléments.	262
6.2.3 ; Conclusion.262
6.3 ; Application au chauffage micro-ondes.263
6.3.1 ; Buts de la présente étude264
6.3.2 ; Principes de base du chauffage micro-ondes.266
6.3.3 ; Analyse des résultats de permittivité.	268
6.3.4 ; Patron d'échauffement dans un matériau conducteur.	271
6.3.5 ; Conclusion.283
REFERENCES.285

INTRODUCTION

L'étude du comportement diélectrique des matériaux sur une large bande de fréquences, peut être effectuée selon les techniques relevant des méthodes fréquentielles ou temporelles de mesure. Dans le présent travail, nous avons utilisé la méthode de spectroscopie dans le domaine du temps pour la détermination des propriétés diélectriques de différents matériaux et de leurs évolutions en fonction de la température et de la composition, et ce entre 1 MHz et 10GHz.

L'attrait majeur de la méthode de spectroscopie dans le domaine du temps SDT réside dans le fait qu'à partir d'une seule mesure effectuée en un temps relativement court, on peut obtenir une information continue sur la permittivité diélectrique du matériau selon un large domaine fréquentiel. Bien que dans ses débuts, les résultats obtenus par la méthode SDT étaient plutôt qualitatifs, les différents développements et améliorations, tant dans le matériel que dans l'analyse des signaux, ont permis d'atteindre une précision des résultats comparable à celle des méthodes fréquentielles conventionnelles.

Les développements de générateurs à diode tunnel à taux de répétition très rapide, ainsi que de détecteurs à échantillonnage permettant l'observation de signaux rapides,

ont conduit à la mise en oeuvre d'un système de SDT commercial. Ce système permet d'étudier autant les processus de relaxation rapides pouvant se manifester dans les alcools ou dans les systèmes aqueux, que les processus lents dans les polymers ou les cristaux liquides.

Dans sa thèse de doctorat effectuée sous la direction du professeur T.K. Bose de l'Université du Québec à Trois-Rivières, R. Chahine [1] a présenté les différents aspects théoriques des méthodes d'analyse et leur comparaison, et proposé certaines solutions viables aux problèmes expérimentaux inhérents à la méthode SDT.

Avec les différentes améliorations logicielles et matérielles [2,3,4,5,6], le système de SDT dont nous disposons permet de couvrir avec une très bonne précision le domaine fréquentiel s'étendant de 1 MHz à 10 GHz.

Dans le présent travail, nous étudions le comportement de la permittivité diélectrique dynamique ϵ^* de matériaux par la méthode SDT. Ces études s'inscrivent dans le cadre d'une caractérisation de matériaux en vue de leurs applications industrielles, plus spécifiquement dans le domaine énergétique.

Dans une première étape, nous montrons les capacités et

la flexibilité du système dont nous disposons en étudiant le comportement de la permittivité diélectrique d'un cristal liquide en l'occurrence le 4-cyano-4-octylbiphényl. Ce genre de cristal liquide constitue un défi pour la méthode SDT [11,83] en ce sens que son domaine de relaxation est très étendu (de 100 KHz à quelques gigahertz) et que sa permittivité statique est relativement faible (de l'ordre de 10). La comparaison de nos résultats avec ceux rapportés antérieurement [7,8,9,10,83] révèle un très bon accord et justifie l'application de la méthode à l'étude des propriétés diélectriques de cristaux liquides de ce genre [11].

Dans une seconde étape, nous étudions le comportement diélectrique dynamique de l'eau et d'un système aqueux constitué de microémulsions eau-dans-huile. Les résultats obtenus pour l'eau jusqu'à 8 GHz se comparent bien avec les résultats rapportés et obtenus par les méthodes fréquentielles [12,13,14]. Les microémulsions jouent un rôle prépondérant parmi les différentes avenues possibles de la récupération améliorée de pétrole [15]. La présente étude porte sur les microémulsions eau-toluène-sodium dodécyl sulfate (SDS) - butanol dans la phase eau dans huile dont des résultats partiels ont été rapportés récemment [16]. Nous obtenons des informations sur la couche interfaciale entourant la gouttelette d'eau. Ces informations sont très pertinentes pour prévoir la stabilité des microémulsions .

Notre étude révèle en outre un processus de relaxation supplémentaire qui n'a pas été rapporté dans la référence [16].

Dans une dernière étape, nous étudions l'influence des électrolytes sur le comportement de la permittivité diélectrique de solutions conductrices, et comparons les résultats avec les différentes prédictions théoriques [17,18]. En général, les prédictions de Hubbard-Onsager [17] se rapprochent beaucoup plus de nos résultats que celles de Felderhof [18]. Lorsque la concentration en ions est faible, il y a un très bon accord avec les deux théories. Ces études sont appliquées à la caractérisation des matériaux en vue du chauffage micro-ondes [19]. Nous simulons sur ordinateur les différents patrons d'échauffement des échantillons soumis au chauffage micro-ondes, et sélectionnons la fréquence optimale du chauffage.

Ce travail comprend 6 chapitres. Les propriétés diélectriques de matériaux avec un accent sur les différentes approches microscopiques et macroscopiques de la relaxation, sont présentées dans le chapitre I. Dans le chapitre II, la méthode de spectroscopie dans le domaine du temps est exposée. Le dispositif expérimental ainsi que les différentes procédures font l'objet du chapitre III. Le chapitre IV est dédié au comportement diélectrique du cristal

liquide noté 8CB. Dans le chapitre V, l'étude des propriétés diélectriques de l'eau suivie du comportement diélectrique de microémulsions eau-dans-huile sont présentés. Les propriétés de solutions électrolytiques ainsi que l'application au chauffage micro-ondes sont exposées dans le chapitre VI.

CHAPITRE I

PROPRIETES DIELECTRIQUES DES MATERIAUX

1.1 GENERALITES

L'application d'un champ électrique E statique à un matériau homogène, non magnétique de volume V , produit un moment électrique total m . Le déplacement électrique D défini par:

$$D = \epsilon_0 \epsilon_r E \quad (1.1)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide et ϵ_r la permittivité relative du matériau. L'identification de la polarisation électrique P à la densité volumique du moment électrique ($P = m/v$), permet d'établir la relation fondamentale des milieux diélectriques:

$$D = E + 4\pi P \quad (1.2)$$

Dans cette relation, nous avons posé $\epsilon_0 = 1$, et donc la permittivité relative ϵ_r est remplacée par la permittivité ϵ caractéristique du matériau.

La relation (1.2) n'est valide que pour des champs électriques faibles ou modérés. La polarisation dans les milieux diélectriques est proportionnelle aux champs appliqués lorsque ces derniers sont inférieurs à 100 volts

par centimetre. Pour des champs appliques superieurs a cette limite, des deviations par rapport a la linearite de la polarisation sont observées [20,51]. Ces deviations resultent de contributions non lineaires dues aux phénomènes de saturation.

En général, la polarisation P qui est le reflet de la distribution des charges au niveau moléculaire, est composée de la polarisation induite P_1 et éventuellement de la polarisation orientationnelle P_0 . La polarisation induite réfère à la modification de la répartition des charges au niveau moléculaire en séparant les charges atomiques et électroniques positives des charges négatives sous l'action d'un champ électrique externe. Il y a alors création d'un moment dipolaire induit qui s'annule dès que le champ externe est interrompu. Les temps mis par les charges électriques pour reformer une configuration électronique d'équilibre après que la perturbation due au champ électrique ait cessé, sont infiniment petits à côté des temps requis pour le retour à l'état d'équilibre électrique de la matière où siège une polarisation orientationnelle. Dans un tel cas, les molécules possèdent un moment électrique permanent, et le matériau est dit polaire. Les moments électriques dont les directions sont préalablement distribuées aléatoirement, se réorientent selon une direction privilégiée sous l'action du champ externe. Ces deux processus de polarisation

apparaissent simultanément ou séparément au niveau des molécules ou des agrégats moléculaires. La permittivité diélectrique statique des matériaux, qui est un concept macroscopique, rend compte des effets résultant de cette polarisation au niveau microscopique.

Dans les différents modèles théoriques permettant l'évaluation de la permittivité diélectrique statique, on considère un volume élémentaire, en général sphérique, reflétant fidèlement les caractéristiques structurales du matériau. L'évaluation de la polarisation moyenne au niveau de cet élément de volume, combinée aux paramètres macroscopiques et aux relations constitutives, permet de déduire la permittivité diélectrique ϵ . Une présentation détaillée de ces différentes théories ainsi que de leurs limitations et implications est donnée dans le premier chapitre de l'ouvrage de Hill et al [20].

1.2 RELAXATION DIELECTRIQUE:

Lorsque le champ électrique E appliqué à un matériau polaire est variable, un déphasage peut apparaître pour une certaine bande de fréquences entre E et le déplacement électrique D . Simultanément à ce déphasage, l'amplitude de D décroît. Le déphasage entre E et D indique une absorption d'énergie appelée perte diélectrique et l'atténuation de D est une dispersion d'énergie. Plus spécifiquement, lorsque

le champ E est périodique, de fréquence f , le déphasage entre E et D est pris en considération en introduisant une permittivité diélectrique complexe ϵ^* telle que:

$$D = \epsilon^* E \quad (1.3)$$

avec $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ et où ϵ' et ϵ'' indiquent la dispersion et l'absorption diélectrique respectivement.

Le déphasage entre E et D est défini par l'angle de pertes δ , donné par:

$$\delta = \tan^{-1} \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (1.4)$$

A l'intérieur d'un certain domaine de fréquences appelé région de dispersion, ϵ' et ϵ'' sont des fonctions de f . A l'extérieur de cette région, ϵ'' s'annule alors que ϵ' prend des valeurs constantes: ϵ_0 qui est la permittivité statique du matériau du côté des basses fréquences et ϵ_∞ qui est la limite hautes fréquences de la permittivité diélectrique.

Les dépendances fréquentielles de la dispersion et de l'absorption diélectrique sont intimement liées. Elles décrivent le phénomène de relaxation diélectrique qui peut se manifester dans un matériau polaire auquel est appliqué un champ électrique variable. Cette relaxation caractérise le retour à un état d'équilibre thermodynamique de l'ensemble

des dipôles interagissant avec le champ électrique externe.

1.2.1 Fonction de réponse diélectrique:

Supposons que pendant un intervalle de temps $[u, u+du]$, une tension infinitésimale de forme échelon $dV(u)$ soit appliquée à un échantillon diélectrique polaire linéaire et isotrope situé entre les électrodes d'un condensateur de capacité géométrique C_g . Des charges infinitésimales de module identique et de signes opposés apparaissent sur les électrodes. En général, cette charge n'atteint pas instantanément sa valeur d'équilibre, et persistera pour des temps t supérieurs à $u + du$ [20]. En supposant que cette charge infinitésimale $dQ(t)$ au temps t supérieur à u , soit linéairement proportionnelle à la tension infinitésimale $dV(u)$, on peut poser:

$$dQ(t) = C_g \tilde{Q}(t - u) dV(u) \quad (1.5)$$

où $\tilde{Q}(t-u)$ est la fonction de réponse du diélectrique.

Pour une tension appliquée $V(u)$ qui peut être considérée comme la superposition de plusieurs fonctions échelons commençant à différents temps u , la charge $Q(t)$ induite sur les électrodes du condensateur sera par application du principe de superposition, équivalente à la somme des réponses à des impulsions. Dans le cas où la

tension $V(u)$ est continue:

$$Q(t) = C_g \int_0^t du \tilde{q}(t-u) \left[\frac{dV(u)}{du} \right]$$

On intègre par parties cette expression:

$$Q(t) = C_g V(u) \tilde{q}(t-u) \Big|_0^t + \int_0^t du V(u) \frac{d}{du} \tilde{q}(t-u) \quad (1.6)$$

la réponse instantannée $\tilde{q}(0)$ correspond à la polarisation induite; alors que la réponse dans le temps, réfère à la polarisation orientationnelle. Comme $V(0) = 0$ et que la réponse instantannée définit la limite hautes-fréquences de la permittivité ϵ_ω , l'expression (1.6) donnant $Q(t)$ devient:

$$Q(t) = C_g \left[\epsilon_\omega V(t) + \int_0^t du \frac{d}{du} \tilde{q}(t-u) V(u) \right] \quad (1.7)$$

Lorsque la tension appliquée est sinusoidale, $V = V_0 e^{j\omega t}$, la relation (1.7) donnant la charge $Q(t)$ devient:

$$Q(t) = C_g \left[\epsilon_\omega V_0 e^{j\omega t} + \int_0^t du \dot{\tilde{q}}(t-u) V_0 e^{j\omega u} \right]$$

en faisant le changement de variable $x = t - u$, et en extentionnant l'intégrale jusqu'à l'infini, l'expression

précédente devient:

$$Q(t) = C_g \left[\epsilon_{\infty} V_o e^{j\omega t} + V_o e^{j\omega t} \int_0^{\infty} \dot{\bar{Q}}(x) e^{-j\omega x} dx \right]$$

L'intégrale représente la transformée de Laplace de $\dot{\bar{Q}}(x)$, et est notée $L [\dot{\bar{Q}}(x)]$

$$Q(t) = C_g V_o e^{j\omega t} \left[\epsilon_{\infty} + L [\dot{\bar{Q}}(x)] \right] \quad (1.9)$$

D'un autre côté, la charge $Q(t)$ s'écrit:

$$Q(t) = C V(t)$$

avec la capacité du condensateur $C = \epsilon^* C_g$, où C_g est la capacité géométrique et ϵ^* est la permittivité diélectrique du matériau. Donc avec la dépendance temporelle de la tension, on obtient:

$$Q(t) = C_g \epsilon^* V_o e^{j\omega t} \quad (1.10)$$

En comparant les expressions (1.9) et (1.10), on aura

$$\epsilon^* - \epsilon_{\infty} = L [\dot{\bar{Q}}(x)] \quad (1.11)$$

Donc, à partir de l'expression de la fonction réponse $\bar{Q}(t)$, il est possible de déterminer les composantes réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' de la permittivité diélectrique complexe ϵ^* . Pour cela, la transformée de Laplace de la dérivée de $\bar{Q}(t)$

est développée:

$$\begin{aligned}\epsilon'(\omega) &= \epsilon_{\infty} + \int_0^{\infty} \dot{\bar{Q}}(t) \cos \omega t \, dt \\ \epsilon''(\omega) &= \int_0^{\infty} \dot{\bar{Q}}(t) \sin \omega t \, dt\end{aligned}\tag{1.12}$$

Le choix d'une fonction de réponse diélectrique $\bar{Q}(t)$ adéquate permettant une évaluation objective des paramètres diélectriques ϵ' et ϵ'' a fait l'objet de quelques essais.

Un matériau diélectrique polaire dont le retour à l'état d'équilibre est décrit par une fonction de réponse exponentielle ne dépendant que d'un seul paramètre, est dit de type Debye. Dans un tel cas, la fonction de réponse est de la forme:

$$\bar{Q}(t) = A + B e^{-t/\tau}$$

où τ qui est le temps de relaxation, dépend de la température et de la viscosité du milieu. Il caractérise les temps moyens mis par les dipôles du matériau pour reformer une configuration d'équilibre. Le facteur A représente la réponse à l'état d'équilibre, c'est-à-dire pour des temps très longs. Pour définir les facteurs de proportionnalité, considérons la charge $Q(t)$ apparaissant aux électrodes du condensateur à l'intérieur duquel se trouve le matériau polaire. Si la tension $V_0(t)$ est de forme échelon et est appliquée à $t = 0$, le comportement temporel de la charge

$Q(t)$ et du courant $I(t)$ aux bornes du condensateur sera tel qu'indiqué à la figure 1.1. Le facteur B est identifié à $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$, et la fonction de réponse sera:

$$\bar{q}(t) = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) (1 - e^{-t/\tau}) \quad (1.13)$$

La substitution de cette forme pour $\bar{q}(t)$ dans l'expression (1.11) donnant la permittivité diélectrique complexe, permet d'écrire:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{1}{1 + j\omega\tau} \quad (1.14)$$

En séparant les parties réelle et imaginaire, et en remplaçant $\epsilon^*(\omega)$ par $\epsilon'(\omega) - j \epsilon''(\omega)$,

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (1.15a)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} (\omega\tau) \quad (1.15b)$$

Ces 2 expressions constituent les équations de dispersion de Debye [21], et caractérisent les matériaux polaires ayant un seul temps de relaxation τ .

En éliminant le terme $\omega\tau$ entre les 2 expressions, on obtient les équations paramétriques d'un cercle dans le plan (ϵ', ϵ'') , de centre $[1/2 (\epsilon_0 - \epsilon_\infty), 0]$ et de rayon $1/2(\epsilon_0 -$

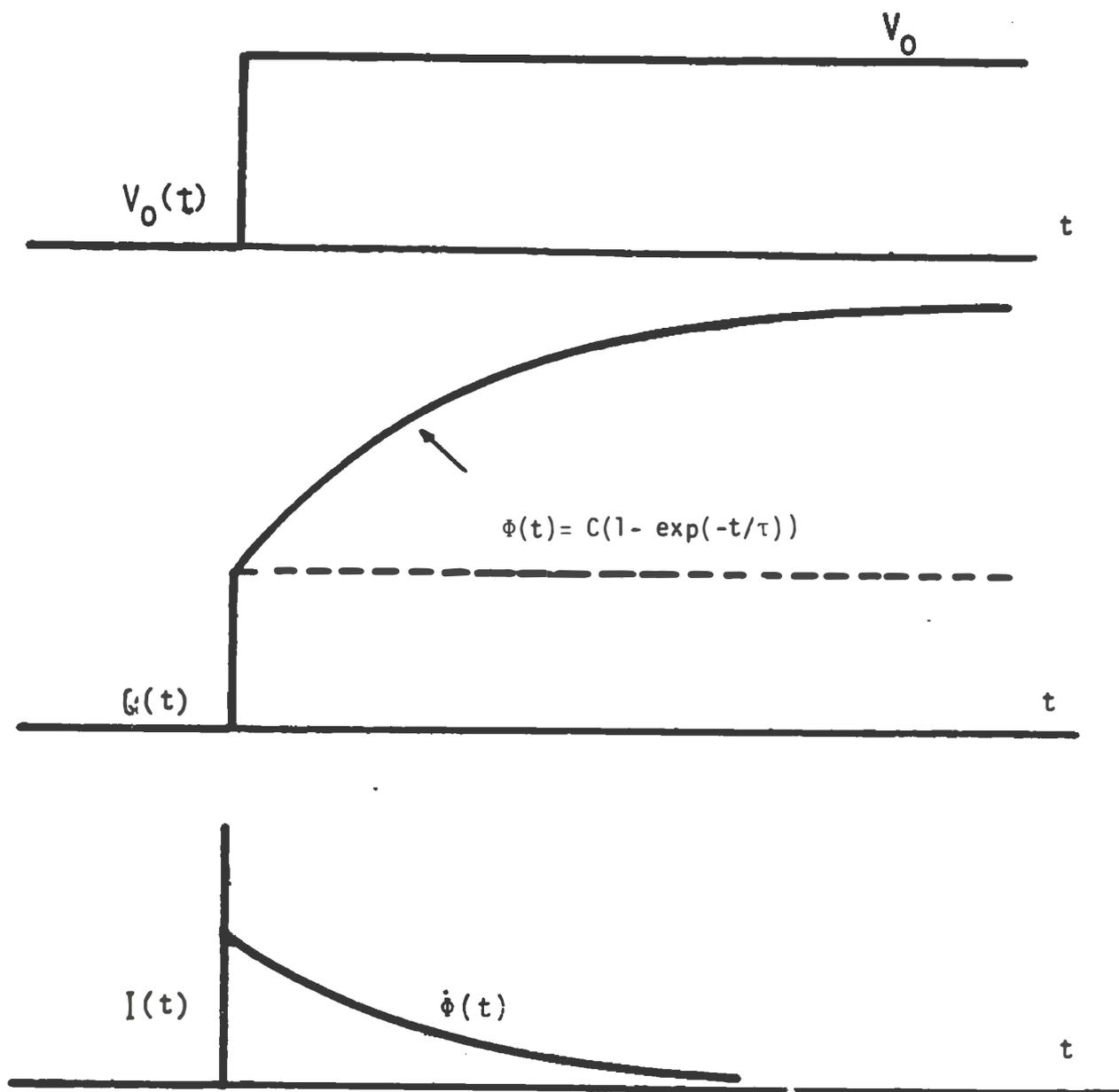


Figure 1.1 : dependance temporelle de la charge $Q(t)$ et du courant $I(t)$ suivant l'application de la tension echelon $V_0(t)$.

ϵ_{∞}). Une telle représentation $\epsilon'(\omega)$ en fonction de $\epsilon''(\omega)$, permet de révéler directement si le processus de retour à l'équilibre se décrit intégralement selon un seul temps de relaxation ou non. Si la courbe représentative de $\epsilon'(\epsilon'')$ est de forme semi-circulaire, on a une relaxation de type Debye et caractérisée par un seul temps de relaxation. Une forme dissymétrique ou circulaire mais dont le centre n'est pas sur l'axe, caractérise une distribution de temps de relaxation. Sur la figure 1.2, sont représentées les dépendances fréquentielles types $\epsilon'(\omega)$ et $\epsilon''(\omega)$ et le diagramme $\epsilon''(\epsilon')$ appelé diagramme d'Argand d'un matériau de type Debye.

Cependant, dans la plupart des matériaux polaires, la courbe de dispersion est plus large et le maximum d'absorption est en général plus faible que ce que l'on obtiendrait en utilisant les expressions de dispersion de Debye. Le comportement diélectrique de tels matériaux est décrit par une distribution continue de temps de relaxation dont chacun d'eux est de type Debye. Soit $f(\tau)d\tau$ la fraction des processus de retour à l'équilibre ayant des temps de relaxation entre τ et $\tau + d\tau$, les relations de dispersion deviennent:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{f(\tau) d(\ln \tau)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (1.16a)$$

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{f(\tau)\omega\tau d(\ln\tau)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (1.16b)$$

Plusieurs expressions empiriques ont été proposées pour

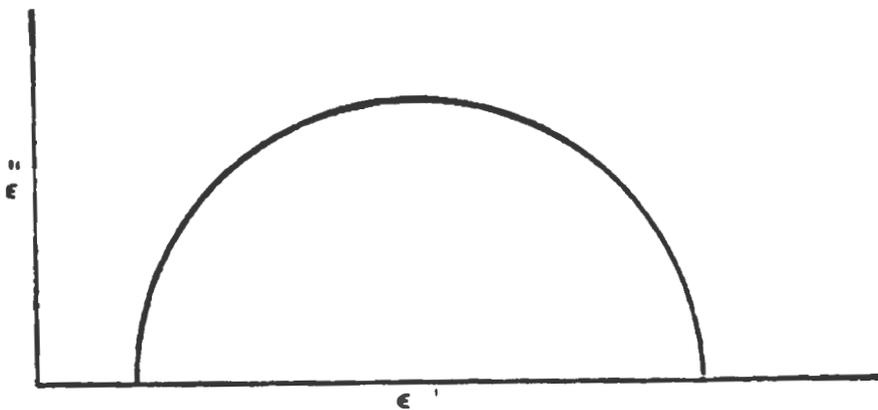
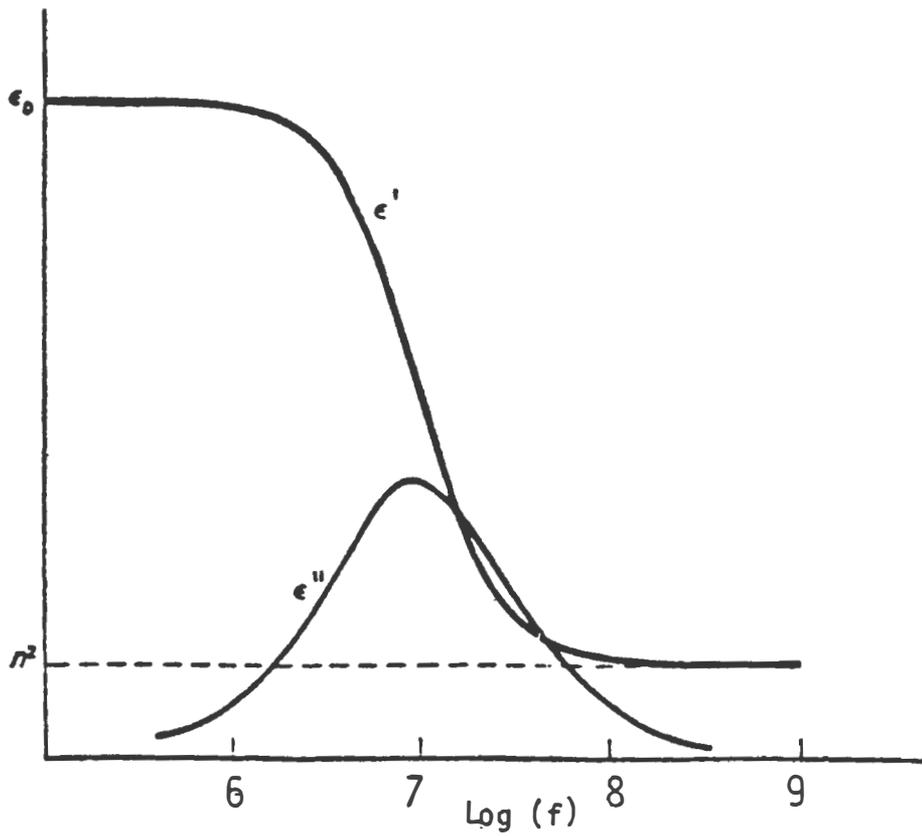


Figure 1.2 : dépendance fréquentielle des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique d'un matériau de type Debye. Le diagramme d'Argand correspondant est indiqué dans le second graphique.

représenter $f(\tau)$. Parmi les plus importantes citons celles de Cole et Cole [22] et de Cole et Davidson [23]. Le processus décrit par une relaxation de type Cole-Cole est caractérisé par une distribution symétrique de temps de relaxation. Dans un tel cas, la permittivité diélectrique est donnée par:

$$\epsilon^* - \epsilon_{\infty} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (1.16c)$$

Le coefficient α avec $0 \leq \alpha < 1$ est le paramètre de distribution caractérisant la dispersion des temps de relaxation. Le cas limite $\alpha = 0$ correspond à la relaxation de type Debye.

La relaxation de type Cole et Davidson est formée d'une série de processus de relaxation de puissance relative différente. La permittivité diélectrique est donnée par:

$$\epsilon^* - \epsilon_{\infty} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{(1 + j\omega\tau)^{\alpha}} \quad (1.16d)$$

avec $0 < \alpha \leq 1$, le coefficient de dispersion limite ($\alpha = 1$) correspond également à une relaxation de type Debye.

1.2.2 Théorie de la relaxation diélectrique

Le comportement dynamique d'un matériau diélectrique polaire soumis à l'action d'un champ externe, a été considéré

d'un point de vue descriptif, et les expressions décrivant la relaxation diélectrique ont été obtenues sur la base d'un modèle empirique d'une fonction de réponse de forme exponentielle de la polarisation. Pour établir la validité de ces résultats, il faudrait exprimer cette fonction de réponse macroscopique en termes des fonctions de corrélation microscopique au niveau moléculaire qui décrivent l'approche vers l'équilibre des moments dipolaires sous l'action d'un champ électrique externe. Cette approche vers l'équilibre est influencée par les interactions moléculaires. La fonction de corrélation microscopique exprimant à la fois le mécanisme d'orientation et le mécanisme du mouvement Brownien, possède donc une signification physique très importante.

Cependant avant d'introduire la fonction de corrélation microscopique, nous développons une expression de la fonction de réponse macroscopique en termes des fonctions de corrélation qui indiquent l'approche de l'équilibre par des entités ou des propriétés physiques.

1.2.2.1 Fonction de corrélation macroscopique d'un échantillon diélectrique

Kubo [24] a montré que si une force externe $F(u)$ où u est le temps, est appliquée à un système, la réponse de toute quantité B qui ne dépende que de la position des particules et non directement du temps, est donnée au temps u par:

$$B(u) = B_{eq} + \int_{-\infty}^u dt' F(t') \Psi_{BA}(u - t') \quad (1.17)$$

où la fonction $\Psi_{BA}(t)$ appelée fonction de réponse impulsionnelle ne dépend que des fluctuations temporelles de B et de A à

l'équilibre. La quantité A est définie comme:

$$\Delta H = - A F(u)$$

où ΔH est la variation de l'hamiltonien H du système. B_{eq} représente la quantité B à l'équilibre, et la force $F(u)$ est nulle à l'infini ($F(-\infty) = 0$).

L'application aux matériaux diélectriques implique l'assimilation de la quantité A à la composante m du moment électrique du système dans la direction du champ appliqué E_a qui constitue la force externe ($E_a = F(u)$). Comme la réponse d'un matériau diélectrique est en général déduite de l'évaluation de sa polarisation qui est en fait le moment électrique par unité de volume, la quantité observée B est également le moment électrique. La fonction de réponse $\Psi_{BA}(t)$ se réduit à $\Psi_{AA}(t)$ que l'on indiquera seulement par $\Psi(t)$. Cette fonction dépendra de l'autocorrélation des fluctuations du moment électrique total dans la direction du champ électrique appliqué E_a [25].

Le moment électrique d'un système sera d'après la relation (1.17) et les identifications précédentes, donné par:

$$m(u) = \int_{-\infty}^u dt' E_a(t') \Psi(u - t') \quad (1.18)$$

sachant qu'à l'état d'équilibre, le moment électrique est nul, ($m_{eq} = 0$)

A l'état d'équilibre, la fonction de distribution f_0 est de la forme $\exp(-H_0/kT)$ où H_0 est le Hamiltonien à l'équilibre, et la relation (1.17) permet d'écrire en utilisant quelques concepts de mécanique classique:

$$\Psi_{BA}(u) = \frac{1}{kT} \langle \dot{A}(0) \cdot B(u) \rangle = \frac{1}{kT} \langle A(0) \cdot \dot{B}(u) \rangle \quad \dots (1.19)$$

où les crochets $\langle \rangle$ indiquent que la moyenne est effectuée selon les coordonnées généralisées q et p et selon le temps u , et \dot{A} ou \dot{B} indiquent les dérivées temporelles de A ou de B .

A partir de (1.19), on déduit:

$$\Psi_{BA}(t) = - \frac{1}{kT} \frac{d}{dt} \langle A(0) \cdot B(t) \rangle \quad (1.20)$$

Dans le cas des phénomènes diélectriques, et d'après les identifications opérées pour l'établissement de la relation (1.18), on obtient pour la fonction $\Psi(u)$:

$$\Psi(t) = \frac{1}{kT} \frac{d}{dt} \langle m(0) \cdot m(t) \rangle \quad (1.21)$$

La fonction $\tilde{Q}(t)$ définie comme:

$$\tilde{Q}(t) = \langle m(0) \cdot m(t) \rangle$$

est la fonction d'autocorrélation à l'équilibre. Elle permet de relier $\Psi(t)$ à l'autocorrélation des fluctuations du moment électrique total:

$$\Psi(t) = - \frac{1}{kT} \frac{d}{dt} \tilde{Q}(t) \quad (1.22)$$

Lorsque le champ électrique appliqué est alternatif et est donné par:

$$E_a(t) = E_{a,0} \operatorname{Re} [e^{j\omega t}]$$

alors le moment résultant sera:

$$m(t) = E_{a,0} \operatorname{Re} \int_{-\infty}^t dt' \exp(j\omega t') \Psi(t - t')$$

En définissant la susceptibilité diélectrique due au champ externe $\chi_a^*(\omega)$ par le rapport du moment électrique et du champ appliqué, on obtient:

$$\chi_a^* = \int_0^{\infty} dt' \exp(-j\omega t') \Psi(t') \quad (1.23)$$

avec $\chi_a^*(\omega) = VP/E_a$ où V est le volume de l'échantillon c'est-à-dire que la susceptibilité diélectrique est donnée par la transformée de Laplace de la fonction de réponse

impulsionnelle $\Psi(t)$.

En utilisant la relation (1.21), l'expression (1.23) de la

susceptibilité donne après intégration:

$$\chi_a = \frac{1}{kT} \langle m(0)^2 \rangle - \frac{j\omega}{kT} \int_0^{\infty} dt' \exp(-j\omega t') \langle m \cdot m(t) \rangle \quad \dots (1.24)$$

Cette relation liant la susceptibilité $\chi_a^*(\omega)$ à la fonction d'autocorrélation des fluctuations du moment électrique m , est incomplète sans introduire la susceptibilité expérimentale $\chi^*(\omega)$ qui est fonction du champ macroscopique de Maxwell E et non du champ appliqué.

La susceptibilité expérimentale $\chi(\omega)$ est définie comme le rapport de la polarisation qui est le moment électrique par unité de volume, et du champ de Maxwell E dans l'échantillon ($\chi(\omega) = P/E$). Comme la relation entre le champ de Maxwell E dans un échantillon diélectrique et le champ appliqué E_a , dépend de la forme géométrique de l'échantillon, il faudrait considérer une configuration géométrique particulière. Si on considère le cas d'un échantillon de forme sphérique, le champ de Maxwell E est relié au champ appliqué E_a par:

$$E = \frac{3}{\epsilon^* + 2} E_a \quad (1.25)$$

De plus si le matériau constituant l'échantillon est isotrope, les éléments non diagonaux de $\langle m(o) \cdot m(t) \rangle$ s'annulent et les éléments qui se trouvent sur la diagonale sont égaux et équivalents à $1/3 \langle m(o) \cdot m(t) \rangle$

En introduisant (1.25) dans les deux expressions de la susceptibilité, l'expression (1.24) devient:

$$\frac{\epsilon^* - 1}{\epsilon^* + 2} = \frac{-1}{9kTV} \int_0^{\infty} dt' \exp(-j\omega t') \langle m(o) \cdot \dot{m}(t) \rangle \quad \dots (1.26)$$

Cette équation est générale et est valide quel que soit le genre de fluctuations à court ou à long terme du moment électrique.

Le moment électrique de l'échantillon est dû à plusieurs contributions émanant de l'interaction entre le matériau et le champ électrique appliqué. En considérant l'échantillon comme un ensemble de dipôles rigides non polarisables de moment μ , une expression entre la permittivité diélectrique et la fonction de réponse macroscopique est déduite [26]. Le dipôle de moment μ polarise la sphère de dimensions moléculaires qui l'entoure. Le moment de cette sphère noté μ_v est identique à celui de la molécule dans le vide. Les deux moments sont reliés:

$$\mu_v = a \mu \quad (1.27)$$

où le coefficient de proportionnalité a ne dépend que de la

polarisabilité du matériau.

Avec cette hypothèse le moment $m(t)$ de l'échantillon au temps t résulte de trois contributions différentes:

$$m(t) = \sum_{i=1}^N \mu(t) + A(t) + B(t)$$

où $\Sigma \mu$ représente l'ensemble des dipôles rigides de l'échantillon, $A(t)$ est le moment induit dans l'échantillon par la configuration instantanée des dipôles rigides et $B(t)$ est le moment dû aux distortions électroniques et atomiques. Cette dernière contribution est à court terme.

En notant que les dipôles sont statistiquement équivalents, le terme moyenné (entre crochets) dans l'expression (1.26) devient:

$$\langle m(0) \cdot \dot{m}(t) \rangle = N \langle m(0) \cdot \dot{\mu}(t) \rangle + \langle m(0) \cdot \dot{A}(t) \rangle + \langle m(0) \cdot \dot{B}(t) \rangle$$

Comme B est un moment dû aux fluctuations à court terme, et que la fréquence ω dans (1.26) est petite par rapport aux variations de B , l'expression (1.26) devient:

$$\frac{\chi'' - 1}{\chi'' + 2} = - \frac{1}{9kTV} \left[\int_0^{\infty} dt' \exp(-j\omega t') \left[N \langle m(0) \cdot \dot{\mu}(t') \rangle + \langle m(0) \cdot \dot{A}(t') \rangle \right] + \int_0^{\infty} dt' \langle m(0) \cdot \dot{B}(t) \rangle \right] \quad (1.28)$$

Comme le moment induit $A(t)$ est lié au moment total des dipôles par:

$$A(t) = (a - 1) \sum_{i=1}^N \mu(t) \quad (1.29)$$

L'expression (1.28) devient en utilisant l'expression (1.27) du moment μ_V de la sphère entourant le dipôle:

$$\frac{\epsilon^* - 1}{\epsilon^* + 2} = \frac{-1}{9kTV} \left[N \int_0^{\infty} dt' \exp(-j\omega t') \langle m(0) \cdot \dot{\mu}_V(t) \rangle + \int_0^{\infty} dt' \langle m(0) \cdot \dot{B}(t) \rangle \right] \quad (1.30)$$

Pour les hautes fréquences par rapport aux variations de μ_V mais qui resteraient inférieures aux fréquences correspondantes aux variations de $B(t)$, la permittivité ϵ^* prend sa valeur limite hautes fréquences ϵ_{∞} , et l'expression (1.30) permet d'écrire:

$$\frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} = - \frac{1}{9kTV} \int_0^{\infty} dt' \langle m(0) \cdot \dot{B}(t) \rangle \quad (1.31)$$

L'expression (1.30) devient en utilisant (1.31):

$$\frac{-1}{+2} = \frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} - \frac{N}{9kTV} \int_0^{\infty} dt' \exp(-j\omega t') \langle m(0) \cdot \dot{\mu}_V(t) \rangle \quad (1.32)$$

En introduisant la fonction d'autocorrélation normalisée:

$$\bar{\varrho}(t) = \frac{\langle m(o) \cdot \mu_V(t) \rangle}{\langle m(o) \cdot \mu_V(o) \rangle} = \frac{\langle \mu_V(o) \cdot m(t) \rangle}{\langle m(o) \cdot \mu_V(o) \rangle}$$

l'expression (1.32) donne:

$$= \frac{\epsilon_{\omega} - 1}{\epsilon_{\omega} + 2} - \frac{N \langle m(o) \cdot \mu_V(o) \rangle}{9kTV} \int_0^{\omega} dt' \exp(-j\omega t') \dot{\bar{\varrho}}(t')$$

Le terme intégrale représente la transformée de Laplace de la dérivée de la fonction d'autocorrélation normalisée $\bar{\varrho}(t)$ et notée $L [\dot{\bar{\varrho}}(t)]$:

$$\frac{\epsilon^* - 1}{\epsilon^* + 2} = \frac{\epsilon_{\omega} - 1}{\epsilon_{\omega} + 2} + \frac{N \langle m(o) \cdot \mu_V(o) \rangle}{9kTV} L [-\dot{\bar{\varrho}}(t)] \quad (1.33)$$

D'après la propriété de la transformée de Laplace de la fonction dérivée:

$$L [\dot{\bar{\varrho}}(t)] = j\omega L [\bar{\varrho}(t)] - \bar{\varrho}(o) = j\omega L [\bar{\varrho}(t)] - 1$$

car d'après la définition de $\bar{\varrho}(t)$, $\bar{\varrho}(o) = 1$.

Pour la limite basses fréquences, c'est-à-dire pour $\omega = 0$,

$$L [\dot{\bar{\varrho}}(t)] = -1$$

et l'expression (1.33) pour $\omega = 0$ deviendra:

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} = \frac{\epsilon_{\omega} - 1}{\epsilon_{\omega} + 2} + \frac{N \langle m(o) \cdot \mu_V(o) \rangle}{9kTV} \quad (1.34)$$

la relation (1.33) avec le terme $N \langle m(o) \cdot \mu_V(o) \rangle / 9kTV$

déduit de (1.34) permet d'écrire la relation entre les paramètres diélectriques et la fonction de réponse macroscopique normalisée:

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\epsilon_0 + 2}{\epsilon_\infty + 2} \right) \left(\frac{1}{L[-\dot{\bar{Q}}(t)]} - 1 \right)} \quad \dots (1.35)$$

qui peut s'exprimer comme:

$$L[-\dot{\bar{Q}}(t)] = \frac{\epsilon^* - 1}{\epsilon^* + 2} \cdot \frac{\epsilon_0 + 2}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \quad (1.36)$$

En supposant que la fonction d'autocorrélation est une exponentielle, on obtient:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \frac{\epsilon_0 + 2}{\epsilon_\infty + 2} j\omega\tau_s} \quad (1.37)$$

Cette expression est similaire à celle décrivant une relaxation de type Debye. Cependant dans ce cas-ci, τ_s représente le temps de relaxation macroscopique de l'échantillon, et le facteur $(\epsilon_0 + 2) / (\epsilon_\infty + 2)$ provient de la géométrie sphérique.

1.2.2.2 Fonction de corrélation microscopique

Au niveau moléculaire, la relaxation diélectrique décrit l'approche vers l'équilibre des moments dipolaires sous l'action d'un champ électrique externe, et est donc identifiée à une manifestation physique. Le traitement mathématique au niveau moléculaire se heurte au concept des dipôles ponctuels.

Comme nous avons examiné dans la section précédente, les relations existantes entre la fonction d'autocorrélation dipolaire macroscopique et la permittivité diélectrique complexe, il suffit d'exprimer la fonction d'autocorrélation macroscopique en termes des fonctions de corrélations moléculaires pour bâtir une théorie microscopique de la relaxation diélectrique.

Plusieurs théories ont été proposées à cette fin. Bien que leurs résultats soient différents, elles empruntent presque toutes une approche similaire. A cause de leur impact et de la solidité de leurs arguments, nous n'examinerons que les théories de Cole-Glarum [25,26] et de Titulaer et Deutch [27]. La théorie de Cole [26] est basée sur l'approche de Kirkwood [28] qui consiste à décomposer le moment électrique $M(t)$ d'un échantillon macroscopique sphérique en deux parties:

$$M(t) = m(t) + x(t) \quad (1.38)$$

Le moment $m(t)$ est celui d'une sphère microscopique entourant un dipole de moment μ , alors que $X(t)$ représente la somme de tous les moments à l'extérieur de la sphère entourant le dipole. Kirkwood a montré [28] que:

$$M(o) = \frac{3}{\epsilon_o + 2} \cdot \frac{3\epsilon_o}{2\epsilon_o + 1} m(o) \quad (1.39)$$

qui peut s'écrire:

$$M(o) = [1 - A(o)] m(o) \quad (1.40)$$

et donc pour le moment $X(0)$:

$$X(o) = - A(o) m(o) \quad (1.41)$$

avec

$$A(o) = \frac{2(\epsilon_o - 1)^2}{(2\epsilon_o + 1)(\epsilon_o + 2)}$$

En définissant la fonction de corrélation microscopique

$\Psi(t)$ par:

$$\Psi(t) = \frac{\langle \mu_V(o) \cdot m(t) \rangle}{\langle \mu_V(o) \cdot m(o) \rangle} \quad (1.42)$$

Cette fonction normalisée reflète la corrélation des fluctuations des moments dipolaires et de la sphère microscopique. La fonction de corrélation macroscopique définie précédemment par:

$$\bar{\phi}(t) = \frac{\langle \mu_V(o) \cdot M(t) \rangle}{\langle \mu_V(o) \cdot M(o) \rangle}$$

avec (1.40),

$$\bar{\phi}(t) = \frac{1}{1 - A(o)} \cdot \frac{\langle \mu_V(o) \cdot M(t) \rangle}{\langle \mu_V(o) \cdot m(o) \rangle} \quad (1.43)$$

Le calcul de $\langle \mu_V(o) \cdot M(t) \rangle / \langle \mu_V(o) \cdot m(o) \rangle$ selon la relation (1.17) générale de Kubo, permet d'écrire:

$$(1 - A(o)) L[-\dot{\bar{\phi}}(t)] = L[-\dot{\Psi}(t)] (1 - A(o) L[-\dot{\bar{\phi}}_1(t)]) \quad (1.44)$$

où L est l'opérateur de Laplace et $\bar{\phi}_1(t)$ est la fonction de réponse de l'enveloppe sphérique.

L'hypothèse de Glarum [25] qui a considéré le cas de dipôles électriques non polarisables et de Cole [26], consiste à identifier la fonction de réponse $\bar{\phi}_1(t)$ de l'enveloppe avec la fonction de réponse macroscopique $\bar{\phi}(t)$,

$$\bar{\phi}_1(t) = \bar{\phi}(t).$$

La relation (1.44) devient donc:

$$L[-\dot{\bar{\phi}}(t)] = \frac{L[-\dot{\Psi}(t)]}{1 - A(o) + A(o) L[-\dot{\Psi}(t)]} \quad (1.45)$$

qui peut s'écrire

$$L[-\dot{\Psi}(t)] = \frac{[1 - A(o)] L[-\dot{\bar{\phi}}(t)]}{1 - A(o) L[-\dot{\bar{\phi}}(t)]} \quad (1.46)$$

Cette relation entre les transformées des fonctions de réponse microscopique $\Psi(t)$ et macroscopique $\tilde{\phi}(t)$ permet de relier le phénomène de polarisation dynamique macroscopique aux processus microscopiques qui en sont la cause.

La relation (1.35) entre la permittivité diélectrique et la fonction de réponse macroscopique, devient avec l'expression (1.46):

$$\frac{\epsilon - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_{\infty}} = \frac{1}{1 + \frac{9 \epsilon_0}{(2\epsilon_0 + 1)(\epsilon_{\infty} + 2)} \left[\frac{1}{L[-\dot{\Psi}(t)]} - 1 \right]} \quad (1.47)$$

La permittivité ϵ^* est exprimée en fonction de $\dot{\Psi}(t)$ qui caractérise la réponse microscopique.

En postulant pour la réponse microscopique $\Psi(t)$ une forme exponentielle caractérisée par un temps de relaxation τ' , [$\Psi(t) = D \exp(-t/\tau')$]

alors le temps de relaxation macroscopique τ sera:

$$\tau = \frac{3 \epsilon_0}{2 \epsilon_0 + \epsilon_{\infty}} \tau' \quad (1.48)$$

L'expression (1.48) reliant les temps de relaxation macro- et microscopique indique que ces derniers sont de même nature. Si le dipole relaxe selon un seul temps de

relaxation, alors l'échantillon total sera caractérisé lui aussi par un seul temps de relaxation donné par (1.48).

La théorie de Titulaer et Deutch [27] est beaucoup plus générale, et permet par une identification judicieuse des paramètres de retrouver certains autres résultats dérivés autrement. Une sphère de permittivité diélectrique $\epsilon_2^*(\omega)$ est plongée dans un milieu infini de permittivité $\epsilon_1^*(\omega)$. Le champ électrique appliqué $E_a(t)$ au milieu est quasi-uniforme (= $E_0(t)$) à grandes distances de la sphère.

Comme le moment dipolaire de la sphère en présence du champ dans la direction Z est écrit en termes du moment en l'absence du champ selon:

$$\langle m_z(t) \rangle = - \frac{1}{kT} \int_0^\omega dt' E_{c,z}(t-t') \langle m_z(0) \cdot m_z(t') \rangle \quad (1.49)$$

où $E_{c,z}(t)$ est le champ de cavité, c'est-à-dire qui existerait dans la cavité sphérique si le diélectrique était

enlevé. Ce champ de cavité est lié au champ à l'infini par:

$$E_{c,z}(t) = \frac{3 \epsilon_1^*(\omega)}{2 \epsilon_1^*(\omega) + 1} E_{0,z}(t) \quad (1.50)$$

A la frontière, le champ de Maxwell $E_z(t)$ est donné par:

$$E_z(t) = \frac{3 \epsilon_1^*(\omega)}{2 \epsilon_1^*(\omega) + \epsilon_2(\omega)} E_{0,z}(t) \quad (1.51)$$

et le moment moyen est relié au champ de Maxwell selon:

$$\langle m_z(t) \rangle = \frac{\epsilon_2^*(\omega) - 1}{4\pi} \cdot \frac{4\pi a^3}{3} E_z(t) \quad (1.52)$$

L'introduction des résultats (1.50), (1.51) et (1.52) dans (1.49), conduit à:

$$\frac{1}{kT} \int_0^\omega dt' \exp(-j\omega t') \frac{d}{dt'} \langle m_z(0) \cdot m_z(t') \rangle = \quad (1.53)$$

$$\frac{(\epsilon_2^*(\omega) - 1) (2\epsilon_1^*(\omega) + 1)}{3(2\epsilon_1^*(\omega) + \epsilon_2^*(\omega))} a^3$$

En écrivant l'expression (1.53) pour la limite basses fréquences ($\omega = 0$) et en divisant pour éliminer a^3 , la relation entre la fonction de corrélation microscopique $\Psi(t)$

et les permittivités complexes $\epsilon_1^*(\omega)$ et $\epsilon_2^*(\omega)$, est dérivée:

$$[-\dot{\Psi}(t)] = \frac{(\epsilon_2^*(\omega) - 1) (2\epsilon_1(\omega) + 1) (2\epsilon_1(0) + \epsilon_2(0))}{(2\epsilon_1^*(\omega) + \epsilon_2^*(\omega)) (\epsilon_2(0) - 1) (2\epsilon_1(0) + 1)} \dots (1.54)$$

Dans cette expression, l'identification $\epsilon_2^*(\omega) = \epsilon_1^*(\omega) =$

La relation de Glarum-Cole correspond à la sphère de permittivité complexe $\epsilon^*(\omega)$ plongée dans un milieu dont la permittivité est indépendante de la fréquence et est égale à la permittivité diélectrique statique de la sphère $\epsilon(0)$. Cette image correspond au cas d'une solution diluée d'un corps polaire dans un solvant non polaire.

1.3 METHODES DE MESURE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES

Les propriétés diélectriques d'un matériau polaire sont révélées par sa permittivité complexe $\epsilon^*(\omega)$ qui est une fonction de la fréquence. Du fait de la différence de nature des processus physiques qui contribuent à la permittivité, la région fréquentielle d'intérêt peut s'étendre des très basses fréquences (10^{-4} Hz) à quelques centaines de Gigahertz. Plusieurs méthodes ont été développées pour couvrir ce domaine. Dans ce travail, notre intérêt porte essentiellement sur la région s'étendant du domaine des Kilohertz au domaine micro-ondes (jusqu'à 10 GHz).

De la région des Kilohertz à environ 1 MHz, les techniques de pont d'impédance sont les plus utilisées pour la mesure de la permittivité lorsque l'absorption diélectrique est faible.

Dans le domaine des megahertz, la technique appropriée pour l'étude de matériaux ayant une forte absorption tels les

$\epsilon^*(\omega)$ conduit à:

$$L [-\dot{\Psi}(t)] = \frac{(\epsilon^*(\omega) - 1) (2\epsilon^*(\omega) + 1) \epsilon(o)}{(\epsilon(o) - 1) (2\epsilon(o) + 1) \epsilon^*(\omega)} \quad (1.55)$$

Ce résultat correspond à celui dérivé par Fatuzzo et Mason [29] qui considèrent la fonction de réponse d'une petite sphère contenue dans une plus grande sphère placée dans le vide.

Dans le cas où $\epsilon_1(\omega) = \epsilon(o)$ et $\epsilon_2(\omega) = \epsilon^*(\omega)$, la relation (1.54) de Titulaer et Deutch se réduit à celle de Glarum [25] dans le cas des dipôles non polarisables extentionnée par Cole [26] au cas de dipôles polarisables. La relation de Glarum est donnée par:

$$L [-\dot{\Psi}(t)] = \frac{3(\epsilon^*(\omega) - 1) \epsilon(o)}{(2\epsilon(o) + \epsilon^*(\omega)) (\epsilon(o) - 1)} \quad (1.56)$$

Les différentes expressions de la transformée de Laplace de la fonction de corrélation microscopique en fonction des paramètres diélectriques, reflètent des états spécifiques du matériau. L'expression de Fatuzzo et Mason s'applique au cas d'une sphère entourée d'un milieu ayant la même permittivité diélectrique $\epsilon^*(\omega)$. Cette configuration correspond au cas des liquides polaires purs.

solutions électrolytiques, est celle des circuits résonnants. Du fait de l'évaluation imprécise de la fréquence de résonnance, la précision des mesures effectuées selon cette technique est nettement plus faible que celle du pont d'impédance.

Aux fréquences plus élevées (> 0.5 GHz), ce sont les techniques utilisant les lignes de transmission ou les guides d'onde qui sont appliquées. Du fait de la grande atténuation des ondes électromagnétiques dans les guides, les lignes coaxiales sont privilégiées. Deux méthodes expérimentales sont possibles: la méthode fréquentielle et la méthode temporelle. Dans la méthode fréquentielle, un générateur produit un signal de fréquence fixe et la mesure de l'impédance permet de déduire la permittivité de l'échantillon pour cette fréquence. Cette méthode est précise et performante. Le développement d'analyseurs de réseaux automatiques a éliminé la principale lacune de cette méthode, en l'occurrence les temps requis pour l'étude de l'absorption d'un matériau. L'analyseur de réseaux commercialisé par la compagnie Hewlett-Packard permet ainsi une mesure précise et rapide de la permittivité sur une très large bande de fréquences. Dans la méthode temporelle au contraire, le spectre d'absorption d'un matériau est déduit sur une large bande de fréquences, et ceci en une seule mesure effectuée en un temps relativement court. Cette

méthode est connue sous le nom de Spectroscopie dans le domaine du temps (SDT), et inclut un grand nombre de techniques expérimentales permettant l'évaluation de la permittivité complexe $\epsilon^*(\omega)$ à partir des mesures effectuées dans le domaine du temps ($t < 10^{-7}$ sec.).

Dans cette méthode, le signal réfléchi ou transmis par un échantillon diélectrique inséré dans la ligne de transmission est analysé par rapport au signal incident. Différentes procédures ont été développées permettant de relier cette analyse à la permittivité diélectrique du matériau. Même si à l'origine, les résultats de la spectroscopie dans le domaine du temps étaient plutôt qualitatifs, les différents développements dans les techniques d'échantillonnage et d'acquisition des signaux et dans l'analyse, ont permis d'atteindre une précision comparable à celles des méthodes fréquentielles. Dans le chapitre II suivant, la méthode SDT est expliquée, avec un accent particulier sur les approches expérimentales que nous avons considérées dans ce travail.

Dans le chapitre III, nous décrivons le montage expérimental et explicitons la procédure expérimentale envisagée.

CHAPITRE II

LA SPECTROSCOPIE DANS LE DOMAINE DU TEMPS

La méthode SDT consiste à étudier la réflexion, la transmission ou la combinaison réflexion-transmission d'une onde incidente sur un échantillon diélectrique. Dans les trois approches, la réflexion ou la transmission reflètent les caractéristiques diélectriques du matériau à étudier.

En l'état actuel, les différentes techniques de SDT permettent une évaluation rapide de la permittivité diélectrique complexe et ce, avec une précision comparable à celle des méthodes fréquentielles sur une même région fréquentielle. Ceci est le fruit de nombreux développements et améliorations tant dans l'instrumentation que dans les méthodes d'analyse.

C'est vers la fin des années soixante que, bénéficiant d'un développement marqué dans les générateurs d'impulsions rapides à diode tunnel et dans les oscilloscopes à échantillonnage, Fellner-Feldegg [30,31] a appliqué les techniques temporelles de caractérisation de systèmes physiques pour évaluer les paramètres de la relaxation diélectrique de liquides polaires. Cette caractérisation est basée sur une évaluation directe du comportement diélectrique dans le domaine du temps. Différentes améliorations

[1,2,3,4,32,33,34,35] ont permis subséquemment d'affiner les techniques d'analyse temporelle. Bien que les résultats à basses fréquences concordent avec ceux obtenus par d'autres techniques, les méthodes d'analyse dans le domaine du temps se révèlent en général imprécises et parfois inadéquates à hautes fréquences. Ceci est essentiellement dû au fait qu'il est très difficile de représenter analytiquement les signaux, et que l'approche temporelle ne tient pas compte des effets liés à la propagation des signaux dans l'échantillon diélectrique.

Une analyse fréquentielle, basée sur les propriétés des transformées de Laplace des signaux temporels, a été proposée par Suggett et al [36,37,38]. Les différentes contributions [3,5,6,39,40,41] ont permis d'atteindre une grande précision des résultats et d'augmenter de façon substantielle le domaine de fréquence d'application de la méthode SDT, car elle tient compte du temps de propagation qui est important à hautes fréquences. De plus, comme la méthode fréquentielle requiert la transformée de Laplace numérique des signaux, la détermination analytique de leur forme n'est pas nécessaire.

2.1 PRINCIPES DES METHODES SDT

La dénomination SDT regroupe un grand nombre de méthodes se différenciant les unes des autres soit par la configuration expérimentale, par le choix des signaux à

analyser ou tout simplement par le domaine d'application. Dans le cadre de ce travail, nous nous limitons à ne considérer que la méthode de la réflexion appliquée à la détermination de la permittivité diélectrique.

Dans toutes les configurations expérimentales relevant de cette méthode, le principe de base de l'évaluation des propriétés diélectriques, est le même. Un générateur d'impulsions à diode-tunnel produit un train d'échelons de tension dont le temps de montée est de l'ordre de 20 picosecondes. Ces impulsions sont appliquées à un échantillon diélectrique au moyen d'une ligne de transmission sans perte constituée de lignes coaxiales à air. La forme de l'onde est détectée en un point arbitraire de la ligne au moyen d'une sonde de tension. Du fait de la brièveté des impulsions, la sonde de tension est reliée à un échantillonneur permettant ainsi la visualisation du signal sur l'écran d'un oscilloscope.

Comme toutes les composantes du système ont une impédance caractéristique ajustée à 50 ohms, la forme de l'impulsion n'est pas altérée lorsque cette dernière se propage dans la ligne vide. L'introduction d'un échantillon diélectrique dans la ligne résulte en une réflexion due au changement d'impédance. Ce signal réfléchi reflète les propriétés diélectriques du matériau, et est analysé en

termes des différents processus constituant le phénomène de relaxation diélectrique.

Un système type de spectroscopie dans le domaine du temps est indiqué à la figure 2.1.

L'onde transitoire observée au niveau de A et visualisée sur l'écran de l'oscilloscope est la somme du signal incident produit par le générateur, du signal réfléchi par l'interface air-diélectrique située en B et éventuellement des signaux réfléchis par l'interface diélectrique-air en C et par la terminaison de la ligne. Pour identifier les différentes contributions à cette onde transitoire, considérons le cas où un échantillon diélectrique sans perte conductive, de longueur l est inséré dans la ligne à air (figure 2.2). La ligne est terminée par une charge de 50 ohms, simulant ainsi une ligne coaxiale de longueur infinie à la droite de l'échantillon diélectrique.

La tête d'échantillonnage positionnée en A, détecte un signal ayant la forme idéalisée indiquée à la figure 2.3. Cette forme s'explique en considérant les contributions des différentes réflexions retardées dans le temps. Le patron des contributions des réflexions multiples échelonnées dans le temps est indiqué en a de la figure 2.4, où τ_1 et τ_2 représentent les doubles des temps requis par l'onde pour

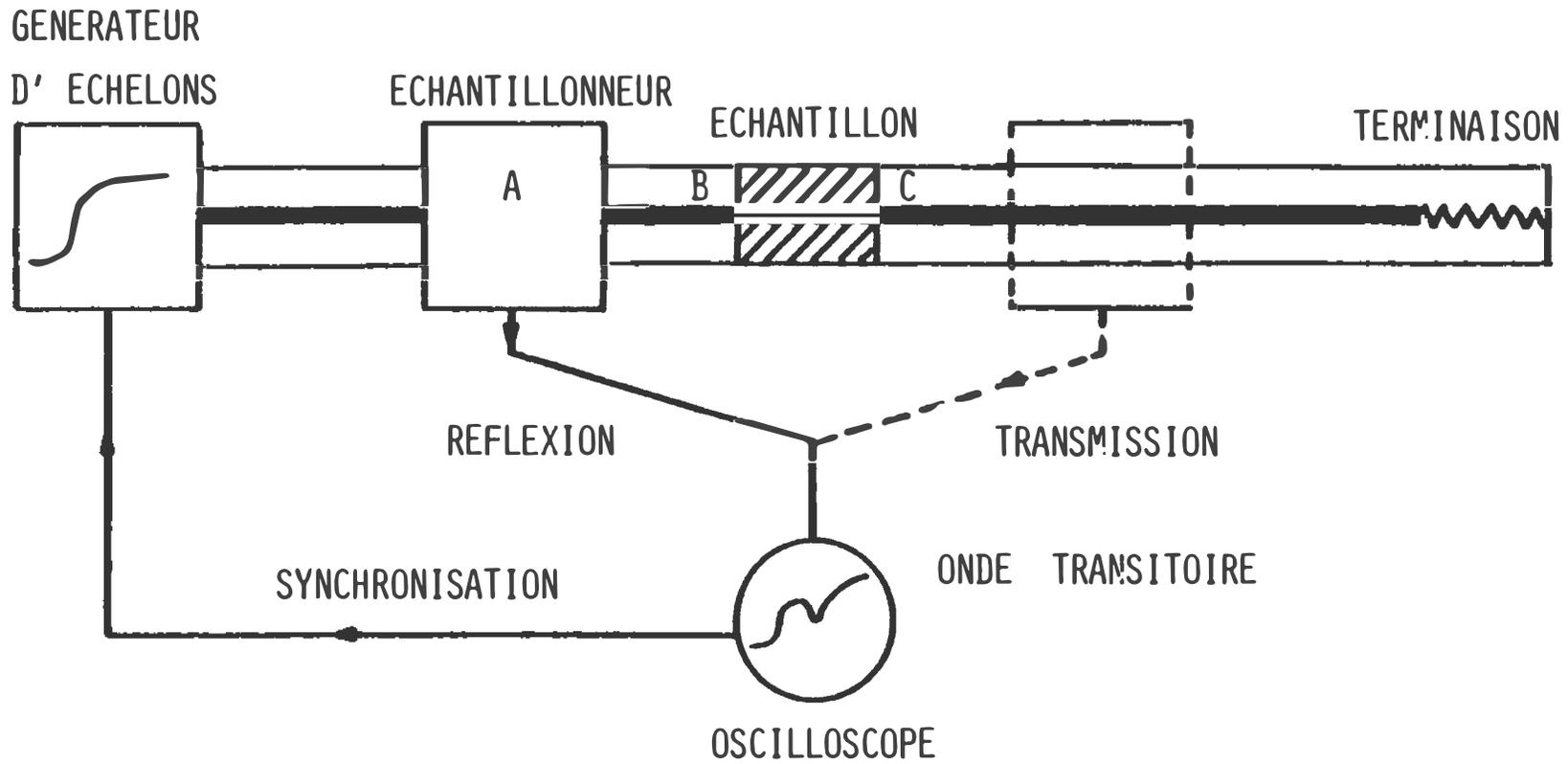


Figure 2.1 : système de spectroscopie dans le domaine du temps. Schéma simplifié.

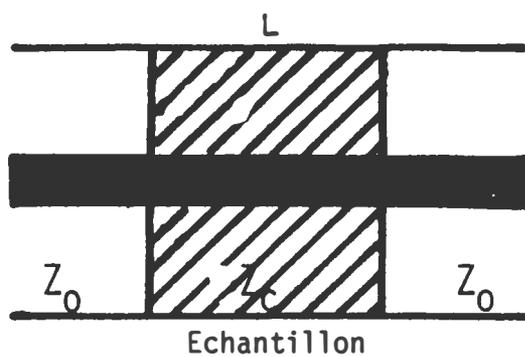


Figure 2.2 : ligne coaxiale contenant un echantillon dielectrique

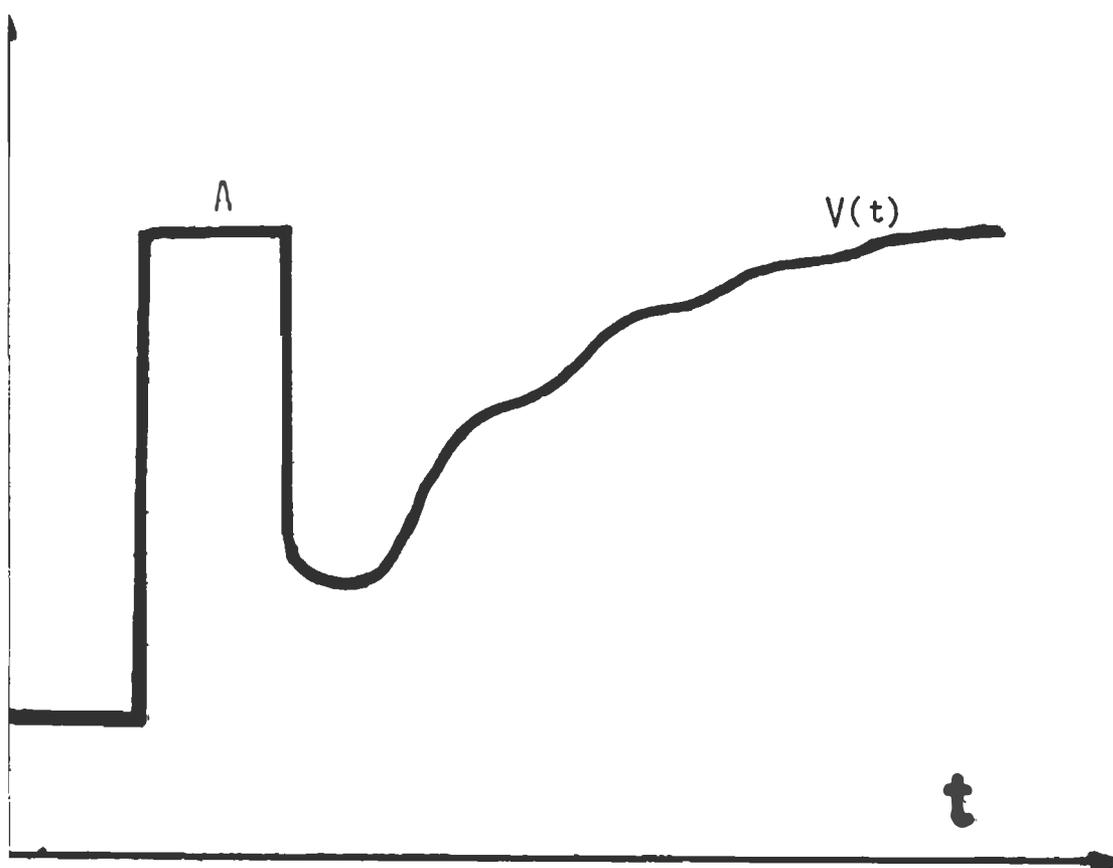


Figure 2.3 : forme idéalisée du signal détecté.

traverser la distance tête d'échantillonnage-diélectrique et la longueur l du diélectrique. Les ondes réfléchies R_1 , R_2 , R_3 etc., ont des intensités de plus en plus atténuées. La somme algébrique de ces différentes contributions montrée en b de la figure 2.4, explicite l'onde observée à la figure 2.3.

La forme de l'onde réfléchie détectée en A, est fonction des propriétés diélectriques du matériau, de la longueur l et de la terminaison de la ligne.

2.1.1 Influence des propriétés diélectriques de l'échantillon

Pour mettre en évidence l'influence des propriétés diélectriques sur l'onde réfléchie R , nous assimilerons l'échantillon diélectrique à un système physique linéaire et causal. L'étude de ce système consiste à déterminer la relation existante entre la cause $V(t)$ représentée par l'excitation incidente, et l'effet $R(t)$ indiqué par l'onde réfléchie.

En utilisant les propriétés des systèmes linéaires, on peut montrer que:

$$R(t) = \int_0^t v(t - u) H(u) du \quad (2.1)$$

où $H(t)$ est la réponse impulsionnelle du système,

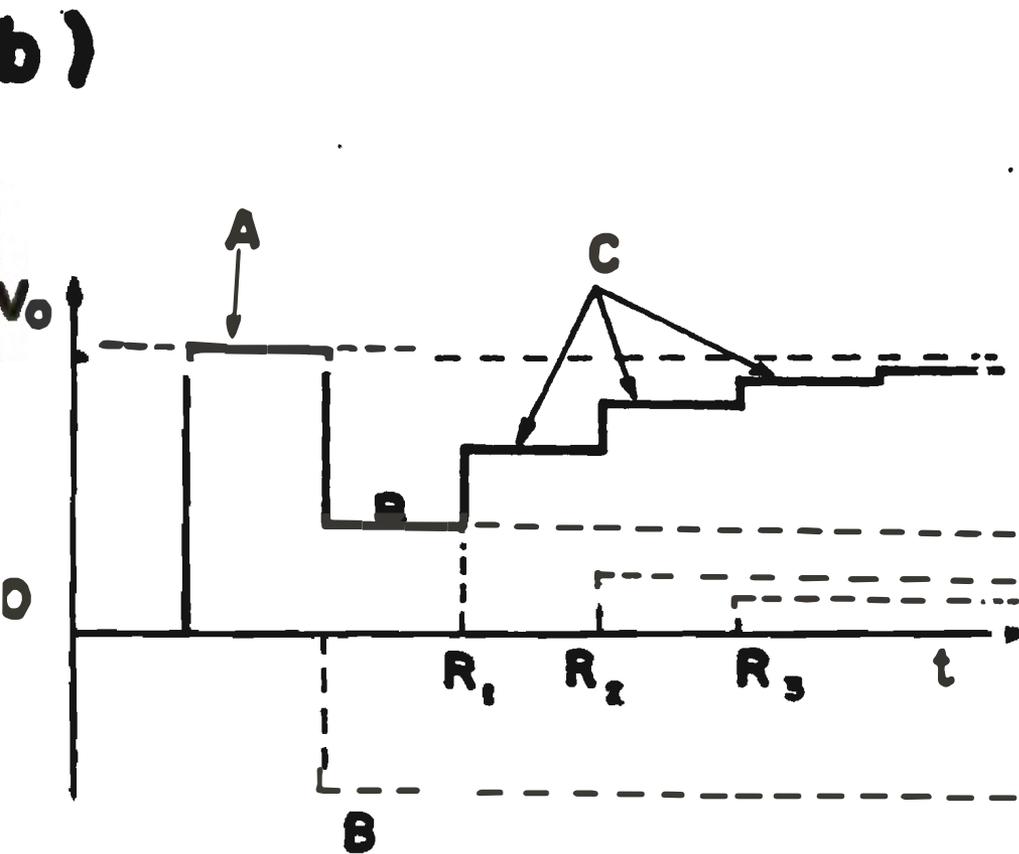
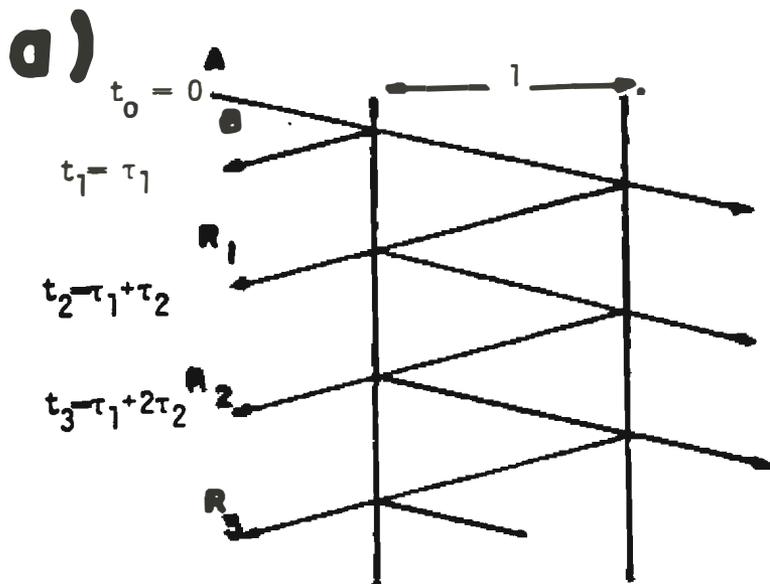


Figure 2.4 ; a- contributions relatives retardées dans le temps

b- forme d'onde résultante des différentes contributions.

c'est-à-dire la réponse du système à une excitation ayant la forme d'une fonction de Dirac. L'intégrale indique un produit de convolution $V(t) * H(t)$, et l'expression (2.1) devient:

$$R(t) = v(t) * H(t) \quad (2.2)$$

Ceci indique que la réponse d'un système physique à une excitation incidente $V(t)$, est donnée par le produit de convolution de cette excitation par la réponse impulsionnelle du système.

Cette réponse impulsionnelle caractérise le système physique étudié. Dans le cas présent, $H(t)$ représente les propriétés diélectriques de l'échantillon diélectrique, et l'onde réfléchie $R(t)$ contiendra les informations essentielles sur les propriétés diélectriques du matériau.

L'évaluation de $H(t)$ directement de l'expression (2.2) est difficile, et nécessite des hypothèses supplémentaires et des approximations sur $H(t)$. Cependant, avec les propriétés de la transformée de Laplace d'un produit de convolution, l'expression (2.2) devient:

$$r(\omega) = v(\omega) \cdot h(\omega) \quad (2.3)$$

où $r(\omega)$ et $v(\omega)$ sont les transformées de Laplace des signaux réfléchi $R(t)$ et incident $V(t)$, et $h(\omega)$ caractérise le

matériau diélectrique dans le domaine fréquentiel.

2.1.2 Influence de la longueur de l'échantillon

La forme de l'onde réfléchie $R(t)$ est modifiée selon les paramètres caractéristiques de propagation dans l'échantillon diélectrique. Comme indiqué dans la figure 2.4, les contributions à l'onde réfléchie sont retardées dans le temps. A chaque temps équivalant au temps requis par l'onde pour traverser deux fois l'échantillon diélectrique, nous avons une contribution supplémentaire à $R(t)$. Dépendamment de la longueur de l'échantillon diélectrique, on observe les différents "plateaux en escalier" dans $R(t)$ indiqués à la figure (2.4b). Cependant dans deux cas extrêmes, la forme de l'onde réfléchie n'est nullement affectée par la longueur de l'échantillon:

- a) lorsque la longueur l du diélectrique est très grande, l'intervalle de temps τ_2 séparant deux réflexions successives devient également très grand et ainsi, seule la première réflexion provenant de l'interface air-diélectrique est détectée à l'intérieur de la fenêtre d'observation telle qu'indiquée à la figure 2.5 a.
- b) lorsque la longueur du diélectrique est très petite, les intervalles de temps τ_2 deviennent infimes et l'onde réfléchie $R(t)$ possède une forme similaire à une fonction exponentielle (fig. 2.5).

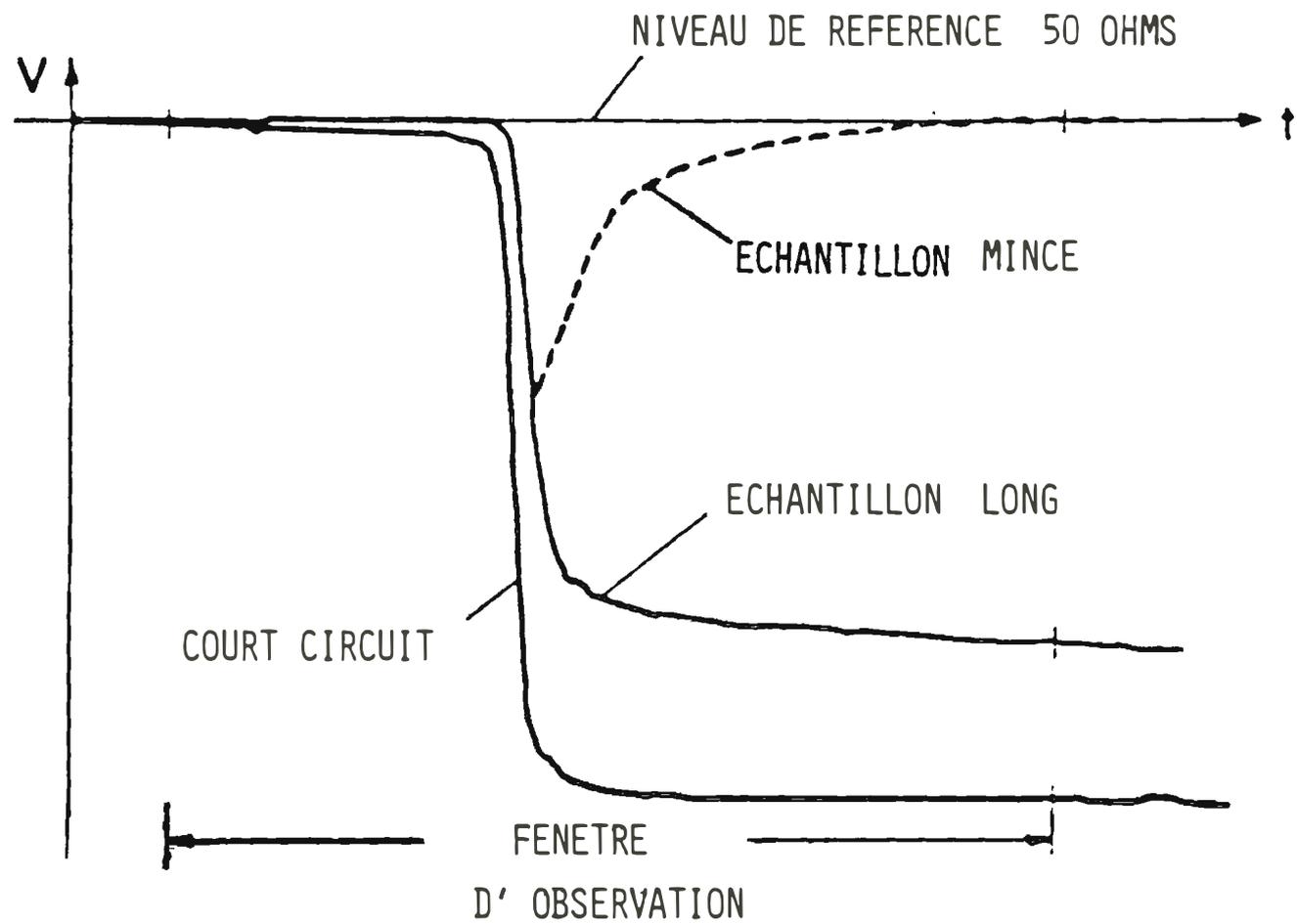


Figure 2.5 : formes possibles de l'onde réfléchie par un échantillon diélectrique inséré dans une ligne adaptée.

2.1.3 Influence de la terminaison

La forme de l'onde réfléchiée en général sera influencée par la terminaison de la ligne, cette dernière pouvant modifier les contributions des réflexions successives. Cependant, la première réflexion provenant de l'interface air-diélectrique demeure inchangée car elle est indépendante de la terminaison.

Du fait de cette différence, on classe généralement les méthodes SDT en méthodes de la première réflexion qui sont indépendantes de la terminaison, et les méthodes de réflexions multiples. Ces dernières correspondent à des terminaisons adaptées, en circuit ouvert ou en court-circuit.

Pour une terminaison adaptée, la tension réfléchiée est similaire à la tension incidente. La charge adaptée absorbe toute l'énergie transmise après l'échantillon diélectrique (fig. 2.6 a).

Pour une terminaison en circuit ouvert, la réflexion à l'interface diélectrique - circuit-ouvert est totale et est en phase avec l'impulsion incidente. Les réflexions multiples entre les deux interfaces de l'échantillon continuent jusqu'à ce que toute l'énergie de l'impulsion incidente soit réfléchiée et absorbée dans le générateur. L'onde réfléchiée $R(t)$ converge vers le double de l'onde

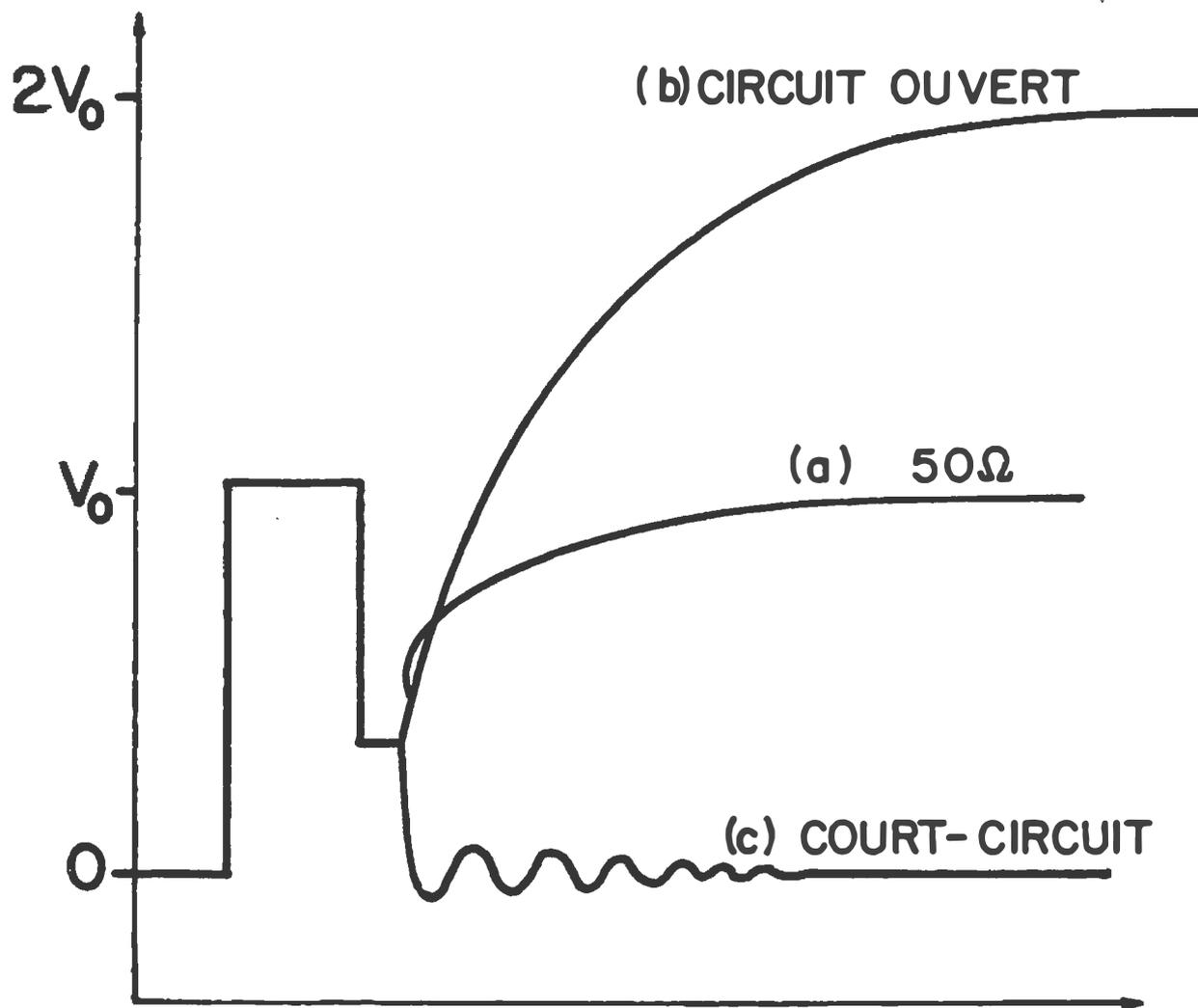


Figure 2.6 : effets de la terminaison sur la forme d'onde.

incidente (fig. 2.6 b).

Pour une terminaison en court-circuit, la réflexion à l'interface diélectrique - court-circuit est aussi totale mais déphasée de 180 degrés par rapport à l'impulsion incidente. Les réflexions multiples entre les deux interfaces tendent asymptotiquement vers zéro (fig. 2.6 c).

Le traitement des signaux incident et réfléchi peut être effectué dans le domaine du temps ou dans le domaine de fréquences. L'analyse dans le domaine du temps, développée par Cole [4] combine l'intégration et la déconvolution des signaux. Les problèmes rencontrés lors de l'utilisation de cette analyse temporelle proviennent de la difficulté de représenter exactement la forme du signal incident, de la nécessité de se donner des hypothèses supplémentaires pour pouvoir opérer la déconvolution, et ne tient pas compte du temps de propagation fini au sein de l'échantillon diélectrique à étudier.

D'un autre côté, l'analyse fréquentielle [5] basée sur la transformation de Laplace des signaux incident et réfléchi est exacte. Elle tient compte de la forme de l'impulsion incidente, et du temps fini de propagation de l'onde. Les différentes études comparatives [1,2,3,32] entre les analyses temporelle et fréquentielle des signaux ont montré que si à

basses fréquences les résultats déduits des deux analyses concordent, à hautes fréquences l'analyse temporelle se révèle grossière et parfois inexacte.

Dans ce travail, nous nous limitons à ne considérer que l'analyse fréquentielle des signaux. A quelques exceptions, nous sommes essentiellement intéressés au comportement aux fréquences micro-ondes de la permittivité diélectrique complexe des différents matériaux étudiés.

2.2 METHODE DE LA PREMIERE REFLEXION

Dans cette configuration, seule la réflexion émanant de l'interface air-diélectrique est prise en considération. Cette configuration est réalisée en prenant un échantillon diélectrique de longueur suffisamment grande de telle façon que cette première réflexion ne soit pas altérée par les réflexions subséquentes.

On considère le signal $R(t)$ réfléchi par le diélectrique et le signal $V(t)$ réfléchi par un court circuit placé exactement à l'interface air-diélectrique. Ce signal $V(t)$ simule adéquatement le signal incident (fig. 2.7).

La relation entre ces deux signaux a été introduite précédemment (Eq. 2.1) au moyen du produit de convolution. Il

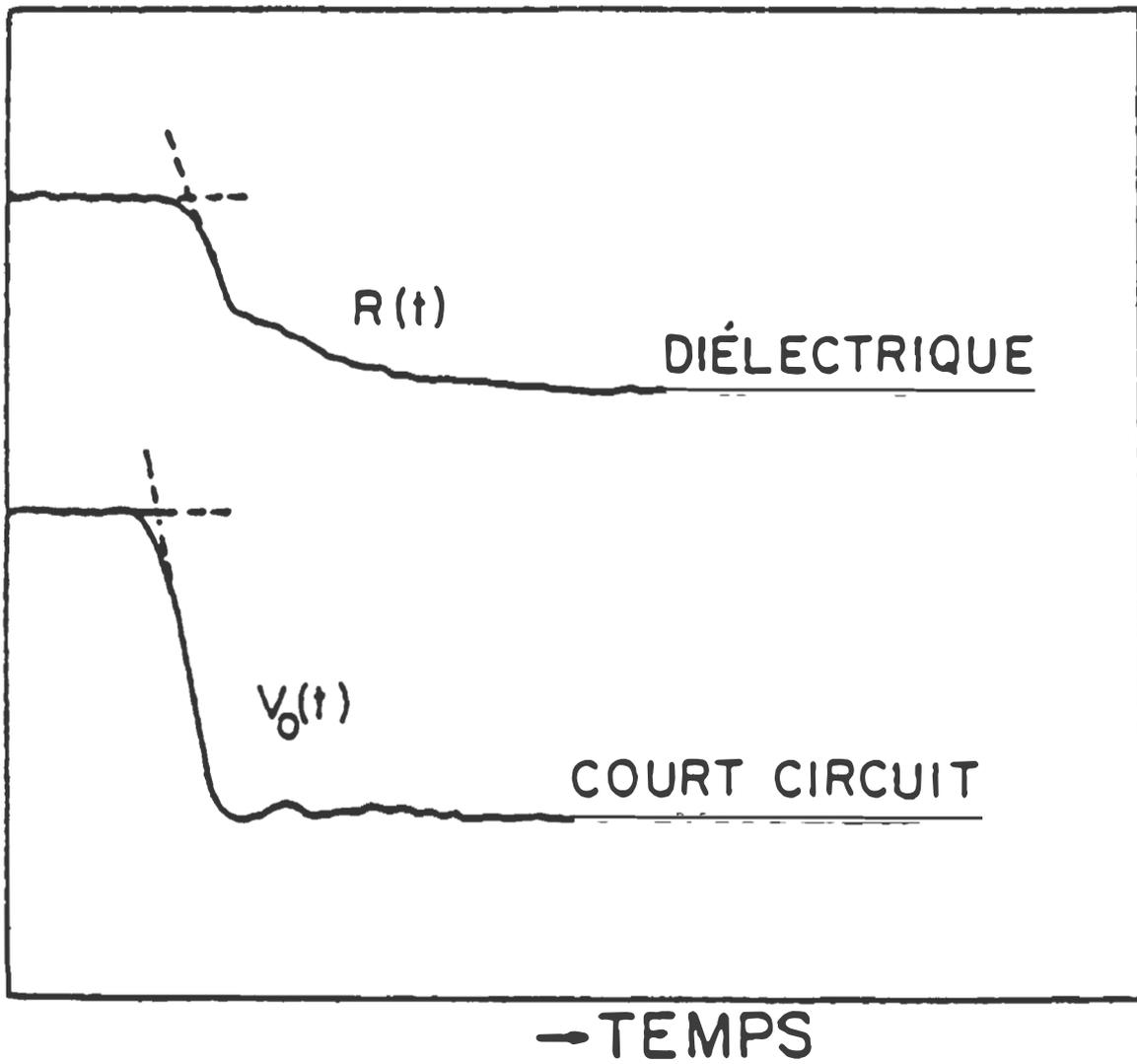


Figure 2.7 : formes de l'onde réfléchi par un diélectrique long et par un court-circuit.

est possible de déduire une expression de $H(t)$ qui reflète les propriétés diélectriques du matériau, moyennant cependant des hypothèses sur la nature de $H(t)$. La solution directe pour $H(t)$ sera donc limitée par la nature approximative de cette solution.

Cependant la transformation de Laplace de cette expression correspond au coefficient de réflexion $\rho^*(\omega)$:

$$\rho^*(\omega) = \frac{r(\omega)}{V(\omega)} \quad (2.4)$$

où $r(\omega)$ et $v(\omega)$ sont les transformées des signaux réfléchis $R(t)$ et incident $V(t)$.

D'après la théorie des lignes de transmission, $\rho^*(\omega)$ est lié à la permittivité diélectrique $\epsilon^*(\omega)$ du matériau par:

$$\rho^*(\omega) = \frac{1 - \epsilon^{*1/2}(\omega)}{1 + \epsilon^{*1/2}(\omega)} \quad (2.5)$$

L'introduction de (2.5) dans l'expression (2.4), permet de déduire une expression pour $\epsilon^*(\omega)$:

$$\epsilon^*(\omega) = \left[\frac{v(\omega) - r(\omega)}{v(\omega) + r(\omega)} \right]^2 \quad (2.6)$$

Cette solution pour $\epsilon^*(\omega)$ est exacte et est analytique. Elle est cependant sévèrement limitée en pratique.

La détermination de la permittivité statique $\epsilon_0 = \epsilon(\omega)$ est possible à partir des comportements asymptotiques des signaux $R(t)$ et $V(t)$:

$$\epsilon^*(\omega = 0) = \left[\frac{\lim_{\omega \rightarrow 0} (v(\omega) - r(\omega))}{\lim_{\omega \rightarrow 0} (v(\omega) + r(\omega))} \right]^2 \quad (2.7)$$

or d'après la définition de $V(\omega)$ et de $r(\omega)$:

$$v(\omega) = \int_0^{\infty} V(t) e^{-j\omega t} dt$$

$$r(\omega) = \int_0^{\infty} R(t) e^{-j\omega t} dt$$

et $\lim_{\omega \rightarrow 0} V(\omega) = \lim_{t \rightarrow \infty} V(t)$

Avec une relation équivalente pour $\lim_{\omega \rightarrow 0} r(\omega)$, l'expression (2.7) donnant la permittivité statique devient:

$$\epsilon(0) = \left[\frac{V(t \rightarrow \infty) - R(t \rightarrow \infty)}{V(t \rightarrow \infty) + R(t \rightarrow \infty)} \right]^2 \quad (2.8)$$

Cette expression est valable lorsque la décroissance de $R(t)$ est achevée à l'intérieur de la fenêtre d'observation. Donc pour des matériaux caractérisés par des temps de relaxation trop longs, il faudrait prévoir des cellules de mesure ayant une très grande longueur électrique. De plus, la présence d'une conductivité ohmique dans le matériau diélectrique,

résulte en des valeurs erronnées de $R(t \rightarrow \infty)$, et donc de la permittivité statique.

Pour les hautes fréquences, l'expression (2.6) donnant la permittivité diélectrique complexe est appliquée pour autant que les limitations fréquentielles dues aux caractéristiques de l'appareillage électronique (temps de montée du signal incident) et aux traitements mathématiques appliqués aux signaux temporels $R(t)$ et $V(t)$, ne soient dépassées.

Comme les signaux sont échantillonnés, leurs transformées ne sont valides qu'en deça d'une certaine fréquence limite $f_c = 1/2 \Delta t$ où Δt est le pas d'échantillonnage à condition qu'elles ne possèdent pas de composants pour des fréquences supérieures.

Ces limitations de la région hautes-fréquences sont communes à toutes les méthodes fréquentielles, avec pour ces dernières des limitations supplémentaires dues aux différentes approximations nécessaires à la résolution des équations transcendentes. D'un point de vue théorique, la méthode de la première réflexion est donc plus intéressante que les méthodes des réflexions multiples pour déterminer les propriétés diélectriques à hautes fréquences. C'est d'un point de vue pratique, que la méthode de la première

réflexion rencontre de sérieux handicaps. Nous avons précédemment mentionné le fait que la fenêtre d'observation doit inclure toute la forme décroissante du signal réfléchi $R(t)$, nécessitant ainsi l'utilisation de grandes cellules et donc d'échantillons relativement longs. Le second problème majeur est la détermination du signal incident. L'utilisation d'un court-circuit en lieu et place de l'échantillon diélectrique, pour créer une réplique du signal incident ayant une même origine de temps que le signal réfléchi $R(t)$, est imparfaite. Il est en effet très difficile de placer le court-circuit exactement à la position de l'interface air-diélectrique. De plus, les court-circuits disponibles ne simulent pas adéquatement la condition d'une tension nulle à l'interface.

2.3 METHODE DES REFLEXIONS MULTIPLES

Les configurations expérimentales utilisant la méthode des réflexions multiples, sont caractérisées par une longueur finie de l'échantillon diélectrique, de telle façon que les réflexions émanant des deux interfaces air-diélectrique contribuent à l'onde réfléchie. La nature de cette dernière dépendra de la terminaison de la ligne de transmission. Pour chaque configuration, nous présenterons le développement mathématique permettant le calcul de la permittivité diélectrique ϵ^* .

Dans toutes ces configurations, le paramètre d'intérêt est le coefficient de réflexions multiples $S_{11}(\omega)$ défini comme le rapport de $r(\omega)$ et de $V(\omega)$ qui sont les transformées des signaux réfléchi $R(t)$ et incident $V(t)$:

$$S_{11}(\omega) = \frac{r(\omega)}{V(\omega)} \quad (2.9)$$

Ce coefficient est fonction du coefficient de réflexion complexe $\rho^*(\omega)$. Dans la figure 2.8 correspondant au diagramme des réflexions multiples aux interfaces d'un échantillon diélectrique de longueur l inséré dans la ligne de transmission, on observe les différentes contributions au coefficient de réflexions multiples $S_{11}(\omega)$.

En général, en introduisant les techniques d'analyse des systèmes linéaires, il est relativement simple de dériver une expression entre le coefficient de réflexion $\rho^*(\omega)$, la permittivité diélectrique ϵ^* et le coefficient de réflexions multiples $S_{11}(\omega)$.

2.3.1 Terminaison adaptée

L'échantillon diélectrique de longueur l , est inséré dans la ligne de transmission se terminant par une charge adaptée, soit 50 ohms.

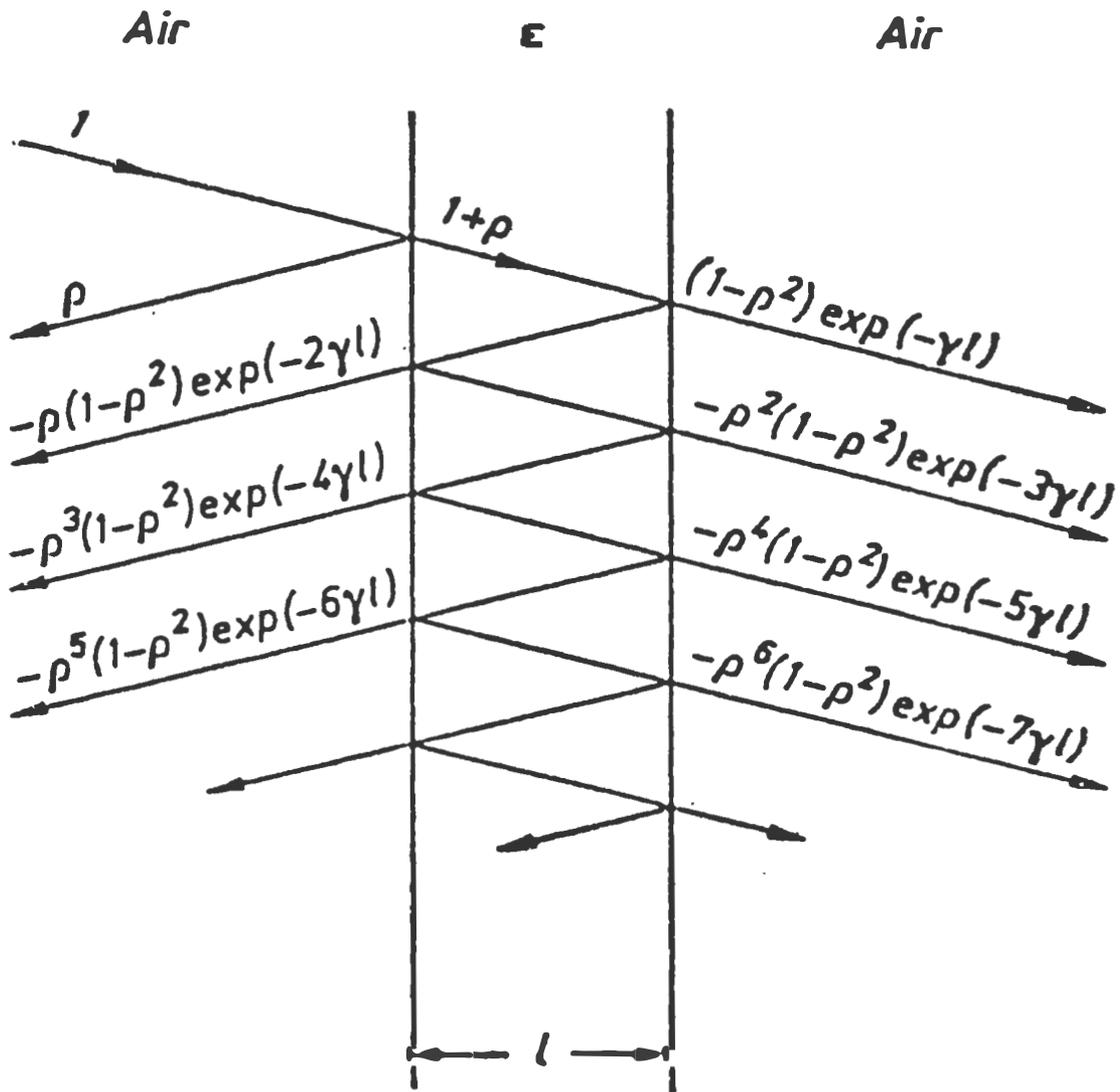


Figure 2.8 : diagramme des réflexions multiples aux interfaces d'un diélectrique.

Le coefficient de réflexions multiples $S_{11}(\omega)$ est donné par:

$$S_{11}(\omega) = \rho^*(\omega) \frac{1 - \exp[-2j\omega l \epsilon^{*1/2}/c]}{1 - \rho^{*2} \exp[-2j\omega l \epsilon^{*1/2}/c]} \quad (2.10)$$

avec

$$\rho^*(\omega) = \frac{1 - \epsilon^*(\omega)^{1/2}}{1 + \epsilon^*(\omega)^{1/2}} \quad (2.11)$$

Ce couple d'équations n'admet cependant pas de solution analytique pour $\epsilon^*(\omega)$. On doit recourir à des méthodes numériques ou graphiques pour sa résolution [2,32].

Cependant, en utilisant le concept d'impédance d'entrée, Cole [4,39] a dérivé une expression pour $\epsilon^*(\omega)$ qui dans certaines limites permet une évaluation numérique exacte de la permittivité.

Soit Z_0 et Z les impédances de la ligne à air et de la section de ligne contenant le diélectrique, et soit Z_T , l'impédance de la charge qui dans ce cas est de 50 ohms. Les constantes de propagation dans l'air et dans le diélectrique sont γ_0 et γ (fig. 2.9). L'impédance d'entrée Z_e est donnée par:

$$Z_e = \frac{[v(\omega) - r(\omega)]}{G_c [v(\omega) + r(\omega)]} \quad (2.12)$$

où $v(\omega)$ et $r(\omega)$ ont été définis précédemment et G_c est la

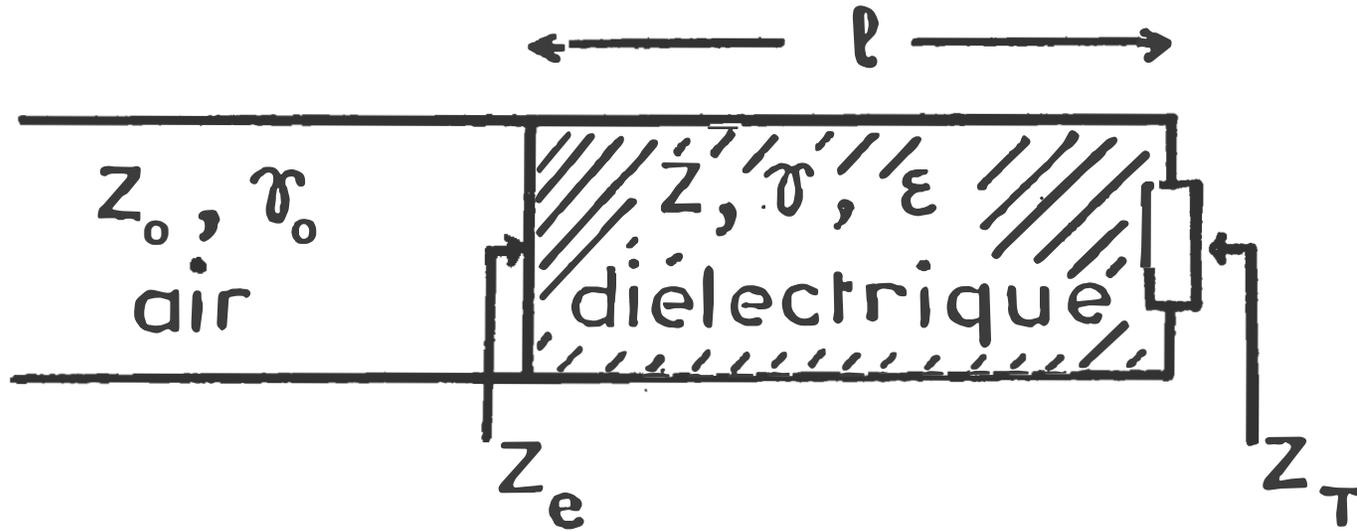


Figure 2.9 : caractéristiques de la ligne de transmission contenant un échantillon diélectrique.

conductance caractéristique de la ligne.

Cette impédance d'entrée Z_e est aussi exprimée en fonction des paramètres de la ligne.

$$Z_e = Z \frac{Z_T + Z \tanh \gamma l}{Z + Z_T \tanh \gamma l} \quad (2.13)$$

Dans le cas où la ligne est court-circuitée, alors $Z_T = 0$ et l'expression précédente définit l'impédance d'entrée $(Z_e)_{cc}$:

$$(Z_e)_{cc} = Z \tanh \gamma l \quad (2.14)$$

Dans le cas où la ligne est terminée par un circuit ouvert, on a $Z_T = \infty$, et l'impédance d'entrée devient:

$$(Z_e)_{c.o} = \frac{Z}{\tanh \gamma l} \quad (2.15)$$

Avec ces deux dernières relations, l'expression 2.13 de l'impédance d'entrée devient:

$$Z_e = \frac{Z_T + (Z_e)_{c.c}}{1 + \frac{Z_T}{(Z_e)_{c.o}}} \quad (2.16)$$

La comparaison des expressions (2.13) et (2.16) permet de déduire une expression de la permittivité diélectrique:

$$\epsilon^* - 1 = \frac{2c}{1} \cdot \frac{\frac{r(\omega)}{j\omega v(\omega)}}{1 - j\omega \frac{r(\omega)}{j\omega v(\omega)}} (x \cotg x + j\omega l/c) \quad (2.17)$$

$$\text{avec } x = \omega l \epsilon^{*1/2} / c$$

Dans cette expression, le terme $x \cotg x$ est expansionné en série de puissances:

$$x \cotg x = 1 - \left(\frac{\omega l}{c}\right)^2 \frac{\epsilon^*}{3} - \left(\frac{\omega l}{c}\right)^4 \frac{\epsilon^{*2}}{45} \quad (2.18)$$

cette expansion est valable pour $|x| < \pi$; et pour $|x| < 1$, cette série converge rapidement.

L'utilisation des 2 premiers termes de l'expansion 2.18 dans l'expression (2.17) permet d'obtenir de très bonnes valeurs pour la permittivité et ceci tant que $|x| < 1$. La fréquence limite maximum f_M de validité de l'expansion (2.18) est inférieure à la fréquence f_L définie par la condition $|x| < 1$; c'est-à-dire:

$$f_M < f_L < \frac{c}{2\pi l \sqrt{\epsilon'}}$$

Pour des fréquences proches de cette limite, la permittivité ϵ^* donnée par (2.17) avec l'expansion (2.18) devient très sensible aux petites erreurs commises dans l'évaluation des

signaux $R(t)$ et $V(t)$ et de leurs transformées.

2.3.2 Terminaison en court-circuit

Dans cette configuration, un disque métallique est placé au second interface air-diélectrique. Dans ce cas, le coefficient de réflexions multiples est donné par:

$$S_{11}(\omega) = \frac{\rho^*(\omega) - \exp[-2j\omega l \epsilon^{*1/2}/c]}{1 - \rho^*(\omega) \exp[-2j\omega l \epsilon^{*1/2}/c]} \quad (2.19)$$

Comme dans le cas précédent, Cole [5,39] a donné de cette équation une autre formulation basée sur la notion d'impédance d'entrée:

$$1 = \frac{c}{j\omega} \frac{[S(\omega)/2j\omega v(\omega)]}{1 - j\omega[S(\omega)/2j\omega v(\omega)]} x \cotg x \quad (2.20)$$

où $x = \omega l \epsilon^{*1/2}/c$ et $S(\omega) = v(\omega) - r(\omega)$

Ce résultat semble relativement simple car ϵ^* n'apparaît que dans l'argument de la fonction $x \cotg x$. Cependant, des conditions contradictoires imposées au paramètre x limitent grandement la portée d'une telle expression tant du côté des hautes que des basses fréquences. En effet, à basses fréquences, la fonction $x \cotg x$ est voisine de l'unité et l'équation 2.20 devient indépendante de la permittivité ϵ^* . D'un autre côté, à hautes fréquences, le paramètre x s'approche de $\pi/2$ qui correspond à une région de grande variation pour la fonction $x \cotg x$.

2.3.3 Terminaison en circuit ouvert

Dans cette configuration, un échantillon diélectrique de longueur l termine la ligne de transmission, simulant ainsi une impédance infinie. A cause de la simplicité de la procédure expérimentale et de la possibilité d'étendre le domaine des hautes fréquences en considérant des cellules de mesure ayant des longueurs électriques aussi petites que .15 mm, nous adoptons cette configuration pour les mesures diélectriques. Plusieurs cellules dont le conducteur central a une longueur mécanique nulle ou non telles qu'indiquées à la figure 2.9, ont été utilisées. Les cellules dont les deux conducteurs sont coupés au niveau de l'interface diélectrique, sont constituées de sections de lignes coaxiales dont l'isolant est solide (en général du Teflon). Pour les études diélectriques, ces sections de ligne sont plongées dans le milieu à étudier. Ce sont les champs de fringence résultant des effets de bouts qui polarisent le matériau, et donc qui serviront de sonde pour déterminer les propriétés diélectriques.

L'évaluation de la permittivité diélectrique ϵ^* du matériau se fait également comme dans les cas précédents au moyen de l'impédance d'entrée Z_e [39]. Cette dernière est exprimée en fonction des signaux incident et réfléchi transformés, et est donnée par:

$$Z_e = \frac{v(\omega) + r(\omega)}{G_c[v(\omega) - r(\omega)]} \quad (2.21)$$

où $v(\omega)$ et $r(\omega)$ sont les transformées des signaux incident $V(t)$ et réfléchi $R(t)$ (fig. 2.10), et G_c est la conductance caractéristique de la ligne sans échantillon et est donnée par:

$$G_c = C_c^{1/2} / L_c^{1/2}$$

C_c et L_c étant respectivement la capacitance géométrique et l'inductance par unité de longueur de la ligne. D'un autre côté, en utilisant la théorie des lignes de transmission, on obtient pour Z_e une expression de la forme:

$$Z_e = \frac{Z_T + Z_{c,c}}{1 + Z_T/Z_{c,o}} \quad (2.22)$$

où Z_T est l'impédance de la terminaison, Z_{cc} est l'impédance d'entrée du court-circuit et Z_{co} celle du circuit ouvert.

Pour un échantillon diélectrique de longueur l correspondant dans ce cas-ci à la longueur électrique de la cellule, caractérisé par une perméabilité magnétique $\mu = 1$, c'est-à-dire non magnétique; les impédances d'entrée Z_{cc} et

Z_{co} sont données par:

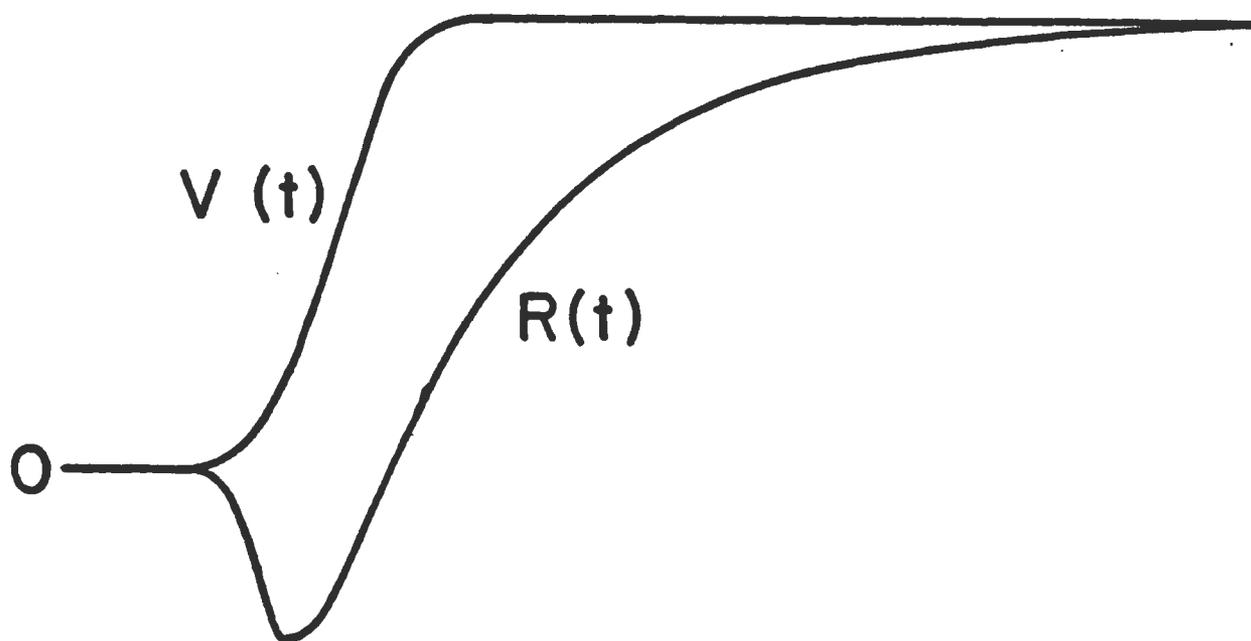


Figure 2.10 : forme des signaux incident et réfléchi par un échantillon et correspondant à une terminaison en circuit ouvert.

$$Z_{CC} = j\omega L_C \left[1 + \frac{\tan x}{x} \right] \quad (2.23)$$

$$Z_{CO} = x / [j\omega C_C \left(1 + \frac{\tan x}{x} \right)]$$

avec $x = \omega l \epsilon^{*1/2} / c$ et $c = 1 / \sqrt{L_C C_C}$ est la vitesse de la lumière.

Lorsque la terminaison est un circuit ouvert, alors l'impédance de la terminaison Z_T est infinie, et l'expression (2.21) combinée avec (2.22) et (2.23) permet d'écrire:

$$\epsilon^* = \frac{c}{j\omega l} \cdot \frac{v(\omega) - r(\omega)}{v(\omega) + r(\omega)} x \cotg x \quad (2.24)$$

avec x défini comme précédemment.

Cette relation pour ϵ^* est similaire à celle correspondante à la configuration de la terminaison adaptée, et comporte également un terme de propagation $x \cotg x$ dont on utilisera l'expansion en série de puissances de ϵ^* donnée en (2.18) et qui est valide pour $|x| < 1$. L'expression utilisée pour la détermination de la permittivité

diélectrique ϵ^* sera donc:

$$\epsilon^* = \frac{c}{j\omega l} \cdot \frac{v(\omega) - r(\omega)}{v(\omega) + r(\omega)} \left(1 - \left(\frac{\omega l}{c} \right)^2 \frac{\epsilon^*}{3} - \left(\frac{\omega l}{c} \right)^4 \frac{\epsilon^{*2}}{45} \dots \right)$$

(2.25)

Dans cette expression, ϵ^* apparait dans les deux membres. Pour déduire ϵ^* , nous employons une technique itérative utilisant à chaque étape la valeur de ϵ^* trouvée à l'étape précédente.

L'avantage d'une telle configuration réside dans le fait que la réponse $R(t)$ est quatre fois plus grande à basses fréquences que dans la configuration utilisant une terminaison adaptée. De plus, la limite hautes fréquences théoriquement du même ordre de grandeur que celle correspondante à la terminaison adaptée, peut être plus facilement extentionnée. En effet, en utilisant des sections de lignes coaxiales dont le diamètre du conducteur central est de plus en plus petit, on obtient des cellules dont la longueur est quasi-infinitésimale.

La longueur électrique de la cellule de mesure est obtenue par calibration avec des milieux diélectriques dont la permittivité ϵ^* est connue.

2.3.4 Méthode de différence

Pour mesurer les très faibles permittivités, les méthodes précédentes sont difficiles à mettre en oeuvre. Cole et col. [6] ont élaboré une nouvelle approche qui permet de mesurer des absorptions diélectriques très faibles. Cette approche a été utilisée pour l'étude des propriétés diélectriques des émulsions d'eau dans de l'huile [42,43] lorsque la fraction volumique de la phase dispersée est aussi petite que 1.5%.

La configuration correspond à celle d'une terminaison en circuit ouvert qui, comme mentionné précédemment, permet d'étendre le domaine fréquentiel d'application du côté des hautes fréquences, ainsi que d'amplifier la réponse diélectrique par un facteur 4 par rapport à la configuration avec une terminaison adaptée.

Le principe de la méthode consiste à mesurer les petites différences entre les réponses d'un système inconnu et d'un système de référence; le système inconnu pouvant être une solution diluée alors que la référence est constituée du solvant pur. De cette façon, la précision est augmentée lorsque les systèmes inconnu et de référence sont similaires. En effet, des réflexions parasites, des désajustements d'impédance dus aux connections entre les lignes apparaissant sur chaque signal réfléchi par le système inconnu et par la référence, sont réduites sinon annihilés lorsque l'on

considère la différence entre ces deux signaux.

Pour les systèmes inconnu et de référence, les permittivités diélectriques notées respectivement ϵ_X^* et ϵ_S^* sont données par la relation (2.25) qui relie la permittivité aux signaux incident et réfléchi par un échantillon placé à l'extrémité d'une ligne coaxiale de transmission:

$$\epsilon_X^* = \frac{c}{j\omega l} \cdot \frac{v(\omega) - r_X(\omega)}{v(\omega) + r_X(\omega)} f_X \quad (2.27)$$

et

$$\epsilon_S^* = \frac{c}{j\omega l} \cdot \frac{v(\omega) - r_S(\omega)}{v(\omega) + r_S(\omega)} f_S \quad (2.28)$$

où $r_X(\omega)$ et $r_S(\omega)$ sont respectivement les transformées des signaux réfléchis par les échantillons diélectriques inconnu $R_X(t)$ et de référence $R_S(t)$ et $v(\omega)$ est la transformée du signal incident $V(t)$.

Les paramètres f_X et f_S correspondent aux valeurs de la fonction $x \cotg x$ avec x défini comme précédemment ($x = \omega l \epsilon^{*1/2}/c$) pour les échantillons inconnu et de référence.

En posant $K_S = \frac{v(\omega) + r(\omega)}{v(\omega) - r(\omega)}$ et d'après (2.28):

$$K_S = \frac{c f_S}{j\omega l c \epsilon_S^*}$$

La longueur électrique l est dénotée γl_c où l_c est la longueur mécanique du conducteur cylindrique central et γ le facteur de forme.

On obtient pour le rapport des 2 expressions (2.27) et (2.28) après quelques réarrangements:

$$\frac{\epsilon_X^*}{\epsilon_S^*} = \frac{(v(\omega) - r_S(\omega)) + (r_S(\omega) - r_X(\omega))}{(v(\omega) - r_S(\omega)) - 1/k_S(r_S(\omega) - r_X(\omega))} \cdot \frac{f_X}{f_S} \quad (2.29)$$

En remplaçant k_S par son expression et en considérant seulement les deux premiers termes dans l'expansion (2.18) de f_X et f_S , on obtient:

$$= \epsilon_S^* \frac{(v(\omega) - r_S(\omega)) + (r_S(\omega) - r_X(\omega))}{(v(\omega) - r_S(\omega)) - [j\omega\gamma l_c \epsilon_S / c f_S] (r_S(\omega) - r_X(\omega))} \times$$

$$\times (1 - 1/3 (\omega\gamma l_c / c)^2 (\epsilon_X^* - \epsilon_S^*)) \quad (2.30)$$

on obtient pour $\epsilon_X^* - \epsilon_S^*$:

$$\epsilon_X^* - \epsilon_S^* = \epsilon_S \left[\frac{r_S(\omega) - r_X(\omega)}{v(\omega) - r_S(\omega)} \right] \left[\frac{1 + j\omega(\gamma_1 \epsilon_S / cf_S) - 1/3(\omega l / c)^2 (\epsilon_S - \epsilon_X) R}{1 - j\omega(\gamma_1 \epsilon_S / cf_S) \frac{r_S(\omega) - r_X(\omega)}{v(\omega) - r_S(\omega)}} \right] \quad (2.31)$$

$$\text{ou } R = (v_0 - r_S) / (r_S - r_X) + 1$$

Le terme $\epsilon_X^* - \epsilon_S^*$ est mis en facteur, et on deduit:

$$\epsilon_X^* - \epsilon_S^* = \epsilon_S \left[\frac{r_S(\omega) - r_X(\omega)}{v(\omega) - r_S(\omega)} \right] \left[\frac{1 + j\omega(\gamma_1 \epsilon_S / cf_S) - 1/3(\omega l / c)^2 \epsilon_S}{1 - S \frac{r_S(\omega) - r_X(\omega)}{v(\omega) - r_S(\omega)}} \right] \quad (2.32)$$

$$\text{ou } S = j\omega(\gamma_1 \epsilon_S / cf_S) - \epsilon_S / 3(\omega l / c)^2$$

Dans cette expression, tous les termes à l'exception de $r_S(\omega) - r_X(\omega)$, ne dépendent que de l'échantillon diélectrique de référence, et il n'est donc pas nécessaire de les évaluer avec une grande précision.

Le terme $(r_S(\omega) - r_X(\omega))$ est la transformée de la différence des signaux réfléchis par l'échantillon de référence $R_S(t)$ et par l'échantillon inconnu $R_X(t)$.

Pour un échantillon diélectrique de référence qui est

non polaire et qui est caractérisé par une permittivité relativement faible, le signal réfléchi $R_S(t)$ peut être considéré comme une réplique du signal incident $V(t)$ retardé d'un temps Δt équivalent au double du temps mis par l'onde pour traverser la partie effective de l'échantillon:

$$R_S(t) = V(t - 2l\epsilon_S/c)$$

Comme le problème réside dans la détermination du signal incident, et comme la réponse $R_S(t)$ de la référence peut être facilement mesurée, l'expression précédente permet d'écrire:

$$V(t) = R_S[t + 2l\epsilon_S/c]$$

et dans le domaine de fréquences:

$$v(\omega) = r_S(\omega) \exp(j\omega 2l\epsilon_S/c) \quad (2.33)$$

Le remplacement de cette relation dans (2.32) permet de déduire une expression utilitaire de ϵ_X^* - ϵ_S lorsque l'échantillon de référence est non polaire:

$$\epsilon_x^* - \epsilon_S = \epsilon_S \frac{r_S(\omega) - r_X(\omega)}{r_S(\omega) \left[\exp\left(j\omega \frac{2\gamma_1 \epsilon_S}{c}\right) - 1 \right]} \quad x \quad (2.34)$$

$$x \frac{1 + j\omega \left(\frac{\gamma_1 \epsilon_S}{c}\right) - \frac{1}{3} \left(\frac{\omega l_c}{c}\right)^2 \epsilon_S}{1 - \left(j\omega \left(\frac{\gamma_1 \epsilon_S}{c f_S}\right) - \frac{\epsilon_S (\omega l_c)^2}{3 c^2}\right)} \frac{r_S(\omega) - r_X(\omega)}{r_S(\omega) \left[\exp(j\omega 2\gamma_1 \epsilon_S / c) - 1 \right]}$$

D'après cette expression, il suffit de considérer les signaux réfléchis par un échantillon diélectrique de référence dont on connaît la permittivité ϵ_S et par l'échantillon inconnu. L'utilisation d'une référence constituée d'un corps non-polaire, simplifie la procédure expérimentale en limitant l'analyse à 2 signaux au lieu des 3 signaux nécessaires pour l'évaluation de ϵ_x^* par l'expression (2.32).

CHAPITRE III

DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET PROCEDURES

Dans ce chapitre, nous présentons le dispositif expérimental utilisé, et la procédure que nous avons adoptée pour l'exploitation des résultats.

La méthode utilisée dans les différentes études que nous avons effectuées est celle des réflexions multiples par un échantillon diélectrique placé à l'extrémité de la ligne de transmission, c'est-à-dire que la terminaison est un circuit-ouvert. Nous nous limiterons donc à décrire la procédure expérimentale requise par cette configuration tant dans l'exploitation des données que dans la présentation des différentes solutions envisagées comme réponse aux problèmes rencontrés.

3.1 EQUIPEMENT EXPERIMENTAL

Le montage expérimental que nous avons utilisé est schématisé sur la figure 3.1. Le système de base consiste en un générateur d'impulsions associé à un système d'échantillonnage. Un système de contrôle et un mini-ordinateur complètent le dispositif.

La source d'excitation est une diode tunnel ayant un temps de montée très rapide, permettant ainsi de couvrir une

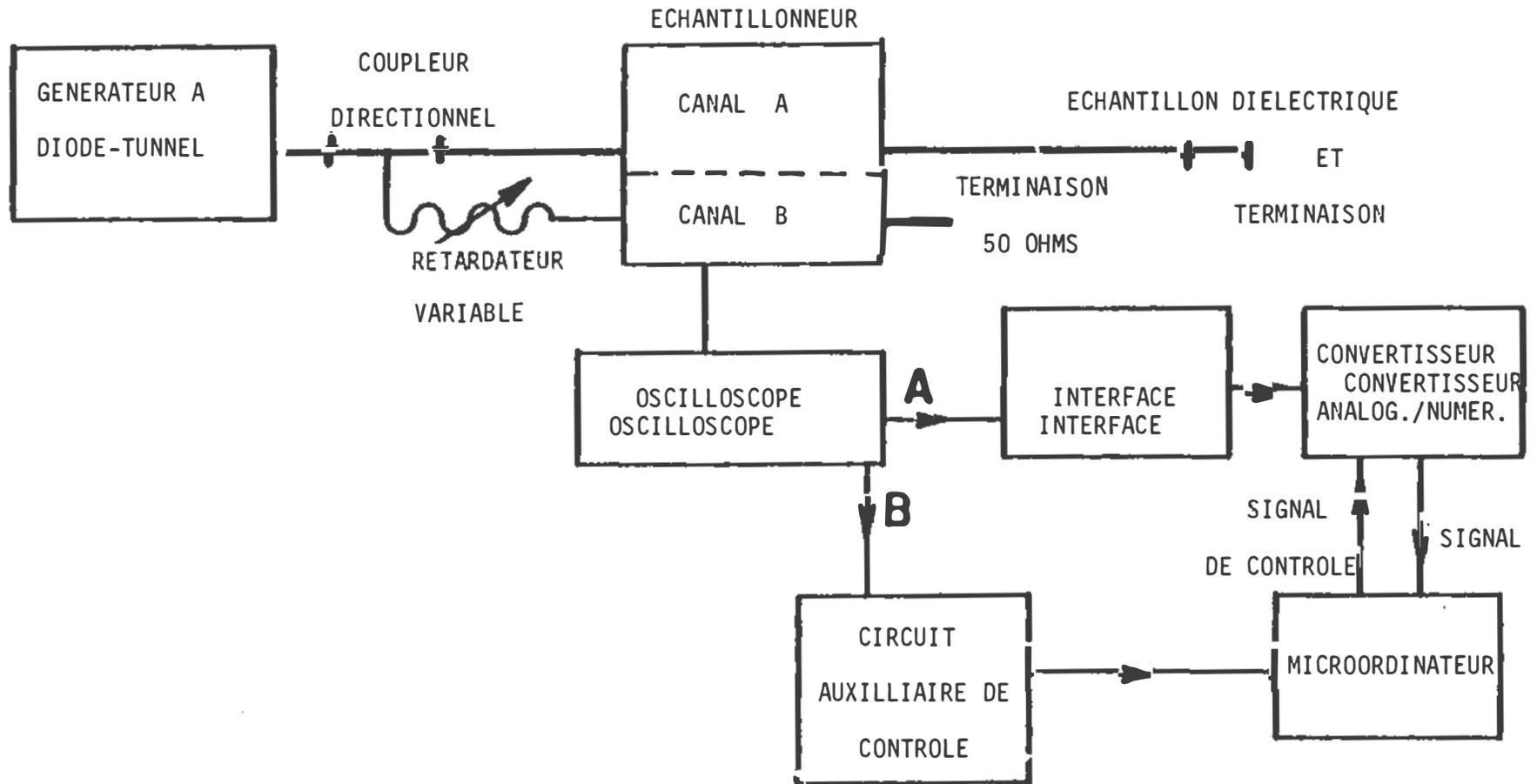


Figure 3.1 : schéma du système SDT de mesure.

bande de fréquences allant de quelques kilohertz au domaine micro-ondes. Le dispositif d'échantillonnage possède la même bande passante. Le mini-ordinateur permet l'acquisition et la conversion analogique/numérique des données et la moyennisation des mesures afin d'améliorer le signal mesuré par rapport au bruit du système.

3.2 DESCRIPTION DES ELEMENTS DU MONTAGE EXPERIMENTAL

3.2.1 Générateur d'impulsions à diode tunnel

La figure 3.2 donne une représentation schématique du générateur d'impulsions à diode tunnel utilisé dans nos mesures. Il est constitué d'une monture à diode-tunnel HP-1106B et d'un bloc de polarisation HP-1105A. Ce dernier composé d'une source de tension stabilisée, d'un circuit différentiateur et d'un circuit de contrôle de sensibilité, joue le rôle d'excitateur de la diode tunnel.

La caractéristique courant-tension (fig. 3.3) de la diode révèle une région de pente négative qui peut être avantageusement utilisée comme amplificateur ou commutateur ultra-rapide. La diode tunnel est polarisée légèrement au-dessous du seuil (V_p , I_p) au moyen d'un courant constant I_c . Si un faible courant de déclenchement I_d est appliqué en plus à la diode de telle façon que $I_c + I_d > I_p$; la diode commute rapidement à son seul état stable possible (V_f , I_f). Le temps de transition de V_p à V_f est compris entre 1 ns et

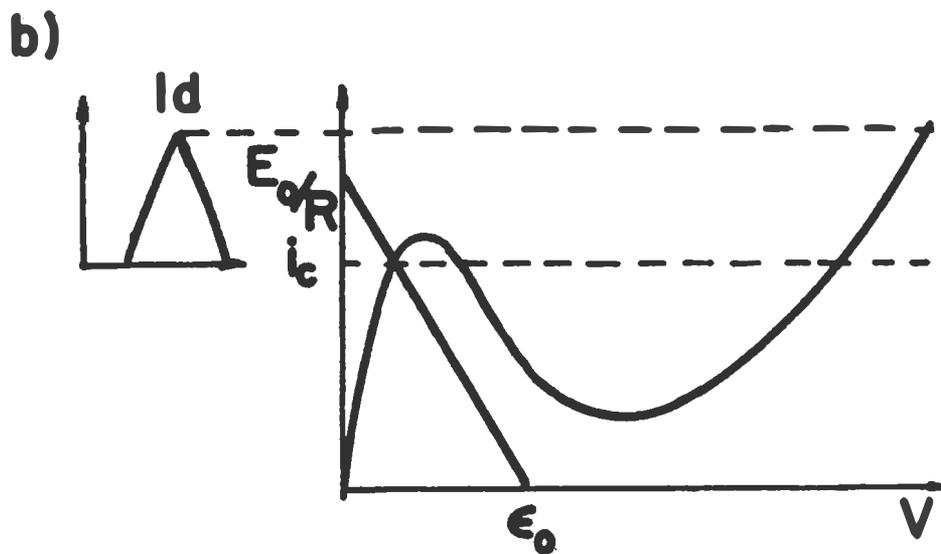
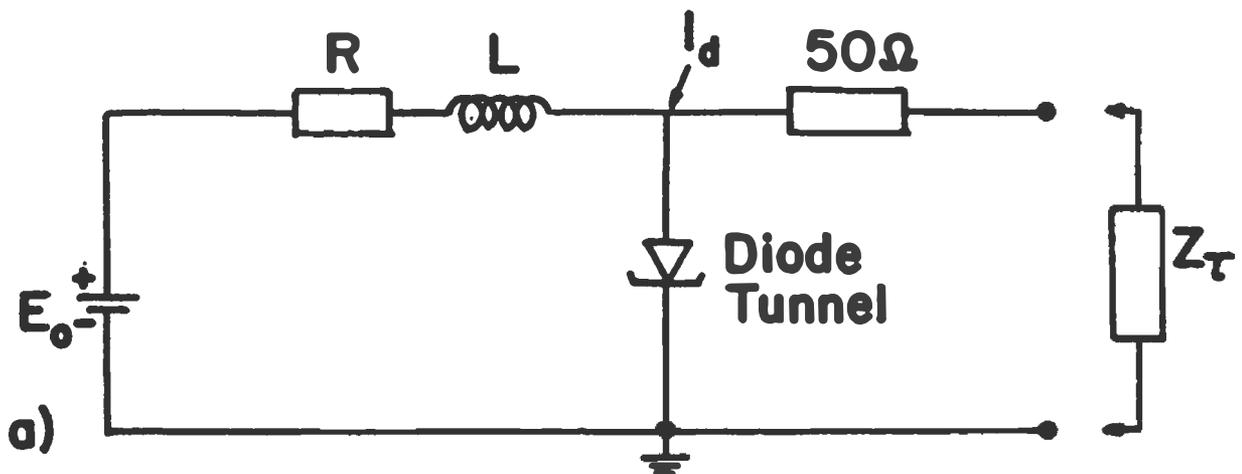


Figure 3.2 : a - schema du générateur d'impulsions à diode-tunnel.

b - caractéristique courant-tension à la sortie du générateur.

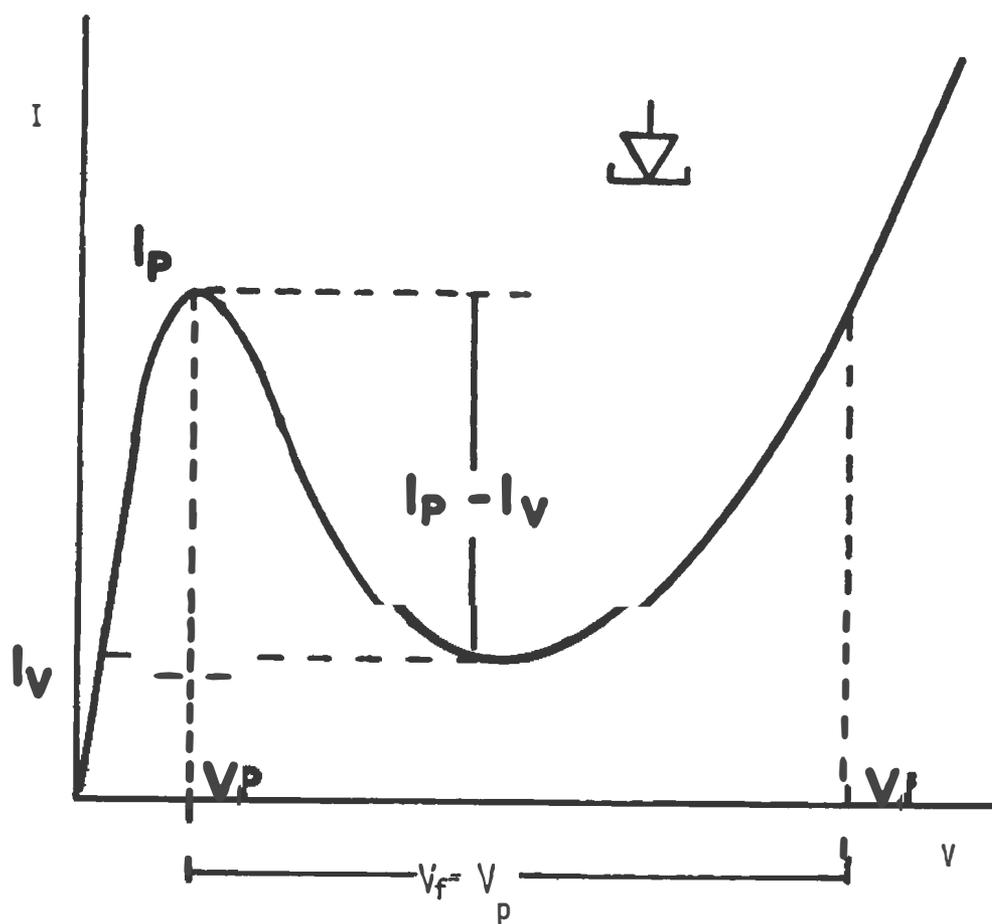


Figure 3.3 : courbe caractéristique $I = f(V)$ de la diode-tunnel.

20 ps pour les diodes les plus rapides. La forme d'onde obtenue est donnée sur la figure 3.4. C'est une impulsion d'environ 250 mV d'amplitude, de 20 ps de temps de montée et ayant un taux de répétition de 100 KHz.

L'interconnexion entre le bloc de polarisation et la monture de la diode tunnel se fait au moyen d'un câble coaxial HP-10132A ayant une impédance de 50 ohms.

Les spécifications du signal échelon produit, fournies par le constructeur, sont résumées ci-dessous ainsi que sur la figure 3.5.

Caractéristiques de l'impulsion produite

Temps de montée : τ défini entre les seuils correspondant à 10% et à 90% du signal produit, il est approximativement de 20 ps.

Dépassement : moins de 7.5%

Durée : supérieure à 3 ms

Amplitude : environ 250 mV pour une charge de 50 ohms.

Chute d'amplitude : moins de 3% dans les premiers 100 ns.

Taux de répétition : s'étend de 0 à 100 KHz pour un déclenchement externe. Pour un déclenchement interne, le taux est de 100 KHz.

Du fait de la configuration du générateur d'impulsions à diode tunnel utilisé, la tension de déclenchement s'ajoute à l'impulsion produite par la diode vue l'impossibilité d'isoler le signal de déclenchement du signal de sortie. La

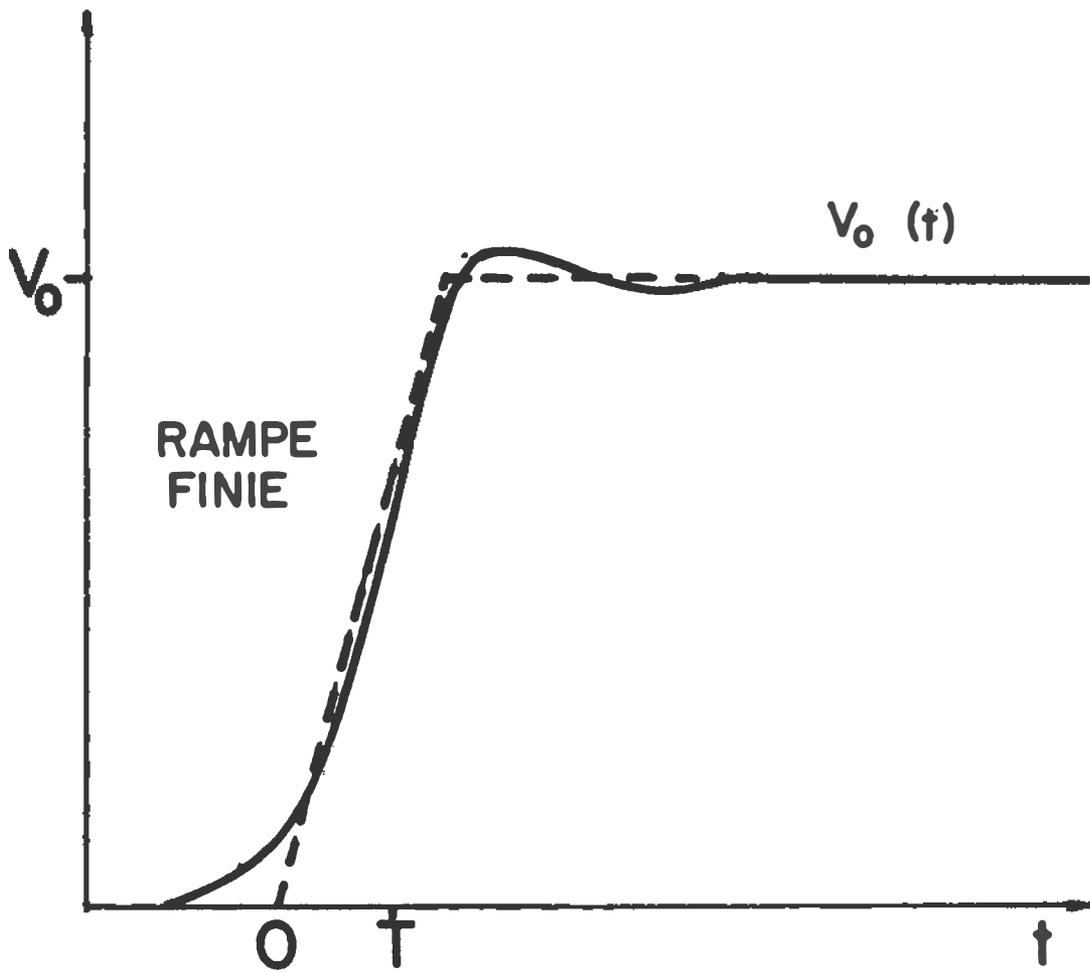


Figure 3.4 : forme d'onde fournie par la diode-tunnel.

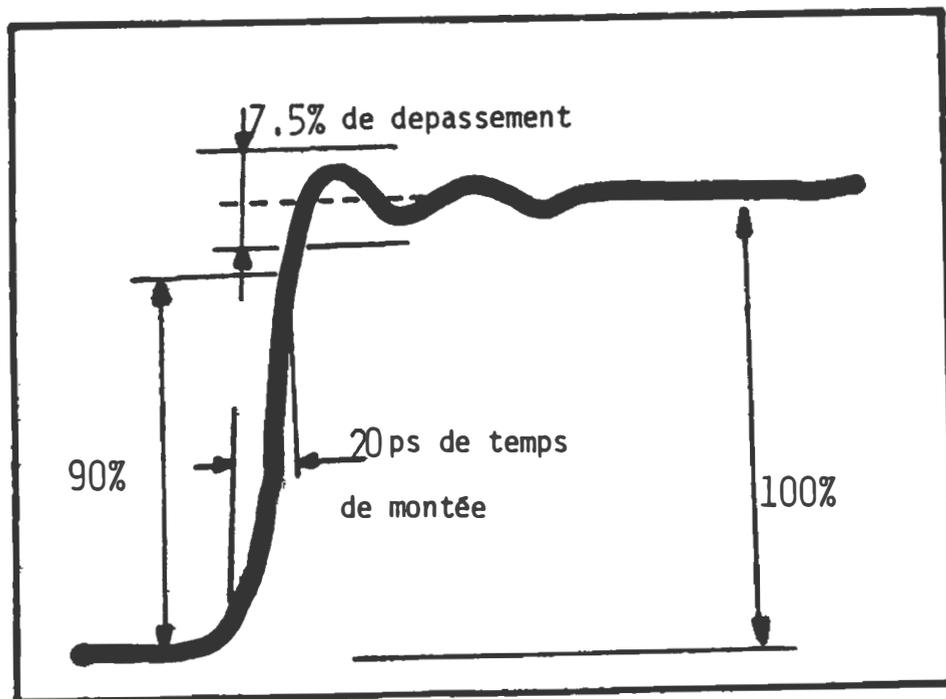
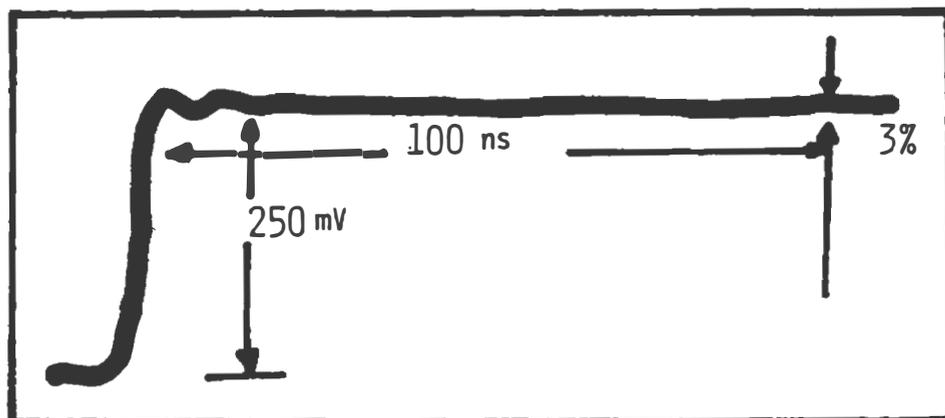


Figure 3.5 : caractéristiques de l'impulsion produite

a - à long terme.

b - à court terme.

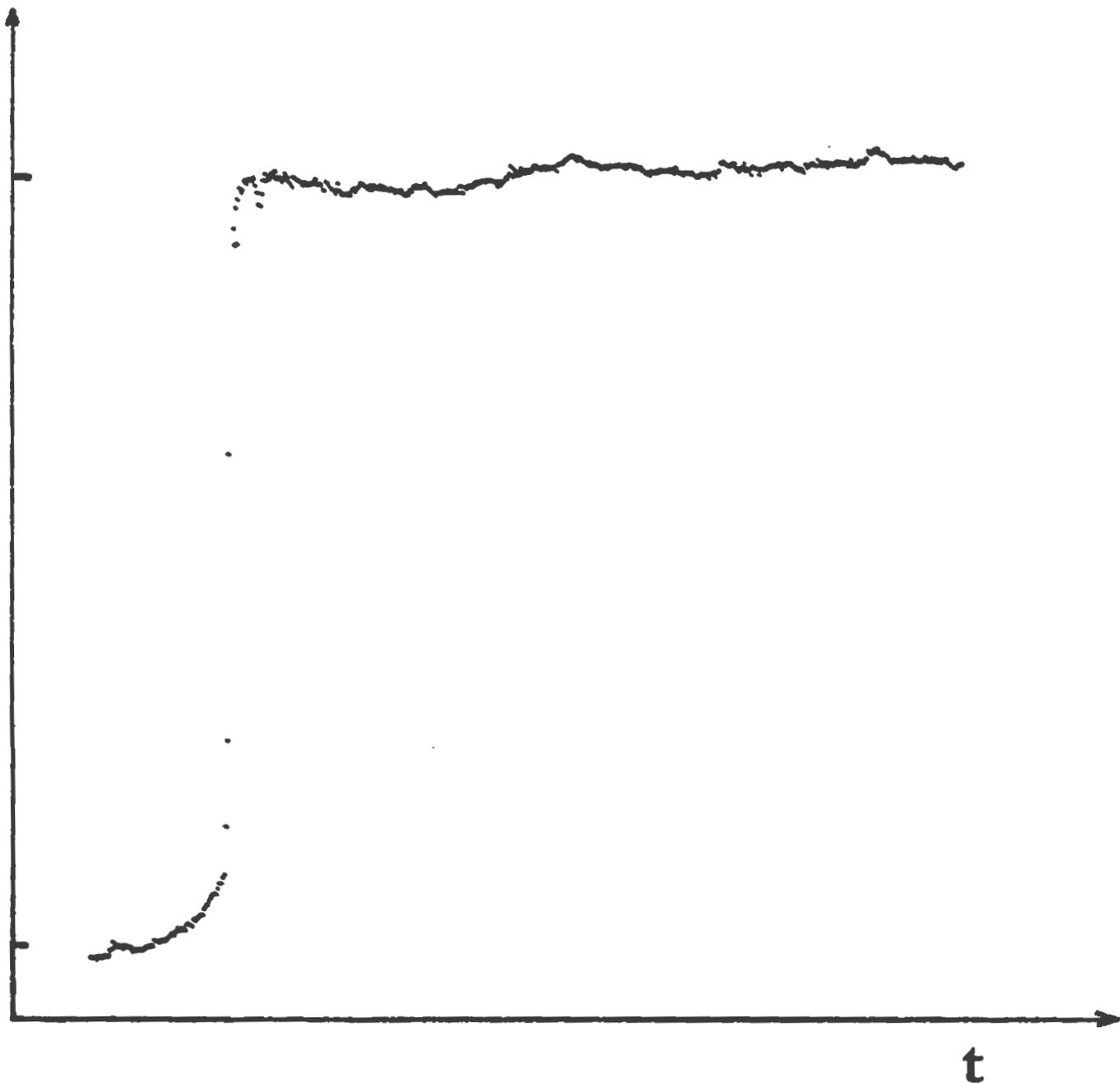


Figure 3.6a , signal incident portant le signal de déclenchement de la diode.

figure 3.6a représente un signal typique qui montre la superposition de l'impulsion et du signal de déclenchement.

Comme de nombreuses instabilités et fluctuations dues au bruit électronique, à la dérive à long terme et aux sauts brusques, accompagnent en général le signal de déclenchement, des distortions sont observées sur l'impulsion résultante. A moins d'être corrigées ou compensées, ces distortions et instabilités dans les impulsions produites ont des effets néfastes sur les mesures. Pour y remédier, nous avons utilisé deux différentes techniques qui nous ont permis d'atténuer de façon substantielle la contribution du signal de déclenchement à l'impulsion échelon produite. La première consiste à mettre une inductance en parallèle avec le circuit de polarisation du générateur, permettant ainsi "d'absorber" les distortions basses fréquences du signal de déclenchement. Dans la figure 3.7 est indiquée l'emplacement où est insérée l'inductance avec une résistance variable en parallèle dans le circuit du générateur d'impulsions. L'ajustement de la résistance et de l'inductance dépend du niveau de polarisation contrôlé lui-même par un potentiomètre. Dans la seconde technique, due à Andrews [44], le pic de déclenchement de la diode est produit par une autre diode tunnel reliée à la ligne de transmission par un coupleur directionnel au niveau de la première diode. Cependant avec cette dernière technique, le signal produit montre un temps

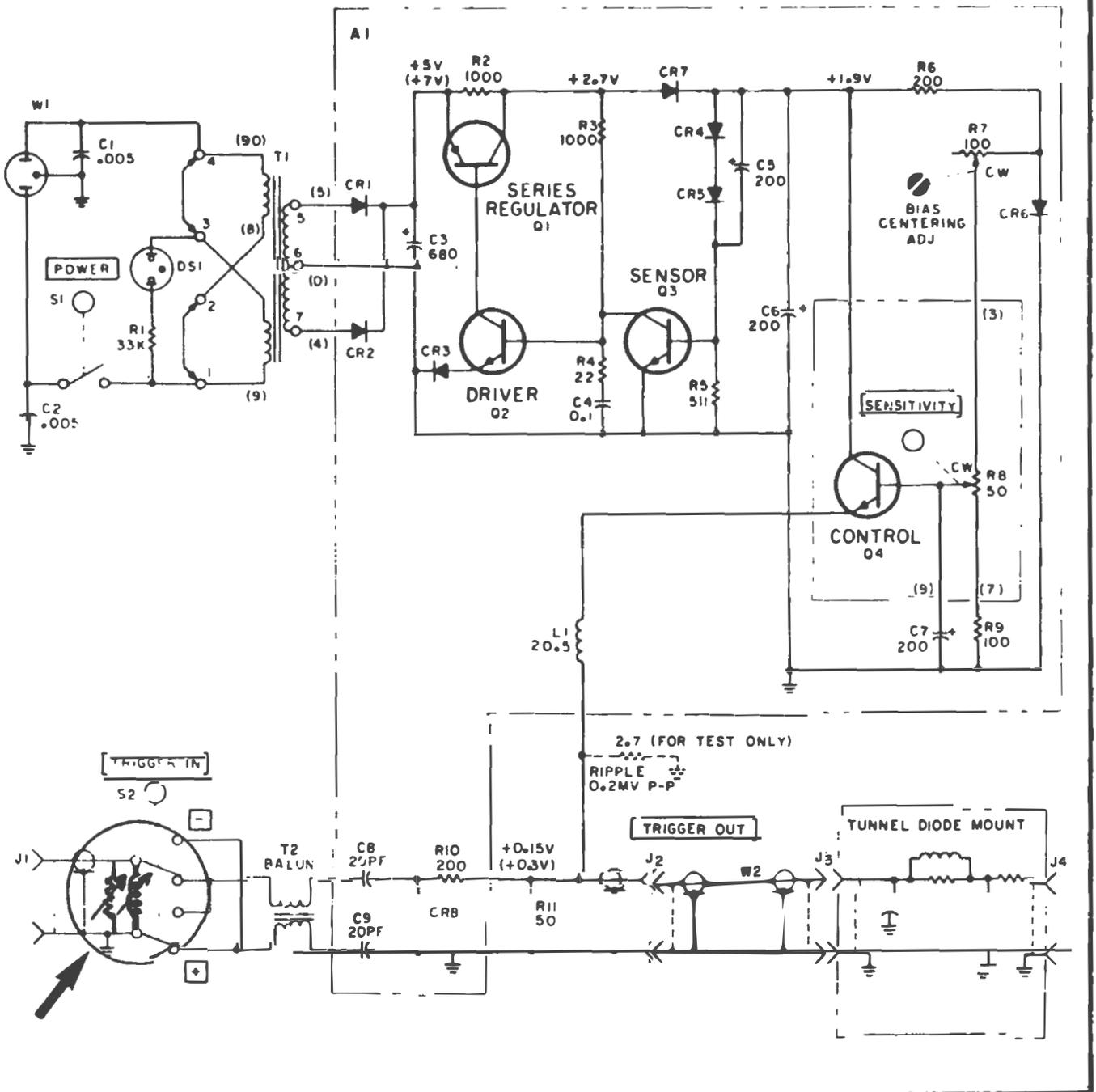


Figure 3.7 : emplacement où est insérée l'inductance avec la résistance variable en parallèle, dans le circuit du générateur de la diode-tunnel.

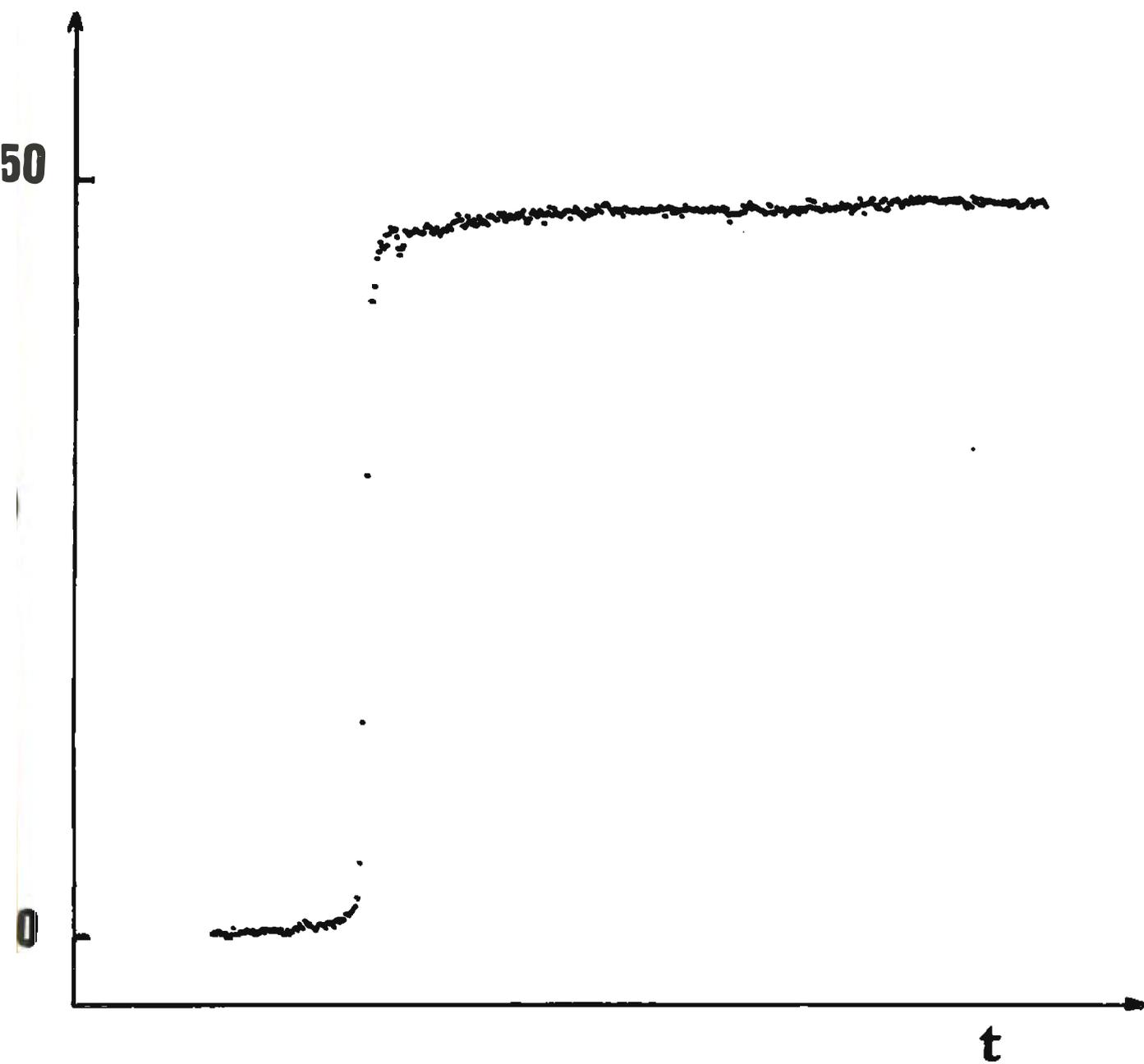


Figure 3.6b: signal incident avec des distortions réduites .

de montée plus élevé et surtout la région "plateau" du signal est caractérisée par une forme exponentielle. Cette dernière est due aux différents courants de fuite résultant de l'adjonction d'un coupleur directionnel supplémentaire et surtout au fait que le coupleur ne soit pas parfait c'est-à-dire de directivité infinie. La figure 3.6b montre les signaux obtenus avec chacune des techniques utilisées. La comparaison avec le signal montré en 3.6a indique une réduction remarquable des distortions apparaissant dans le signal original. Nous adoptons cependant la première technique de réduction des distortions et des fluctuations, car le temps de montée du signal n'est pas indûment augmenté.

3.2.2 Système d'échantillonnage

Ce système est constitué d'une tête d'échantillonnage HP-1430C et d'un oscilloscope échantillonneur HP-1181A/1430C composé d'un tiroir d'amplification verticale, d'un tiroir base de temps et d'un oscilloscope à mémoire. Ce système est particulièrement recommandé pour la visualisation de signaux dont la fréquence de récurrence est inférieure ou égale à 100 KHz.

Par rapport aux oscilloscopes conventionnels qui fonctionnent en temps réel, l'avantage des oscilloscopes à échantillonnage réside dans le fait que seule la tête d'échantillonnage doit posséder un temps de réponse très

rapide, le reste du système pouvant être composé de circuits basses fréquences.

Le principe général du système d'échantillonnage consiste à traduire un phénomène rapide en un phénomène lent sans pour autant altérer sa nature. De chaque signal, un seul point discret est prélevé. Chaque prélèvement successif est retardé dans le temps selon un intervalle constant. La forme d'onde, ainsi étirée dans le temps, est visualisée sur l'écran de l'oscilloscope. Quand la densité d'échantillonnage est suffisamment grande, la forme d'onde discrète apparaît continue sur l'écran de l'oscilloscope.

Contrairement à un oscilloscope conventionnel où le balayage horizontal est effectué selon une rampe linéaire, le signal horizontal utilisé dans un oscilloscope à échantillonnage se présente sous la forme d'une succession de plateaux en escalier, chaque plateau correspondant à un point échantillonné.

Le processus d'échantillonnage est déclenché à partir d'un point fixe sur une forme d'onde répétitive à l'entrée de l'échantillonneur. Le déclenchement initie une rampe qui croît linéairement dans le temps et dont la valeur initiale est déterminée par le niveau de la tension de balayage. Cette rampe est appliquée sur une entrée d'un comparateur de

tension dont l'autre entrée est soumise à une tension dc de référence. Lorsque la rampe atteint le niveau de la tension de référence, le comparateur commande simultanément l'ouverture de la porte d'échantillonnage pour prélever un point, et l'ajout d'un plateau au balayage horizontal. Le temps nécessaire à la rampe pour atteindre la tension de référence est proportionnel à la différence entre la tension initiale de la rampe et le niveau du comparateur. De cette façon, le prélèvement de chaque échantillon sur la forme d'onde est successivement retardé d'un intervalle de temps constant (fig. 3.8).

3.2.2.1 Tête d'échantillonnage

Le but de la tête d'échantillonnage est de détecter à un instant donné l'amplitude du signal mesuré et de l'appliquer sur la capacité d'échantillonnage. L'ouverture de la porte d'échantillonnage étant très brève, la capacité n'est chargée que partiellement. Un signal d'asservissement provenant de l'amplificateur vertical permet à la capacité de se charger totalement.

L'échantillonneur HP-1430C est constitué de deux têtes d'échantillonnage indépendantes dont chacune possède une bande passante dc - 18 GHz. Chaque tête de type "feed-through" a une impédance de 50 ohms avec des connecteurs entrée/sortie de type N. Elle est effective entre

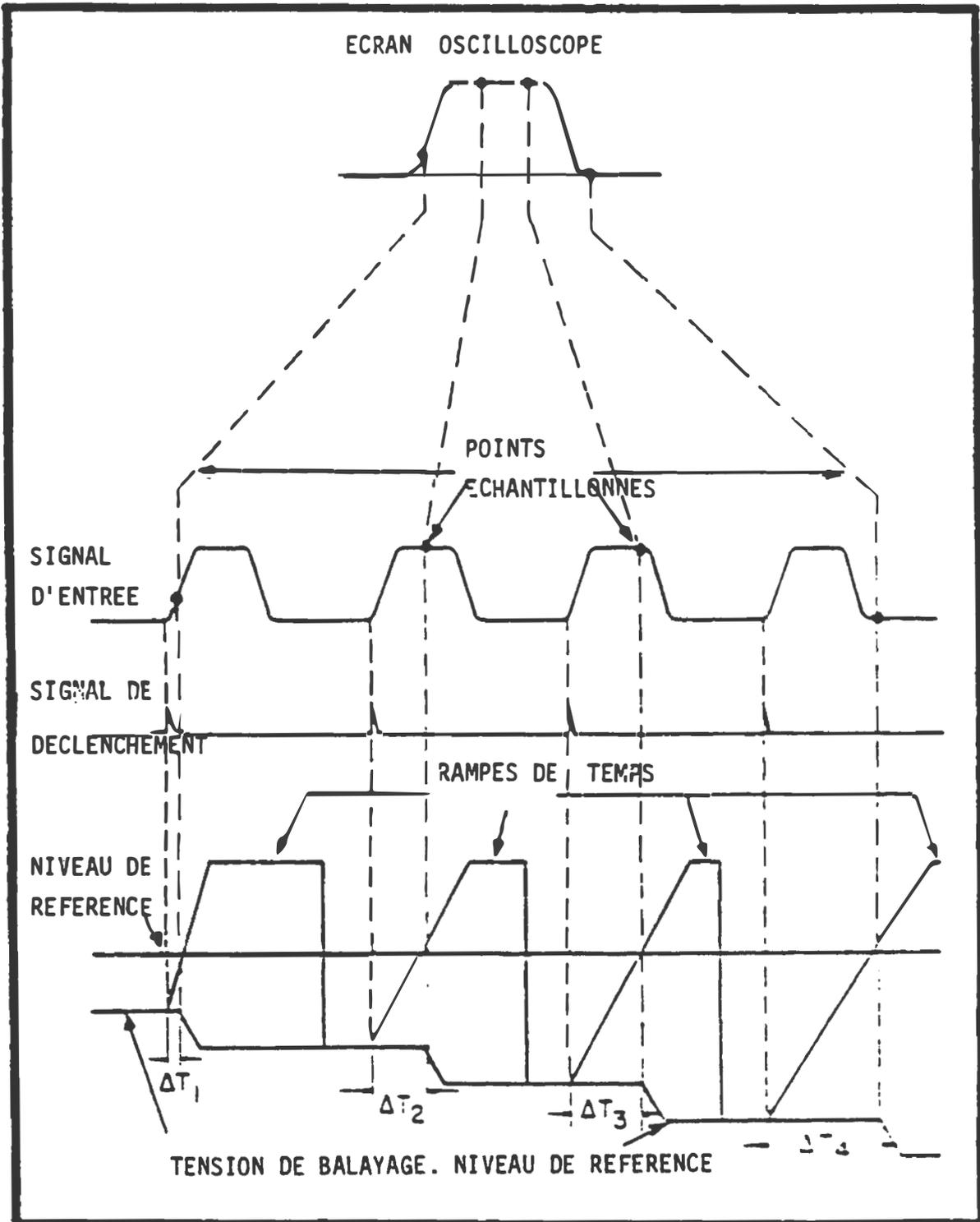


Figure 3.8 : opérations liées au processus d'échantillonnage.

± 1 volt. Le bruit électronique est de l'ordre de 10 mV c.a.c..

La réalisation de la porte d'échantillonnage est réalisée par deux diodes montées tel qu'indiqué sur le schéma du circuit d'échantillonnage à la figure 3.9. Les deux diodes sont équilibrées par une tension de polarisation inverse d'environ 1.5 V. En dépassant cette tension, les impulsions de déblocage ouvrent la porte d'échantillonnage. Le signal à l'entrée "feed-through" commence alors à charger les capacités d'échantillonnage.

Etant donnée la nature différentielle du prélèvement, il est nécessaire d'adjoindre au système un circuit intégrateur pour obtenir à la sortie un signal proportionnel au signal d'entrée.

L'efficacité totale de la tête d'échantillonnage peut être réglée au moyen du contrôle "TR.ADJUST" de l'amplificateur vertical (HP-1811A). Ce contrôle change la polarisation des diodes d'échantillonnage tel qu'indiqué à la figure 3.10, résultant en un contrôle de la durée d'ouverture de la porte d'échantillonnage. L'augmentation de la polarisation diminue la durée d'ouverture de la porte d'échantillonnage et ainsi améliore le temps de réponse du système. La diminution de la polarisation ralentit la

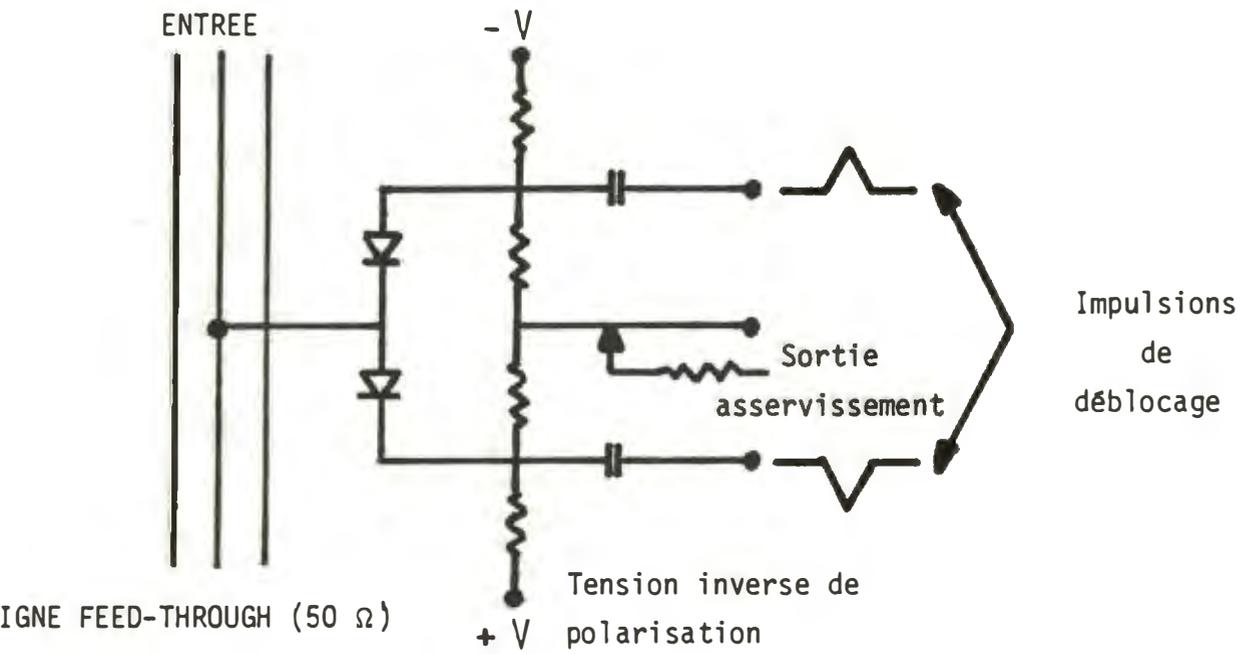


Figure 3.9 : circuit d'échantillonnage à deux diodes

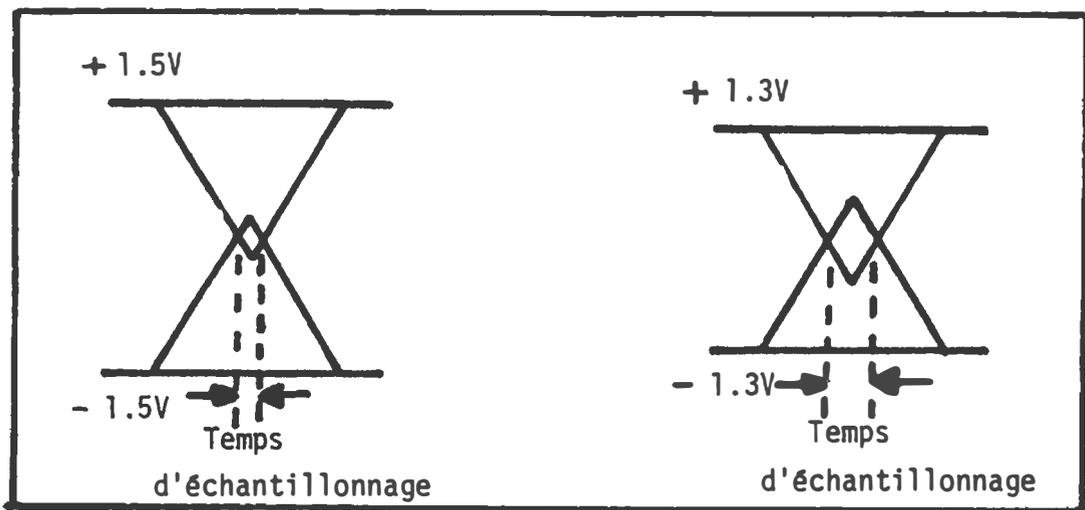


Figure 3.10 : dépendance du temps d'échantillonnage selon la tension de polarisation.

réponse mais par contre diminue le bruit. On cherchera un compromis entre les deux états pour optimiser les mesures.

3.2.2.2 Oscilloscope échantillonneur

La figure 3.11 montre le schéma simplifié du circuit d'échantillonnage. La base de temps génère une série d'intervalles de retardement qui sont augmentés successivement entre la commande de déclenchement et l'instant où l'échantillonnage du signal est effectué. Le retard est proportionnel à l'amplitude de la tension de balayage horizontal.

L'amplificateur vertical est relié à l'oscilloscope à mémoire HP-181A, qui permet de conserver le signal visuel pendant environ 1 heure. Sa bande passante s'étend du continu à 5 MHz quand il fonctionne en mode dc et de 5 Hz à 5 MHz en mode ac.

Plusieurs combinaisons d'affichage des signaux détectés au niveau des 2 têtes d'échantillonnage A et B sont possibles. Ainsi on peut visualiser A seulement, B, A + B, A vs B ou bien A et B simultanément.

3.2.3 Système d'acquisition des données

L'acquisition des signaux échantillonnés et visualisés sur l'écran de l'oscilloscope à mémoire, s'effectue de façon

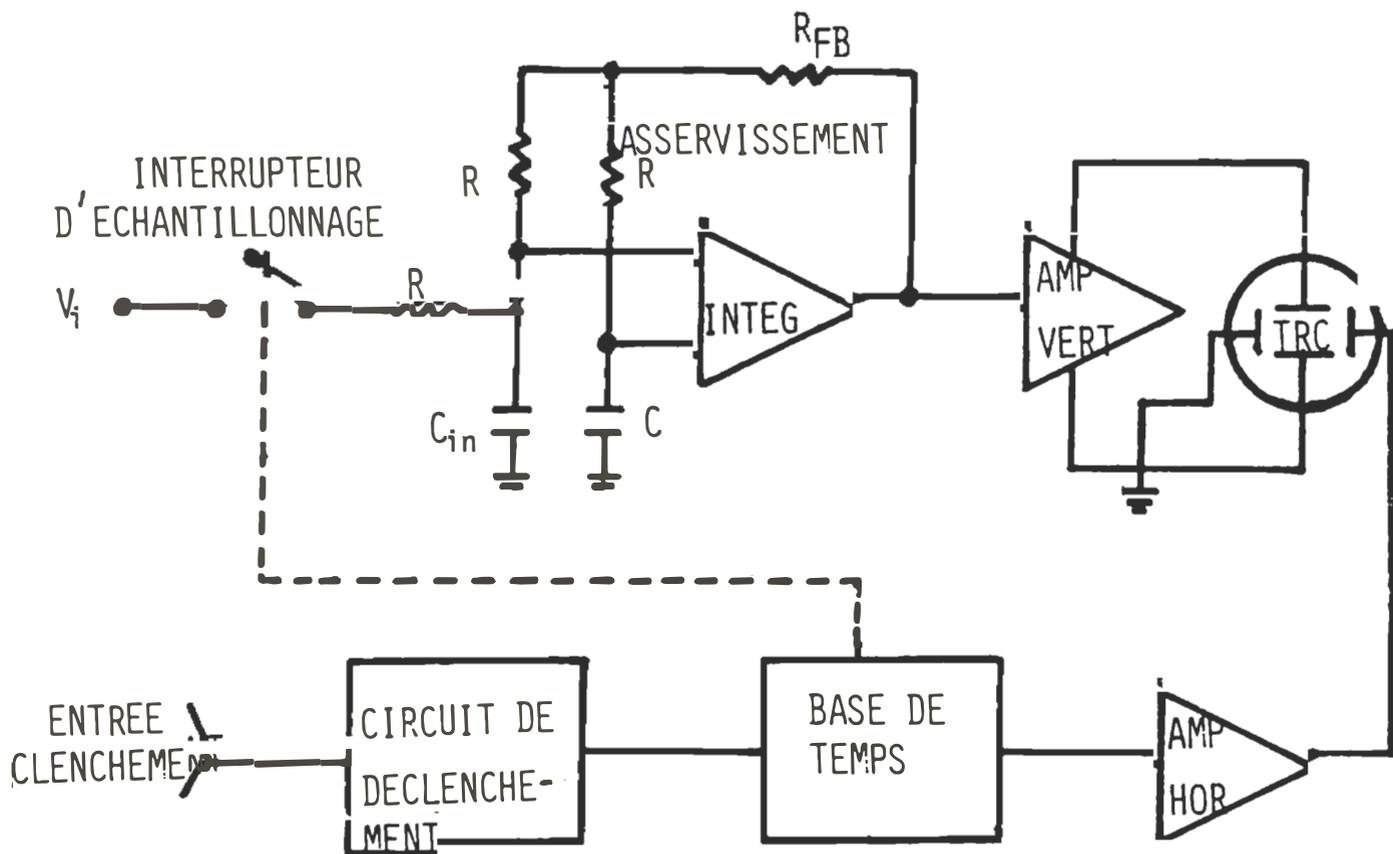


Figure 3.11 : schema simplifié du circuit d'échantillonnage.

semi-automatique. Cette acquisition est réalisée par un système intégré constitué de:

- un convertisseur analogique/numérique
- une horloge pour synchroniser les opérations de conversion
- un calculateur numérique pour gérer l'acquisition des signaux

Le système que nous avons utilisé et dont la configuration est schématisée dans la figure 3.12, comprend une unité de contrôle ND-4420, un calculateur central ND-812, deux convertisseurs analogique/numérique de haute résolution et plusieurs périphériques tels un enregistreur X-Y, un ruban magnétique 7/9 pistes et un télétype qui permettent d'augmenter le potentiel du système.

L'unité ND-4420 comprend un élément de contrôle permettant un traitement élémentaire des signaux, un système d'affichage avec accès direct à la mémoire, et une interface capable de gérer simultanément deux convertisseurs.

Le calculateur central est un mini-ordinateur ayant une capacité de 4 K octets et pouvant être extentionnée par une mémoire additionnelle ferro-magnétique de 16 K octets.

L'efficacité d'acquisition du convertisseur analogique/numérique est assurée par un oscillateur en quartz qui

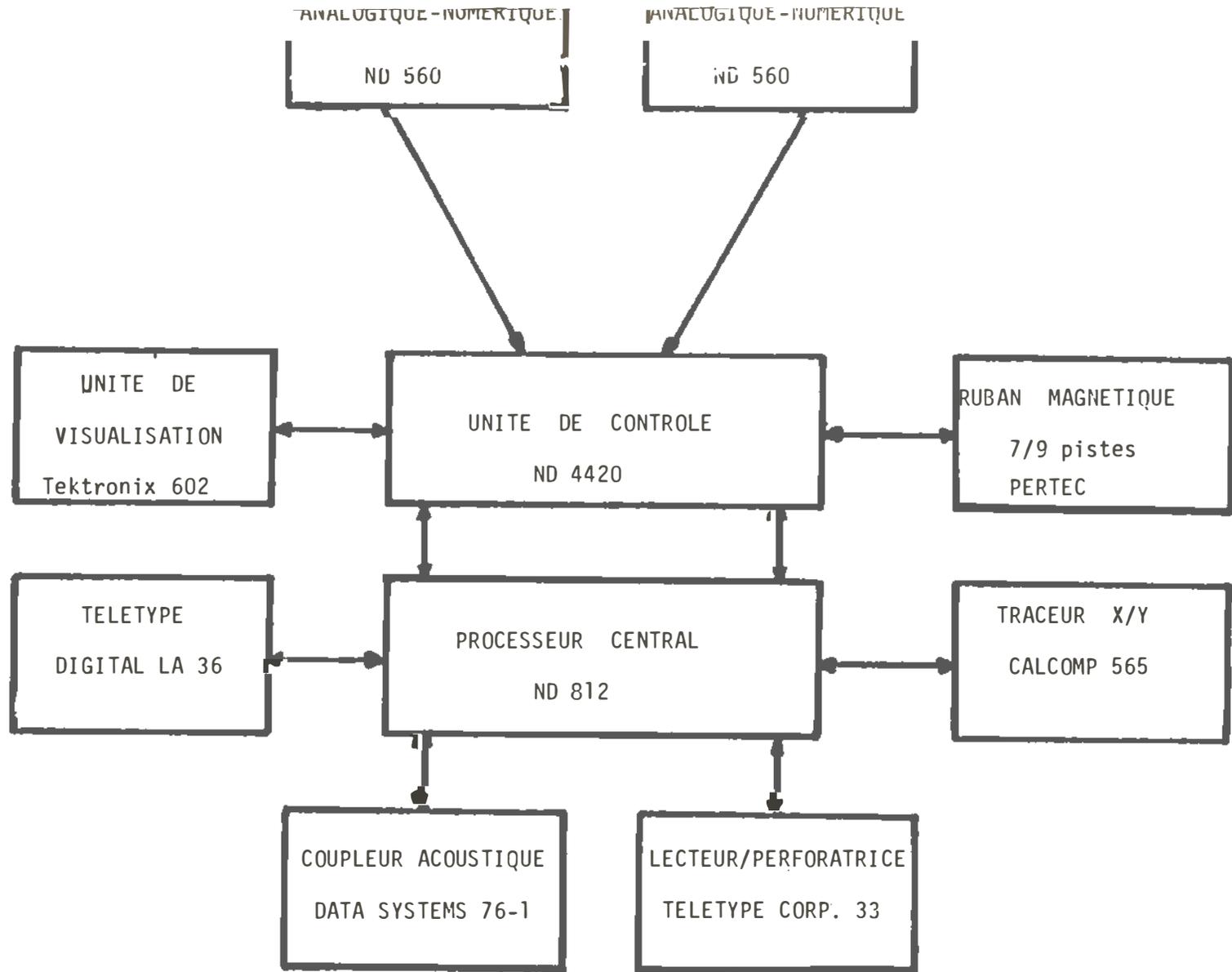


Figure 3.12: Système d'acquisitions des données avec ses périphériques.

contrôle la cadence de numérisation avec une très grande stabilité à long terme.

Les périphériques du système d'acquisition permettent entre autres de relier le calculateur ND-812 à l'ordinateur central CDC-174, au moyen d'un coupleur acoustique. Cette liaison permet l'acheminement automatique et rapide des signaux numérisés vers l'ordinateur central où s'effectuent les transformations de Laplace et les calculs de permittivité.

3.2.4 Accessoires

Pour compléter le système expérimental, nous utilisons plusieurs lignes coaxiales à air de 10 cm (HP-11566A) ou de 20 cm (HP-11567A). Ces lignes appelées lignes APC-7 (le diamètre interne du conducteur externe est de 7.0 mm) sont d'une très grande précision. Leur impédance caractéristique est de 50 ohms à 2% près. Sur la figure 3.13 est montrée une vue éclatée d'une ligne APC-7.

Pour maintenir une même qualité le long de la ligne de transmission, des connecteurs de précision AMPHENOL APC-7 (fig. 3.14) sont utilisés pour joindre les sections de ligne entre elles.

L'utilisation du second canal de l'échantillonneur

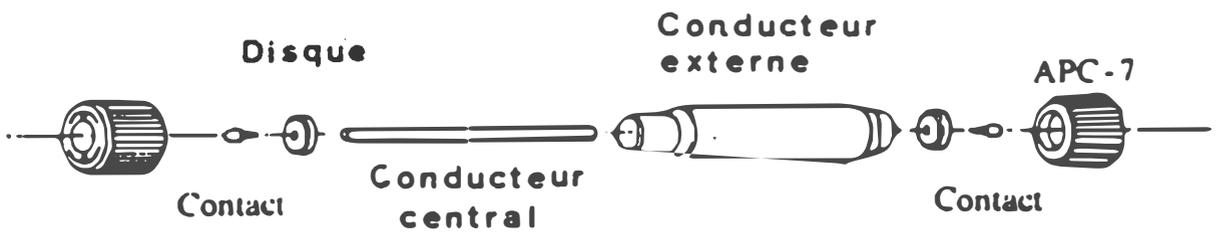


Figure 3.13 : ligne coaxiale APC-7.

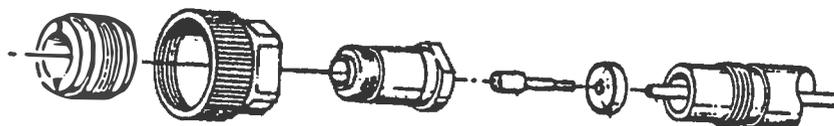


Figure 3.14 : connecteur de précision AMPHENOL.

nécessaire lors de la mise en oeuvre de la technique de synchronisation des signaux acquisissonnés qui sera expliquée ultérieurement, requiert l'usage d'un coupleur directionnel. Nous avons utilisé un coupleur directionnel NARDA modèle 3095 dont la bande passante s'étend de 7 à 12.4 GHz, dont la directivité est de 35 dB et le facteur de couplage de 10 dB.

Les cellules de mesures sont constituées de portions de lignes à air APC-7 ou de lignes de Teflon de 2.0 mm de diamètre. Ces dernières ne requièrent aucune modification et nous permettent d'atteindre des longueurs électriques de l'ordre de .154 mm. Pour les autres cellules, nous utilisons une section de ligne APC-7 dont l'extrémité est rendue hermétique en pressant un disque de Kel-F d'épaisseur négligeable entre les conducteurs interne et externe. Pour obtenir des longueurs électriques de l'ordre du millimètre, on maintient l'extrémité du conducteur central au même niveau que le disque de Kel-F, et seuls les champs de fringence se manifestent. Pour des longueurs électriques plus grandes, le conducteur central dépasse le disque isolant d'autant.

Dans les différentes études que nous avons effectuées, la température constituait un des paramètres à considérer. Pour cela, la cellule de mesure qui est la terminaison de la ligne de transmission, est plongée dans le liquide

diélectrique à étudier placé dans un tube de pyrex. L'ensemble est placé dans un bain thermostaté dont la précision est de $\pm .02^{\circ}\text{C}$.

3.3 PROCEDURE EXPERIMENTALE

La réalisation pratique d'une expérimentation basée sur la spectroscopie dans le domaine du temps, soulève nombre de problèmes qui sont soit inhérents à la méthode SDT, soit associés à la configuration expérimentale choisie.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé la méthode des réflexions multiples par un échantillon diélectrique placé à l'extrémité de la ligne de transmission, c'est-à-dire que la terminaison est un circuit ouvert. La relation (2.25) permettant l'évaluation de la permittivité diélectrique, requiert la somme et la différence des signaux incident $V(t)$ et réfléchi $R(t)$ par l'échantillon. Le système expérimental a été développé pour permettre la détection et l'acquisition de ces signaux. Plusieurs problèmes rencontrés lors de ces deux opérations ont été recensés:

- . Le bruit électronique
- . Les distortions temporelles des signaux
- . Dérive lente des signaux
- . Problème de l'origine du temps

De plus les signaux somme et différence doivent être convertis dans le domaine des fréquences au moyen de la

transformation de Laplace.

Dans ce qui suit nous évaluons d'abord les effets des problèmes identifiés sur les signaux et indiquons les solutions envisagées, ensuite la procédure de transformation des signaux dans le domaine des fréquences est exposée.

3.3.1 Le Bruit électronique

Le bruit des circuits électroniques est une source d'erreur à court-terme associée à la tension du signal. L'amplitude de ce bruit est de l'ordre de 10 mV, et comme les réponses mesurées sont de l'ordre de 100 à 200 mV, le rapport bruit/signal peut être considéré comme très satisfaisant. La densité de probabilité du bruit électronique est une fonction gaussienne, et le filtrage numérique des signaux obtenu par la moyennisation synchronisée successive dans le temps des signaux instantanés, se révèle être une technique appropriée pour éliminer le bruit ou plus généralement de réduire le rapport bruit/signal de façon substantielle.

3.3.2 Les distortions temporelles des signaux

Les distortions temporelles sont causées par le "jitter" qui inclut les fluctuations rapides des circuits de la base de temps et le bruit dans le courant de polarisation de la diode tunnel. Ces manifestations provoquent des variations dans le déclenchement de l'ouverture de la porte

d'échantillonnage, résultant en des distortions du signal dans la région de plus grande pente, c'est-à-dire pouvant affecter les résultats à hautes fréquences. Gans [45] a proposé un traitement statistique des signaux pour éliminer les effets dus au jitter. Dans notre expérimentation nous avons plutôt essayé de le minimiser en maintenant optimales les conditions d'opération. La température de la pièce est maintenue constante et la base de temps de l'oscilloscope à échantillonnage a été légèrement modifiée pour permettre un contrôle plus précis de la période des signaux acquis. Bien que cette dernière solution ait été conçue pour que soit réalisé un contrôle fin de la fréquence de balayage de l'oscilloscope à échantillonnage, elle s'avère également être, d'après nos observations, un bon moyen pour réduire le jitter.

3.3.3 Dérive lente des signaux

Elle est due à la dérive de la période de déclenchement de la diode tunnel et induit les erreurs les plus importantes. Cette dérive se traduit par la translation horizontale de la position du signal observé par rapport à la fenêtre d'observation stationnaire dans le temps. La moyennisation durant un intervalle de temps prolongé de signaux affectés d'une dérive horizontale, produit une distortion d'amplitude et augmente le temps de montée du signal résultant.

Une grande partie de la dérive horizontale provient des variations thermiques à long terme de la tension de polarisation de la diode tunnel. Cette contribution peut être réduite par l'utilisation d'une source de polarisation plus stable et d'un contrôle de la température de la pièce.

L'autre partie de la dérive provient des variations de la base de temps de l'oscilloscope à échantillonnage, et ne peut être que très difficilement contrôlée.

Pour éliminer les effets de la dérive lente sur la moyennisation, le système d'acquisition des données est synchronisé avec la dérive de l'oscilloscope à échantillonnage. En se déplaçant avec le signal, la fenêtre d'observation demeure stationnaire vis-à-vis de ce dernier, et la dérive est éliminée du processus de moyennisation.

Pour réaliser cette solution, nous utilisons un système d'asservissement électronique qui commande le dispositif d'acquisition de données.

Le signal à la sortie de l'oscilloscope à échantillonnage reste dans une position stationnaire par rapport au convertisseur analogique/numérique. Cette synchronisation est opérée par le déclenchement du système d'acquisition à l'aide d'un circuit auxiliaire.

A l'aide d'un coupleur directionnel (Narda, modèle 3095) inséré dans la ligne de transmission, on prélève 10% du signal incident et on l'applique sur l'autre voie de l'échantillonneur. C'est ce signal, retardé d'une valeur constante par rapport au signal qui nous intéresse, qui déclenchera le comparateur, tel qu'indiqué à la figure 3.15. L'utilisation du coupleur directionnel permet ainsi de "suivre" la dérive du signal à acquiesionner.

La figure 3.16, montre le diagramme schématique du circuit de déclenchement.

A l'aide de l'amplificateur non inverseur à gain (potentiomètre P1) et à niveau (potentiomètre P2) variables, le signal sur le comparateur est ajusté de façon à ce que ce dernier se déclenche sur le front de montée le plus rapide. La sortie de l'amplificateur est visualisée sur un oscilloscope reliée à la sortie B.

Le comparateur fonctionne en boucle ouverte, et est alimenté sous 5 volts afin que le signal de sortie soit compatible TTL. La tension de référence est ajustable de 0 à 5 volts.

Le signal à la sortie du comparateur passe à travers deux monostables à ajustement variable. Le premier

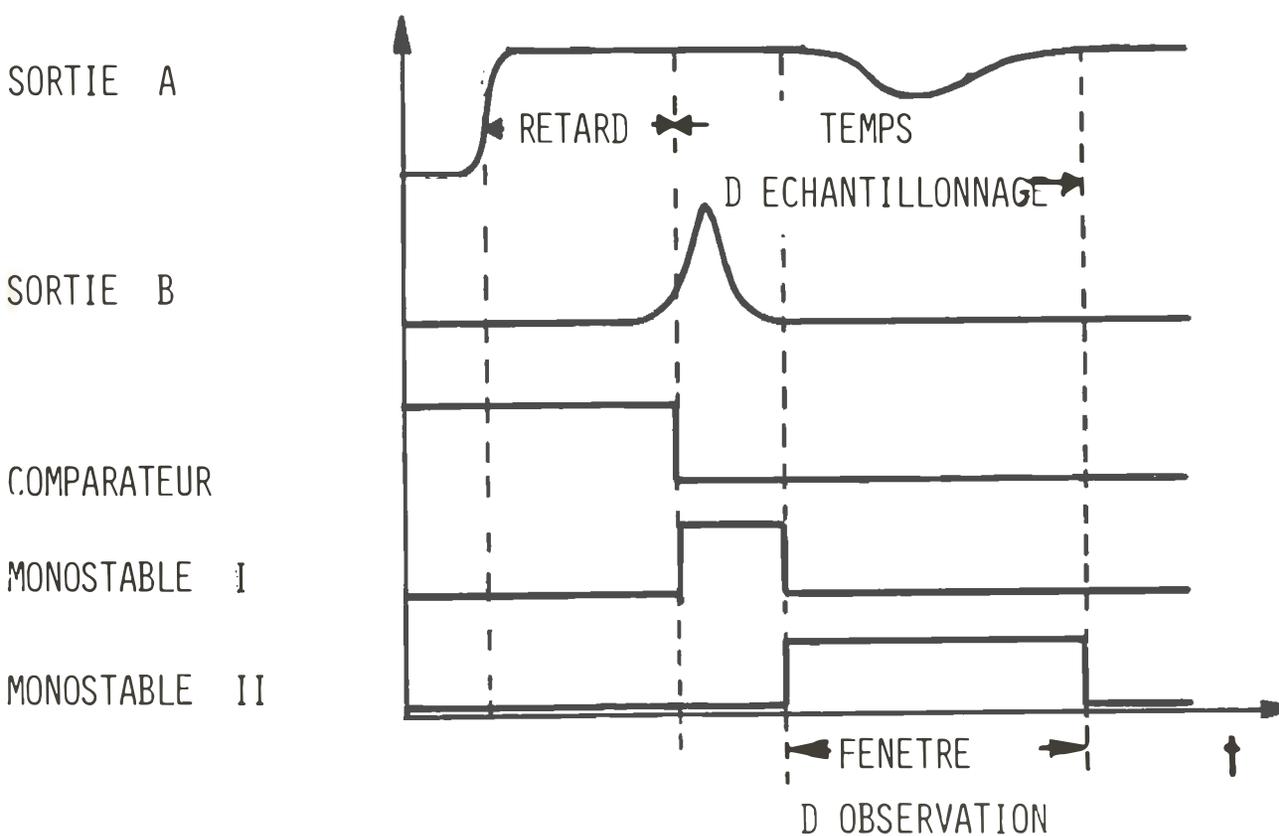


Figure 3.15 : déclenchement du comparateur au moyen du signal de la seconde voie.

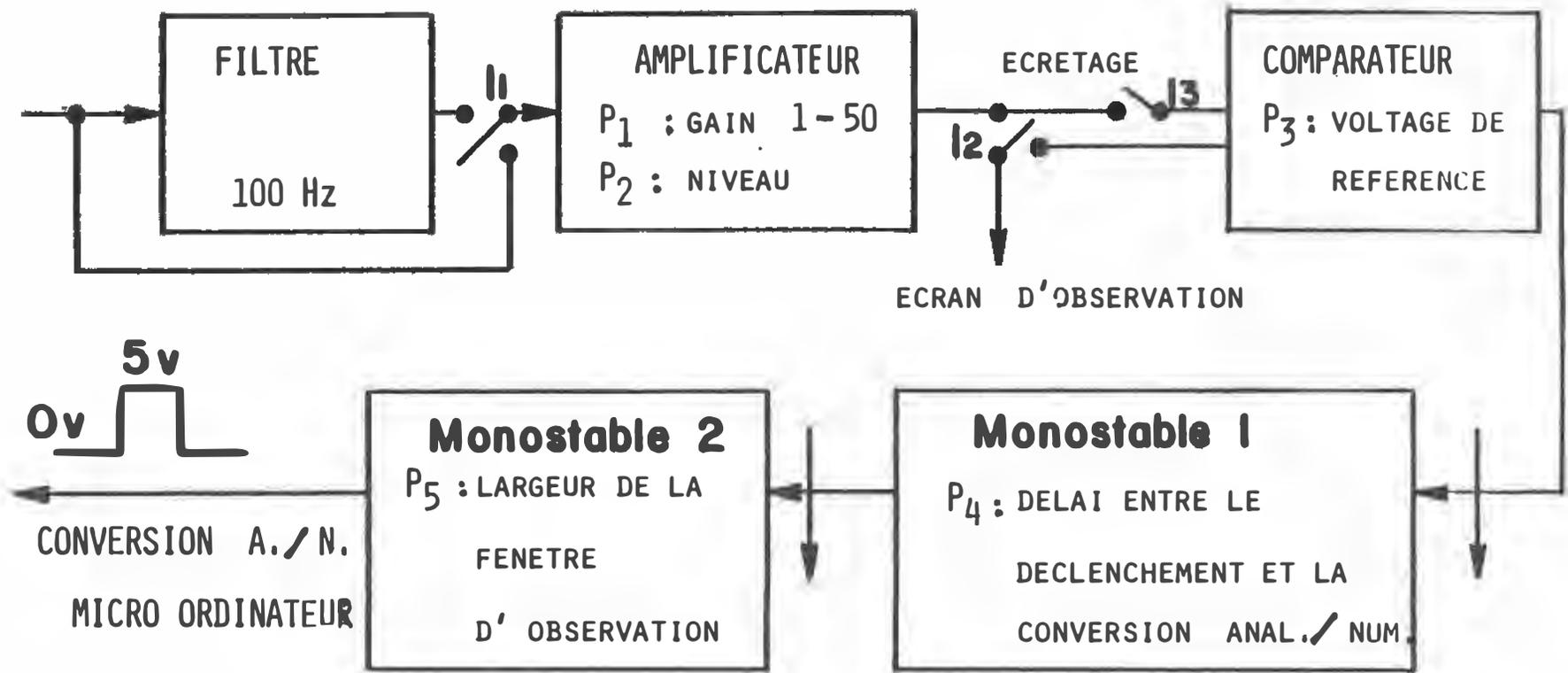


Figure 3.16 : schema du circuit de déclenchement

monostable permet d'introduire un délai entre l'arrivée de l'impulsion de déclenchement et la prise de données par le convertisseur analogique/numérique. Le second monostable contrôle la longueur du signal à acquiesionner.

Le signal à la sortie du second monostable est un créneau d'amplitude 5 volts. Il est appliqué à l'unité de contrôle ND-4420 pour commander le déclenchement du convertisseur A/N. Ainsi le système d'acquisition est synchronisé avec la sortie A de l'oscilloscope à échantillonnage.

3.3.4 Problème de l'origine du temps

Comme il est nécessaire de comparer deux signaux différents, le problème de l'origine du temps est d'une grande importance.

La cause principale d'un décalage Δt entre les signaux incident et réfléchi est reliée au système de production des échelons de tension. En effet, la diode tunnel par basculement autour de son point de saturation crée l'échelon de tension. Toute variation du niveau de polarisation de la diode, modifie le temps nécessaire pour atteindre le niveau de saturation et ainsi différer l'apparition de l'échelon de tension. Or ce niveau de polarisation dépend directement du courant continu de polarisation qui lui, varie en fonction de

l'impédance de la terminaison de la ligne de transmission.

Plusieurs méthodes ont été développées pour s'affranchir directement de l'influence de l'impédance de la terminaison sur la polarisation de la diode. Une revue détaillée de ces méthodes est présentée dans [1,32]. Cependant, comme le décalage entre les signaux peut résulter d'autres causes, ces méthodes sont insuffisantes pour réduire totalement l'écart entre les signaux. Dans les mêmes références, sont indiquées les différentes techniques de calage des signaux. Un pic de référence est superposé sur les signaux. Ce pic est situé au même endroit quelle que soit la terminaison, et peut alors servir à positionner les signaux incident et réfléchi par rapport à une même origine de temps.

Dans notre expérimentation, le positionnement des signaux est effectué directement à cause de la synchronisation du système d'acquisition avec la sortie B de l'oscilloscope à échantillonnage. En effet, la distance entre la tête d'échantillonnage et l'interface air-diélectrique, est la même lors des deux enregistrements (fig. 3.17). Le pic de tension qui déclenche le comparateur est prélevé du signal incident qui est le même. Ainsi l'acquisition est effectuée par rapport à une même référence temporelle pour les signaux réfléchis par l'air et par l'échantillon diélectrique. L'origine des signaux est alors

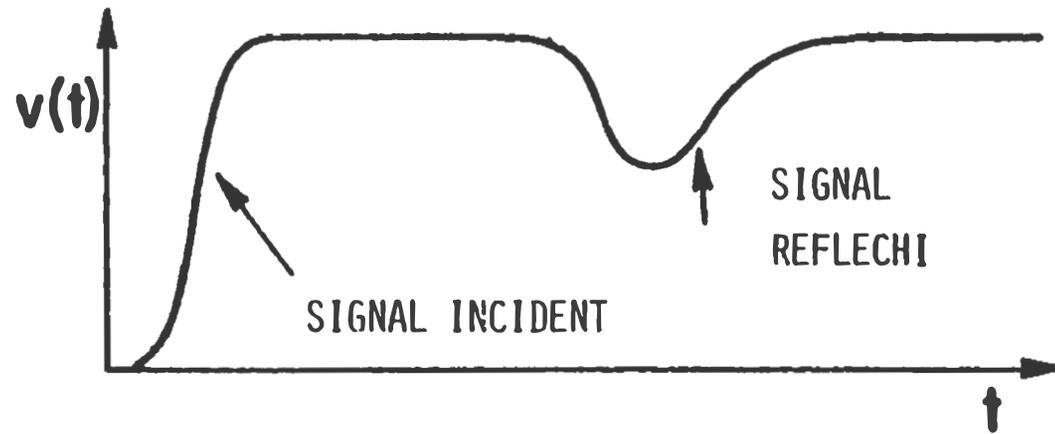


Figure 3.17 : forme des signaux incident et réfléchi par un diélectrique.

choisie arbitrairement dans la partie "plateau" des signaux somme et différence des signaux réfléchis par l'air et par le diélectrique.

Avec la prise en considération de ces particularités des signaux, le système expérimental ainsi que son logiciel d'exploitation, nous ont permis d'étudier très précisément le comportement diélectrique de substances telles les mono-alcools [2,3] et les émulsions [42,43].

3.3.5 Transformation des signaux dans le domaine des fréquences

La détermination de la permittivité diélectrique d'un matériau par la méthode SDT, requiert d'après les expressions 2.24 et 2.32 la transformation des signaux incident et réfléchi dans le domaine des fréquences. La méthode de Samulon [81] d'évaluation de la transformée de Fourier discrète (TFD) est appliquée dans nos analyses. Les signaux numérisés sont échantillonnés à des intervalles de temps Δt égaux. L'intervalle Δt dépend de l'échelle de temps de l'oscilloscope et de la longueur de la fenêtre d'observation. Pour des matériaux caractérisés par une réponse temporelle très rapide tels l'eau et les solutions diluées polaire - non polaire, Δt est de l'ordre de 0.8ps. Pour des cristaux liquides dont le processus de relaxation est très lent, Δt est de l'ordre de 9ps.

L'intervalle Δt définit d'après le critère de Shannon [82] la limite hautes fréquences $f_c = 1/2\Delta t$ lorsque la transformée est nulle pour des fréquences plus élevées.

Pour un signal $v(t)$ périodique, numérisé selon N points à intervalle régulier et constant Δt , la transformée de Fourier discrète et d'après la formule de Samulon donnée par:

$$Z(n\omega) = \frac{\Delta t}{1 - \exp(-j2\pi n/N)} \sum_{k=0}^{N-1} (v[(k+1)\Delta t] - v[k\Delta t]) \exp(-j2\pi nk/N) \quad (3.1)$$

Cette procédure nous permet, à l'intérieur du domaine de validité, de calculer les composantes de Fourier des signaux en fonction de la fréquence que nous faisons varier selon une échelle logarithmique.

La présence de discontinuités de grande amplitude dans la région où le signal varie faiblement, induit des erreurs importantes dans les résultats. Le signal est alors tronqué avant la discontinuité. La partie manquante du signal est alors remplacée par une extension exponentielle de la forme $A(1-\exp(-t/\tau))$ où A et τ ont été évalués à partir de la partie valide du signal numérisé au moyen d'un programme de régression non linéaire (NLWOOD). On ajoute alors à la transformée du signal tronqué une correction analytique correspondant à la transformée de l'extension exponentielle.

La présence de discontinuités de faible amplitude le long du signal résulte en de petites déviations dans les valeurs de permittivité à hautes fréquences. Ce problème peut être contrôlé en agencant les lignes de transmission de longueur appropriée de façon à maintenir les discontinuités en dehors de la fenêtre d'observation, et en réduisant les désajustements d'impédance au niveau des jonctions.

CHAPITRE IV

COMPORTEMENT DIELECTRIQUE D'UN CRISTAL LIQUIDE

Le comportement diélectrique d'un cristal liquide a été étudié en fonction de la fréquence et en fonction de la température. Cette étude s'inscrit dans le cadre d'un effort général pour caractériser la structure de l'état cristal liquide, et comprendre les différents processus orientationnels susceptibles de se manifester lors d'une transition de phase. Cette caractérisation diélectrique d'un cristal liquide est effectuée en utilisant la méthode SDT. Cette étude constitue ainsi un test majeur pour les capacités et la flexibilité de la méthode de spectroscopie dans le domaine du temps.

Dans ce chapitre, nous présentons une vue générale sur les cristaux liquides et leurs propriétés, suivie de l'étude de la permittivité diélectrique complexe du cristal liquide 4- Cyano - 4 - Octylbiphenyl que nous noterons simplement 8CB (il est commercialisé sous la référence K24 par la compagnie BDH). Une discussion générale et une interprétation des résultats complètent cette étude.

4.1 Propriétés des cristaux liquides

4.1.1 Introduction

Un cristal liquide est caractérisé par un arrangement

positionnel des centres de masse des molécules et par un arrangement orientationnel autour des centres de masse. Lorsque le cristal liquide est chauffé, il perd en général ces deux types d'arrangement et forme un liquide isotrope. Entre ces deux états extrêmes des phases cristal liquide et isotropique, certains composés présentent une ou plusieurs phases intermédiaires que l'on nomme mésophases. Ces dernières sont caractérisées par un certain degré d'arrangement orientationnel, alors que l'arrangement positionnel disparaît ou est très limité. Ces mésophases se rencontrent surtout dans les composés dont les molécules organiques sont fortement allongées. Elles sont essentiellement classées en phases nématiques et en phases smectiques [46,47].

Dans une phase nématique, les molécules sont alignées en moyenne, avec leur axe majeur parallèle à une direction privilégiée appelée l'axe directeur n . Il existe une symétrie rotationnelle autour du directeur n ; la phase est uniaxiale. Il n'y a pas de corrélation entre les interactions à longue portée entre les centres de masse des molécules, ainsi ces dernières peuvent se translater librement.

Dans une phase smectique, les molécules présentent comme dans la phase nématique un arrangement orientationnel. De plus, un arrangement positionnel existe. Les centres de

masse des molécules sont en moyenne disposés selon des plans équidistants. Ceci résulte en une structure en couches parallèles. La figure (4.1) montre les arrangements des molécules dans les phases nématique et smectique. La phase smectique la plus simple est caractérisée par un axe directeur n perpendiculaire à l'arrangement en couches, et est habituellement notée phase smectique A. Dans cette phase, il n'y a aucun arrangement des centres de masse des molécules dans chaque couche. Plusieurs autres types de phases smectiques ont été observés. Ces phases sont caractérisées par un axe directeur n parallèle, normal ou incliné par rapport aux couches parallèles. De plus, un degré d'arrangement des molécules dans chaque couche peut exister.

Les matériaux dans lesquels les changements de phases mentionnées sont induits par la variation de température, sont appelés matériaux thermotropiques. Depuis la phase isotropique, la diminution progressive de la température induit une ou plusieurs mésophases qui sont progressivement ordonnées tant d'un point de vue orientationnel que positionnel.

4.1.2 Caractérisation de la phase nématique

Comme mentionné précédemment, il n'y a pas d'arrangement positionnel même si les molécules sont alignées parallèlement à l'axe directeur n . A cause de la symétrie axiale de la

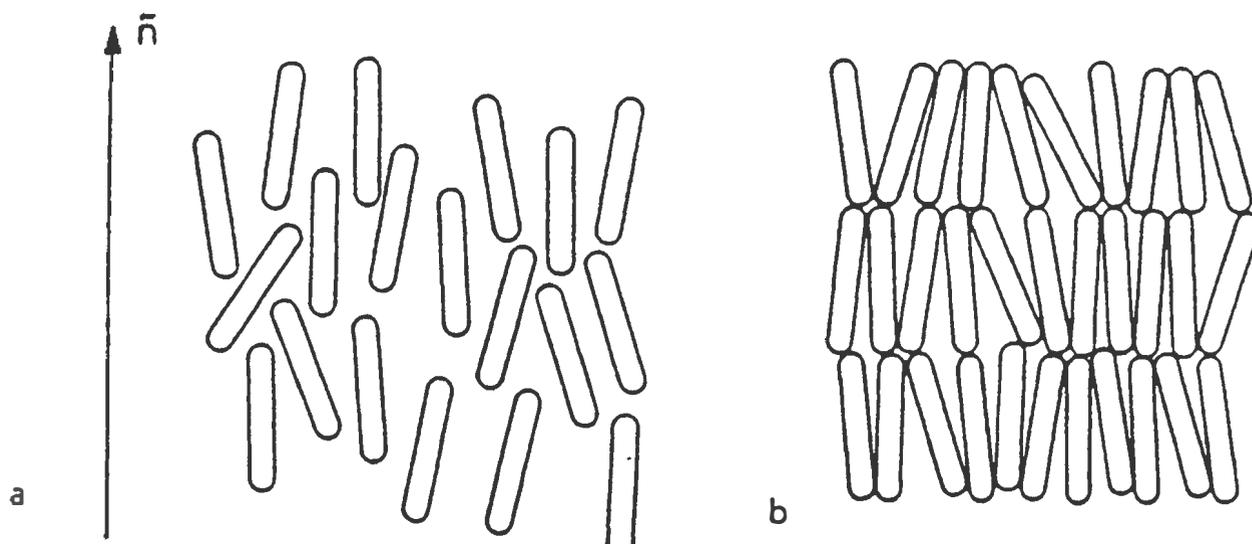


Figure 4.1 : agencement moléculaire dans une phase nématique (a) et dans une phase smectique (b).

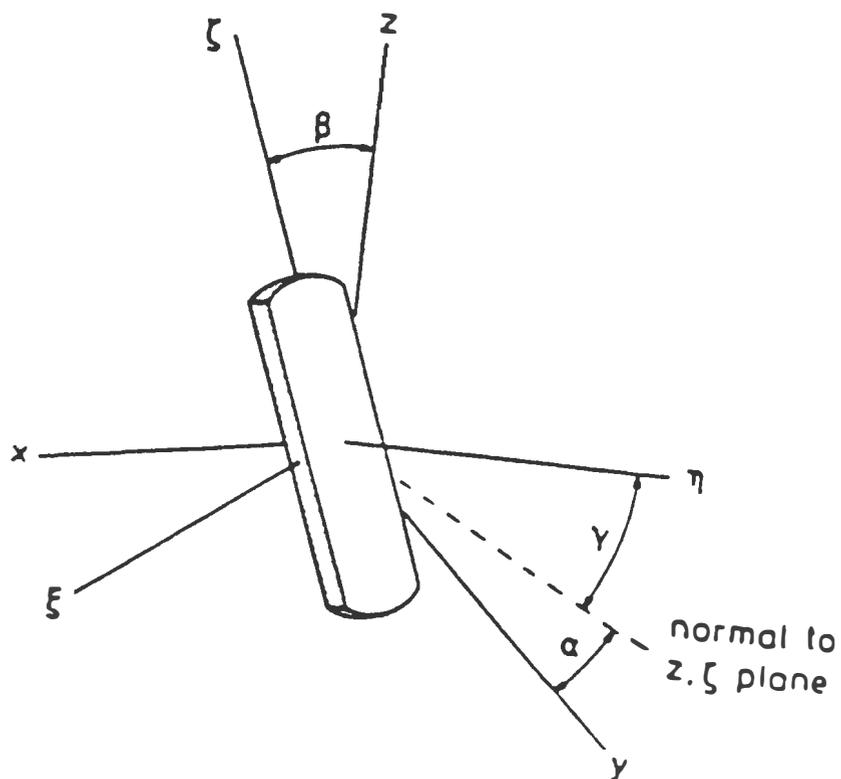


Figure 4.2 : angles d'Euler de l'orientation de la molécule.

phase nématique autour de n , les cristaux liquides nématiques sont anisotropes. Toutes leurs propriétés physiques macroscopiques telles la permittivité diélectrique, la susceptibilité diamagnétique et les propriétés visco-élastiques sont anisotropiques.

En considérant l'axe de référence Z parallèle à l'axe directeur n , ces propriétés sont décrites par le tenseur uniaxial X :

$$X = \begin{pmatrix} X & 0 & 0 \\ 0 & X & 0 \\ 0 & 0 & X_{\parallel} \end{pmatrix}$$

où X_{\perp} et X_{\parallel} sont les composantes du tenseur X mesurées perpendiculairement et parallèlement à n . L'anisotropie $\Delta X = X_{\perp} - X_{\parallel}$ est reliée au degré de l'arrangement orientationnel des molécules.

Lorsque les molécules sont parfaitement alignées selon n , l'anisotropie ΔX est maximum. Avec l'augmentation de température, ΔX décroît continuellement. A la température de la transition phase nématique/phase isotropique, ΔX chute brutalement à zéro car l'arrangement orientationnel des molécules disparaît.

Pour spécifier l'orientation d'une molécule par rapport au système de référence du laboratoire, on introduit un système (ξ, η, ζ) fixé à la molécule (fig. 4.2). L'orientation

de la molécule est entièrement déterminée par les angles d'Euler:

α : angle entre l'axe y et la normale au plan (Z, ξ)

β : angle entre l'axe Z et l'axe ξ .

γ : angle entre l'axe η et la normale au plan (Z, ξ) .

L'orientation moyenne des molécules est donnée par la fonction de distribution orientationnelle $f(\alpha, \beta, \gamma)$. La fraction des molécules dont les angles d'Euler sont situés entre α et $\alpha + d\alpha$ et entre β et $\beta + d\beta$, est donnée par $f(\alpha, \beta, \gamma)d\Omega$ où $d\Omega$ est l'angle correspondant à $\sin\beta d\beta d\alpha d\gamma$. La fonction de distribution est normalisée;

$$\int f(\alpha, \beta, \gamma) d\Omega = \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} \sin\beta d\beta \int_0^{2\pi} f(\alpha, \beta, \gamma) d\gamma = 1 \quad (4.1)$$

Du fait des propriétés de symétrie dans la phase nématique, l'orientation des molécules par rapport à l'axe Z , déterminée par la fonction $f(\beta)$ ou β est l'angle entre les axes Z et ξ , est donnée par

$$f(\beta) = \sum_{L=0}^{\infty} \frac{1}{2} (4L + 1) \langle P_{2L} \rangle P_{2L}(\cos\beta) \quad (4.2)$$

où les P_L sont les polynomes de Legendre.

Les trois premiers coefficients sont donnés par:

$$\begin{aligned} \langle P_0 \rangle &= \langle P_0(\cos\beta) \rangle = 1 \\ \langle P_2 \rangle &= \langle P_2(\cos\beta) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2\beta - 1 \rangle \\ \langle P_4 \rangle &= \langle P_4(\cos\beta) \rangle = \frac{1}{8} \langle 35 \cos^4\beta - 30 \cos^2\beta + 3 \rangle \end{aligned} \quad (4.3)$$

Les crochets indiquent la moyenne sur les orientations de

toutes les molécules.

Dans une phase complètement ordonnée, l'angle β est nul pour toutes les molécules, et les coefficients donnés par (4.3) sont tous égaux à l'unité. Dans une phase complètement désordonnée, telle la phase isotropique, ces coefficients sont tous nuls. Le coefficient $\langle P_2 \rangle$ indique le degré d'orientation moyenne des molécules. Ce paramètre d'orientation peut être évalué à partir des techniques permettant l'étude de propriétés décrites par un tenseur d'ordre 2 telles l'anisotropie diamagnétique, la birefringence, la résonance magnétique nucléaire et la permittivité diélectrique à condition que le problème du champ interne soit résolu.

4.1.3 Propriétés diélectriques des cristaux liquides nématiques

Pour les matériaux anisotropes tels les cristaux liquides nématiques, la polarisation est reliée au champ électrique E par:

$$P = \epsilon_0(\underline{\epsilon} - \underline{I})E \quad (4.4)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, $\underline{\epsilon}$ est le tenseur permittivité diélectrique et \underline{I} est le tenseur unité.

Dans les matériaux isotropiques, le tenseur $\underline{\epsilon} - \underline{I}$ est remplacé simplement par le scalaire $\epsilon - 1$.

Dans ce qui suit, on ne considère que le cas des

cristaux liquides dont la phase nématique est uniaxiale. En utilisant le système de coordonnées x, y, z avec l'axe z parallèle à l'axe directeur n ; les éléments principaux du tenseur ϵ sont $\epsilon_{||} = \epsilon_{zz}$ et $\epsilon_{\perp} = 1/2(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy})$.

Pour mesurer $\epsilon_{||}$ et ϵ_{\perp} , on utilise en général un condensateur plan dont la variation de capacitance permet de déduire la permittivité diélectrique lorsque la direction du champ appliqué est parallèle ou perpendiculaire à l'axe directeur du cristal liquide. Il est cependant préférable d'aligner l'axe directeur par rapport au champ électrique avec un champ magnétique. Ceci permet de mesurer $\epsilon_{||}$ et ϵ_{\perp} avec la même cellule, et donc d'améliorer la précision de l'anisotropie $\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$. La magnitude de $\Delta\epsilon$ dépend en général de la température et peut être positive ou négative.

Il est en principe possible de relier l'anisotropie $\Delta\epsilon$ mesurée à l'anisotropie des différentes quantités moléculaires dans le cadre d'une description théorique de la permittivité diélectrique de cristaux liquides nématiques. Il est cependant beaucoup plus difficile de procéder inversement, c'est-à-dire de dériver des propriétés moléculaires à partir des valeurs de la permittivité diélectrique, et ceci à cause de la difficulté d'exprimer le champ interne en fonction du champ appliqué et de l'impossibilité de tenir compte exactement des interactions

dipolaires lorsque les molécules du cristal liquide sont polaires [47].

Toutefois, à partir des études diélectriques, on peut déduire d'importantes informations plutôt qualitatives sur les interactions moléculaires. Les résultats les plus utiles sont ceux relatifs à la relaxation diélectrique. En général, dans la phase nématique les deux permittivités ϵ_{\parallel} et ϵ_{\perp} ont des dépendances fréquentielles différentes. La composante perpendiculaire ϵ_{\perp} possède une dispersion dans la région des micro-ondes et qui est en général de type Debye. La composante parallèle ϵ_{\parallel} présente parfois en plus une dispersion dans la région des radio-fréquences. Cette différence dans la relaxation diélectrique de ϵ_{\parallel} et ϵ_{\perp} fournit des informations sur le comportement dynamique des molécules.

Les mesures de la permittivité d'un cristal liquide nématique en fonction de la fréquence au-dessus de 10 MHz sont à l'exception de celles effectuées par le groupe de recherches de Lille (France) et rapportées dans nombre de publications [8,9,10,48,49,50], plutôt limitées à quelques fréquences et relativement rares.

C'est dans ce cadre que s'inscrit l'étude de la relaxation diélectrique du cristal liquide 8CB que nous avons

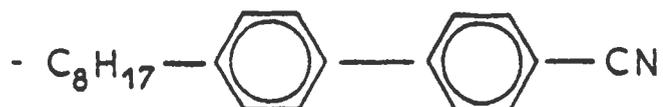
effectuée.

4.2 PROPRIETES DIELECTRIQUES DU CRISTAL LIQUIDE 8CB

Pour le cristal liquide 8CB, nous étudions la permittivité diélectrique complexe en fonction de la température, et ce sur une large bande de fréquences que nous avons couverte avec une seule approche expérimentale, celle de la Spectroscopie dans le Domaine du Temps (SDT). L'application de la méthode SDT à l'étude du comportement diélectrique de cristaux liquides, n'a été effectuée à part le présent travail [11] que par Kadiri et col [83]. Ceci nous a permis de mesurer la permittivité diélectrique du 8CB entre 100 KHz et 2 GHz, avec une bonne précision relative de l'ordre de 2%, et surtout de s'affranchir de la contrainte du groupe de Lille qui devait utiliser trois à quatre systèmes de mesure différents pour établir le spectre de relaxation diélectrique du 8CB.

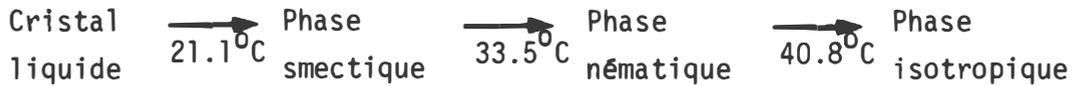
4.2.1 Caractéristiques du cristal liquide 8CB

Le cristal liquide 8CB (4 - cyano 4 octylbiphenyl) a pour formule développée:



Cette molécule possède un moment dipolaire de forte amplitude, porté essentiellement par la liaison CN et dirigé selon son axe longitudinal. Ce matériau présente les

températures de transition suivantes:



Ce produit a été fourni par la compagnie BDH (la référence commerciale est K24), et a été utilisé tel quel sans autre purification ni préparation lors des mesures diélectriques.

4.2.2 Méthode expérimentale

Nous avons utilisé la méthode des réflexions multiples par un échantillon placé à l'extrémité de la ligne de transmission. Dans un tel cas, nous avons montré (Eq. 2.24) que la permittivité diélectrique complexe ϵ^* est donnée par:

$$\epsilon^* = \frac{c}{j\omega l} \frac{v(\omega) - r(\omega)}{v(\omega) + r(\omega)} \times \cotg x \quad (4.5)$$

avec $x = \omega l \epsilon^{*1/2} / c$

La relation 4.5 permet de déterminer avec une bonne précision, la permittivité diélectrique de matériaux modérément à fortement polaires. Dans le cas de corps faiblement polaires, la résolution de la différence de signaux $V_0(t) - R(t)$ n'est pas suffisante pour permettre la détermination précise de la permittivité.

Pour la méthode SDT, le cristal liquide 8CB soulève certaines exigences contradictoires. D'un point de vue diélectrique, le 8CB est un corps dont la permittivité statique est relativement faible (ϵ_0 de l'ordre de 10). Il possède une relaxation basses fréquences et son domaine de relaxation s'étend de quelques centaines de kilohertz à quelques gigahertz. Expérimentalement, ces constatations résultent en une réponse $R(t)$ qui n'est pas prononcée et qui n'atteint son état d'équilibre que pour des temps relativement longs.

Pour un choix de longueur électrique de cellule de mesure permettant une appréciation convenable de la réponse $R(t)$, l'utilisation de l'expression (4.5) nous donne des résultats erronnés pour la permittivité car le signal somme $V_0(t) + R(t)$ n'atteint pas l'équilibre à l'intérieur de la fenêtre d'observation.

Dans ce cas, il est beaucoup plus indiqué d'utiliser la méthode de différence adaptée aux réflexions multiples par l'échantillon placé à l'extrémité de la ligne, c'est-à-dire que c'est la configuration en circuit ouvert qui est considérée. Cette méthode a été développée à la section 2.3.4 du second chapitre. Elle est basée sur la différence entre les signaux réfléchis par un échantillon diélectrique

de référence dont la permittivité ϵ_s^* est connue et par l'échantillon à étudier dont la permittivité ϵ_x^* est donnée par (Éq. 2.32):

$$\epsilon_x^* - \epsilon_s^* = \epsilon_s^* \left(\frac{r_s(j\omega) - r_x(\omega)}{v(\omega) - r_s(\omega)} \right) \left[\frac{1 + j\omega \left(\frac{\gamma l \epsilon_s^*}{c f_s} \right) - \frac{1}{3} \left(\frac{\omega l}{c} \right)^2 \epsilon_s^*}{1 - \left(j\omega \frac{\gamma l \epsilon_s^*}{c f_s} - \frac{\epsilon_s^* (\omega l)^2}{3\omega^2} \right) \left(\frac{r_s(\omega) - r_x(\omega)}{v(\omega) - r_s(\omega)} \right)} \right] \quad (4.6)$$

où $r_s(\omega)$ et $r_x(\omega)$ sont les transformées de Laplace des signaux réfléchis par la référence $R_s(t)$ et par l'échantillon inconnu $R_x(t)$, et où f_s correspond au facteur de propagation $x \cotg x$.

L'avantage majeur de cette méthode est que le signal temporel $V_0(t) - R_s(t)$ atteint l'équilibre beaucoup plus rapidement que $V_0(t) + R(t)$ présent dans l'expression 4.5. Les deux autres signaux correspondant aux numérateurs des expressions (4.5) et (4.6), sont identiques.

Dans le cas où l'échantillon diélectrique de référence est un corps non polaire, de faible permittivité ϵ_s , la réponse $R_s(t)$ est une réplique du signal $V(t)$ retardé d'un temps $\Delta t = 2l\epsilon_s/c$ où c est la vitesse de la lumière. Les transformées des signaux incident et réfléchi par la référence sont reliés par l'expression 2.33. Lorsque le

facteur géométrique γ est égal à 1, le signal $v(\omega) - r_s(\omega)$ est remplacé par

$$r_s(\omega) \left[\exp(j\omega \frac{2\gamma l \epsilon}{c}) - 1 \right]$$

Donc, avec cette méthode de différence dont la référence est constituée d'un corps diélectrique non polaire et ayant une faible permittivité ϵ_s , nous n'aurions besoin que du signal $R_s(t)$ réfléchi par l'échantillon de référence qui atteint l'équilibre beaucoup plus rapidement que la somme $V_0(t) + R(t)$ apparaissant dans (4.5). Cette différence de comportement à l'infini est illustrée sur la figure (4.3). Le choix d'une telle méthode permet donc d'éviter les conséquences expérimentales de la tronquature du signal apparaissant au dénominateur de (4.5) à cause de la longueur finie de la fenêtre d'observation.

L'étude diélectrique du cristal liquide 8CB a été effectuée selon cette méthode de différence avec terminaison en circuit ouvert. Comme la cellule de mesure est de l'ordre de 6 mm et que la relaxation du 8CB est quasiment terminée autour du gigahertz, le terme de correction à hautes fréquences $\epsilon_s(\omega l/c)^2$ apparaissant dans l'expression 4.6 a une contribution négligeable et n'est donc pas considéré. Nous avons pris l'air comme échantillon de référence, ainsi sa permittivité ϵ_s est égale à l'unité ($\epsilon_s = 1$) et le facteur

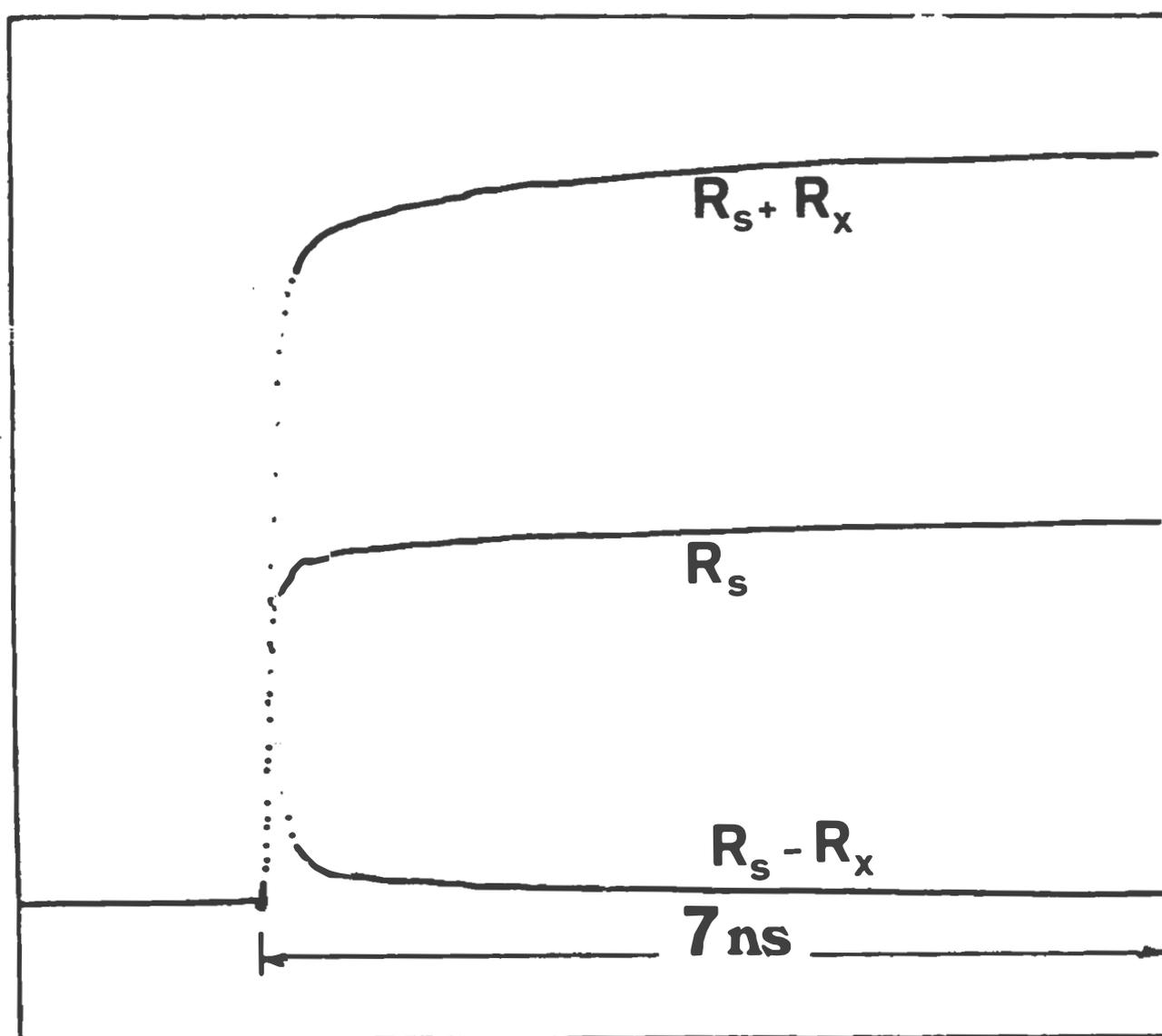


Figure 4.3 : différence de comportement à l'infini. R_x est le signal réfléchi par l'échantillon et R_s l'est par l'air.

de propagation f_s est aussi remplacé par 1 dans l'expression (4.6) permettant le calcul de la permittivité ϵ_x^* inconnue du 8CB. En tenant compte de la relation existante entre les signaux incident $V_0(t)$ et réfléchi par l'air (Expression 2.33) avec $\gamma = 1$, et en développant les exponentielles dans la relation (2.34), on obtient pour ϵ_x^* la relation utilitaire suivante:

$$1 = \left[\frac{r_s(\omega) - r_x(\omega)}{j\omega 2\gamma l c} \right] \frac{1 + j\omega \gamma l c / c - 1/3(\omega l c / c)^2}{1 - 1/2 \left[\frac{r_s(\omega) - r_x(\omega)}{r_s(\omega)} \right]} \quad (4.7)$$

Cette relation requiert la connaissance des deux signaux réfléchis par l'air et par l'échantillon de cristal liquide. A la figure 4.4, sont illustrés les signaux typiques rencontrés lors de cette étude.

La fenêtre d'observation totale telle qu'indiquée à la figure 4.4 est de 8.8 nanosecondes, et résulte de l'agencement des lignes coaxiales du système de transmission et de la longueur électrique de la cellule de mesure choisie. Dans le cadre de cette étude nous avons, par compromis entre les exigences contradictoires mentionnées précédemment, choisi une cellule dont la longueur électrique est de 6.36 mm. Une telle longueur permet d'obtenir une réponse $R(t)$ du cristal liquide qui soit suffisamment importante pour que les valeurs de permittivité soient exactes à basses fréquences.

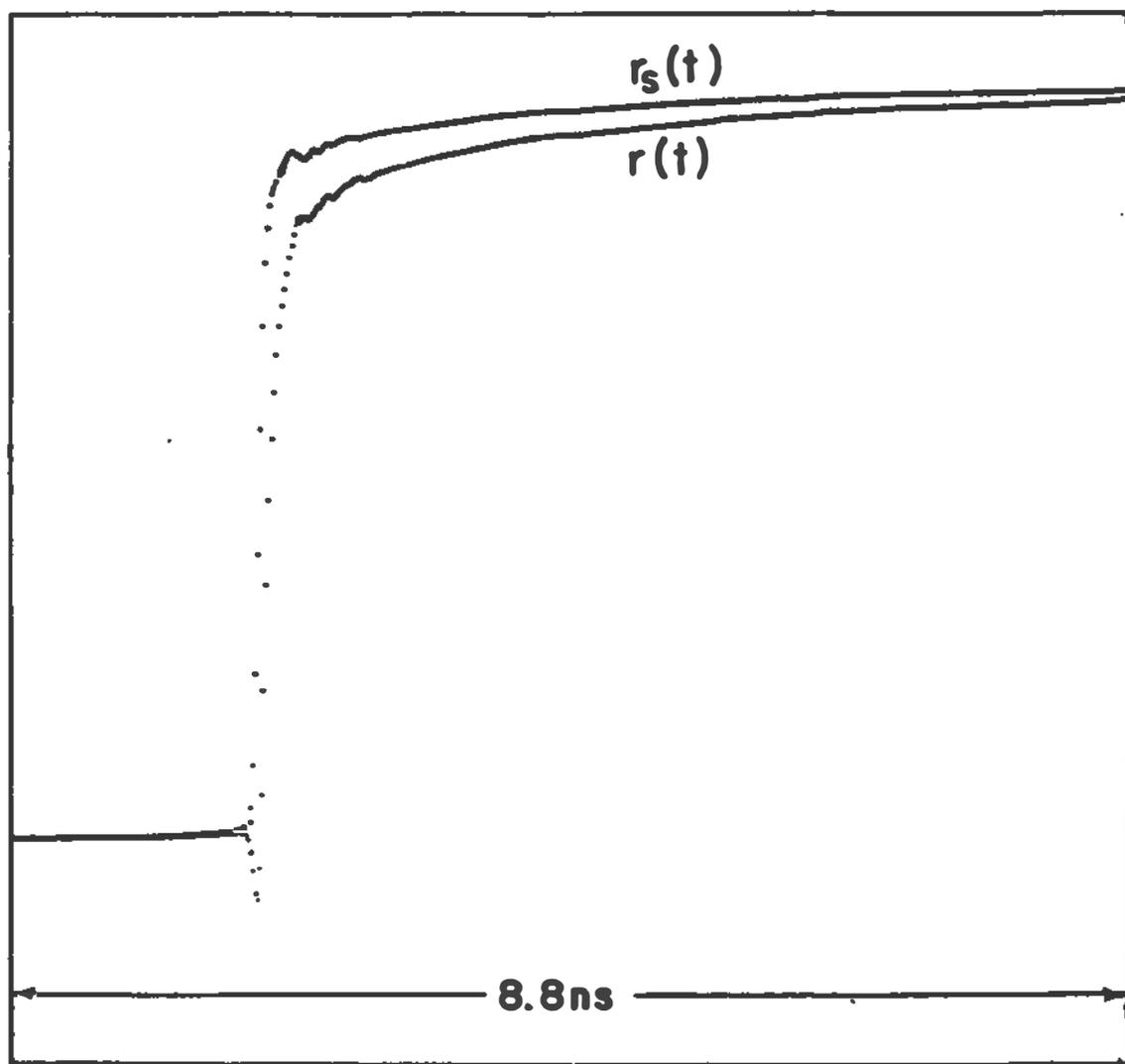


Figure 4.4 : signaux typiques pour le cristal liquide 8CB. $r(t)$ est le signal réfléchi par l'échantillon et $r_s(t)$ l'est par l'air.

Cependant, à cause du facteur de propagation $X \cotg X$, la limite hautes fréquences est réduite lorsque la longueur est appréciable. Dans le cas présent du 8CB, la limite hautes fréquences atteinte avec une telle cellule est de 2 GHz qui est tout à fait acceptable car le processus de relaxation du 8CB est quasiment terminé autour de cette fréquence. Nous avons testé la validité des résultats obtenus pour des fréquences élevées en utilisant une cellule dont la longueur électrique est de .986 mm permettant une évaluation précise de la permittivité diélectrique du 8CB jusqu'à une fréquence de 5 GHz. Il y a une concordance parfaite des résultats jusqu'à 2 GHz et nous n'observons aucune relaxation hautes fréquences avec la petite cellule.

Ainsi avec cette cellule de 6.36 mm (fig. 4.5), nous couvrons tout le domaine fréquentiel (100 KHz à 2 GHz) d'intérêt pour le cristal liquide 8CB, et ce en une seule mesure. La partie effective du signal, libre de toute réflexion parasite est de $\tau = 7$ ns. Dans la figure 4.3, la différence de signaux $r_s(t) - r_x(t)$ n'atteint pas nécessairement la ligne d'équilibre. Pour tenir compte de ceci, nous ajoutons un prolongement de forme exponentielle à la différence de signaux pour $t > \tau$. Les paramètres de cette forme exponentielle sont déterminés par une méthode de moindres carrés à partir du signal $r_s(t) - r_x(t)$ observé. Nous avons testé cette procédure d'extrapolation en ajoutant

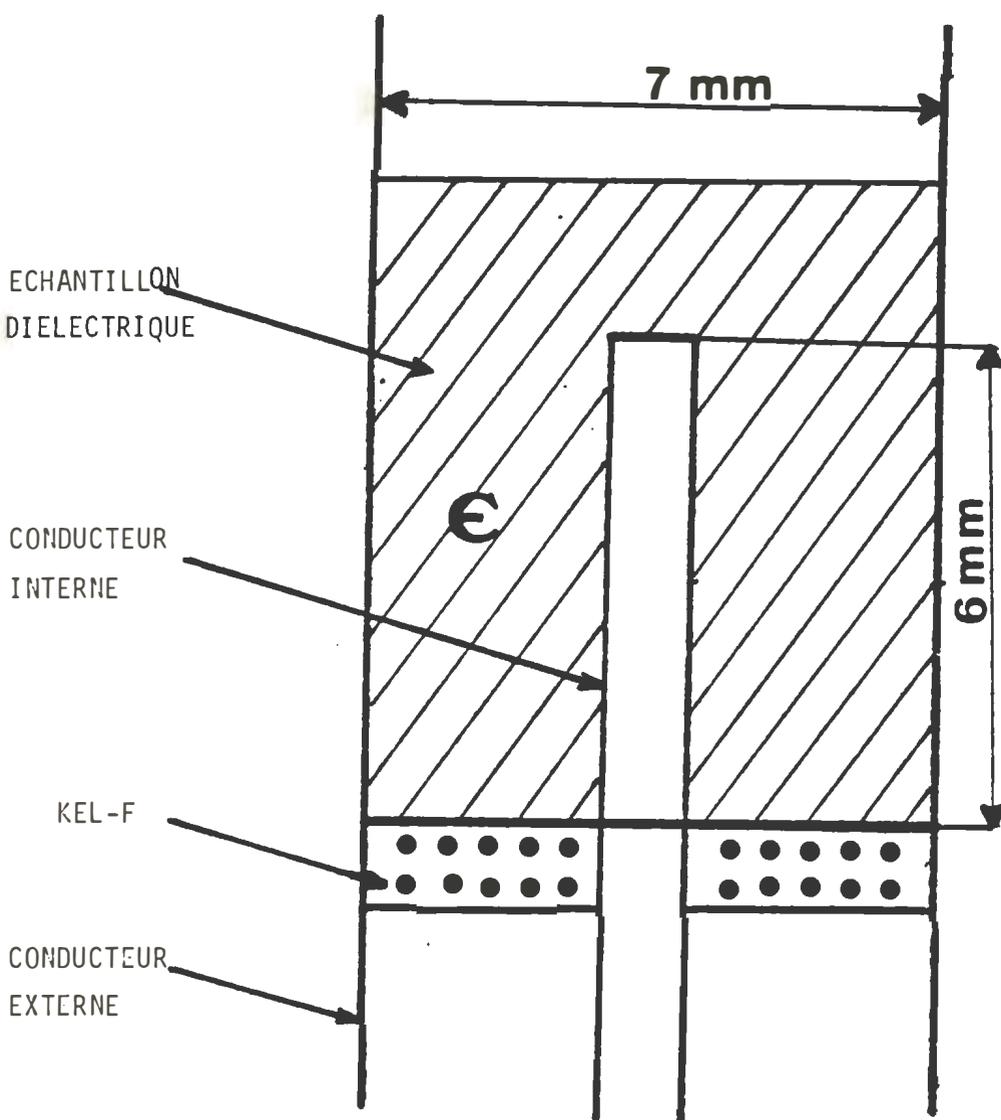


Figure 4.5 cellule de mesure pour le cristal liquide 8CB.

cette forme exponentielle à partir de différents points situés entre 6 ns et 7 ns. Dans tous les cas, nous avons obtenu une consistance interne parfaite entre les résultats et un très bon accord avec les valeurs les plus précises de la permittivité statique ϵ_0 rapportées antérieurement [7].

Lors de ces mesures de la permittivité diélectrique ϵ_x^* du 8CB, nous n'avons pas utilisé de champ magnétique pour orienter l'axe directeur dans la phase nématique.

La température de l'échantillon est contrôlée à 0.3°C par une enceinte INRECO à température contrôlée.

4.2.3 Résultats expérimentaux

Nous avons mesuré les propriétés diélectriques dynamiques du cristal liquide 8CB sur un domaine de température incluant la phase isotropique et la phase nématique. Dans la figure 4.6, sont reportés les résultats de la partie réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' de la permittivité du 8CB en fonction de la fréquence pour trois températures correspondantes à la phase isotropique (70.0°C, 50.0°C et 41.5°C); la température de transition de phase isotropique/nématique est $T_{NI} = 40.8^\circ\text{C}$. Il y a un décalage progressif de la fréquence de relaxation principale correspondante au maximum d'absorption, vers les hautes fréquences. La différentiation entre ces graphiques est

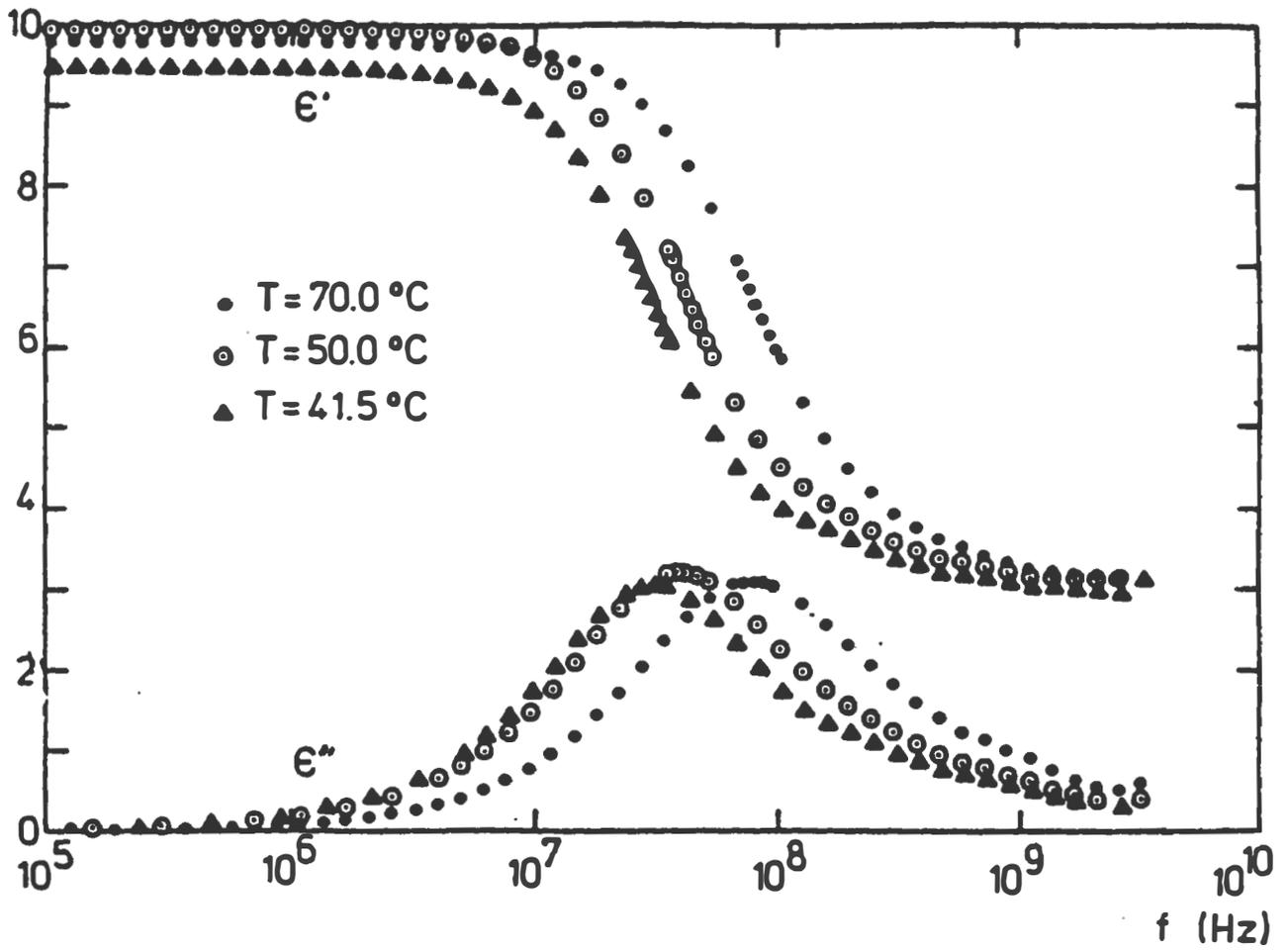


Figure 4.6 : dependances en fréquence et en température de la permittivité diélectrique complexe du 8CB.

mieux appréciée sur la figure 4.7 où sont indiqués les diagrammes d'Argand pour chaque température. La forme de l'arc obtenu renseigne sur le genre de relaxation, et son extrapolation permet d'obtenir une bonne évaluation de la limite hautes fréquences de la permittivité et qui est indiquée par ϵ_{∞} .

On remarque d'après la figure 4.7 que le comportement de la permittivité est similaire pour les trois températures à hautes fréquences. Dans chaque cas l'arc $\epsilon''(\epsilon')$ s'apparente plus à un arc incurvé de type Cole-Davidson [23] qui représente une distribution continue de temps de relaxation.

La présentation des résultats expérimentaux dans la phase nématique peut être problématique du fait que nous n'avons utilisé aucun champ magnétique pour aligner l'axe directeur du cristal liquide. Dans la figure 4.8, nous avons comparé nos résultats de la permittivité statique ϵ_0 avec ceux de Thoen et Menu [7] et de Druon et Wacrenier [8,9]. Il y a un parfait accord entre les résultats des différents contributeurs. Pour toutes les températures, les déviations par rapport aux résultats de Thoen et Menu [7] sont inférieures à 2%. Les valeurs rapportées par ces auteurs peuvent à juste titre être considérées comme les plus précises car évaluées à partir de mesures avec un pont de capacitance de précision. De plus, dans la phase nématique

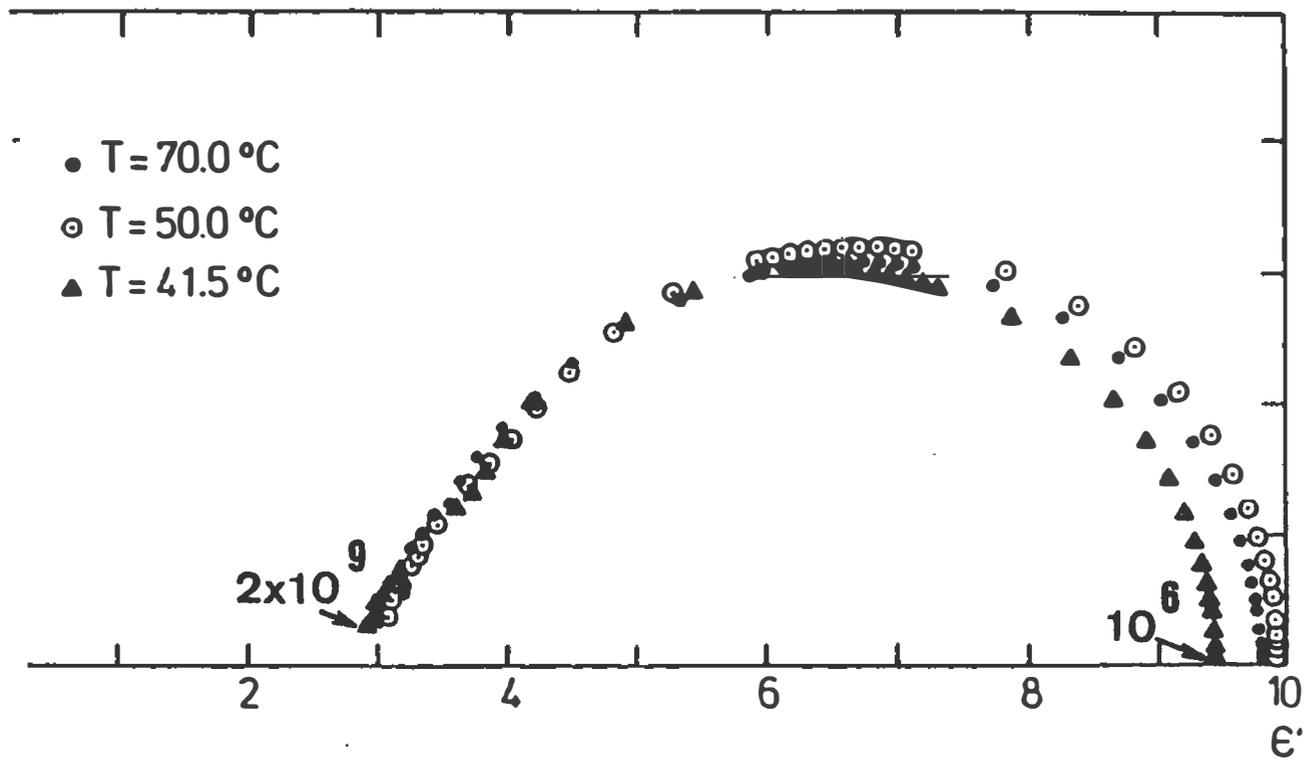


Figure 4.7 : diagrammes d'Argand correspondants aux résultats de la figure 4.6 .

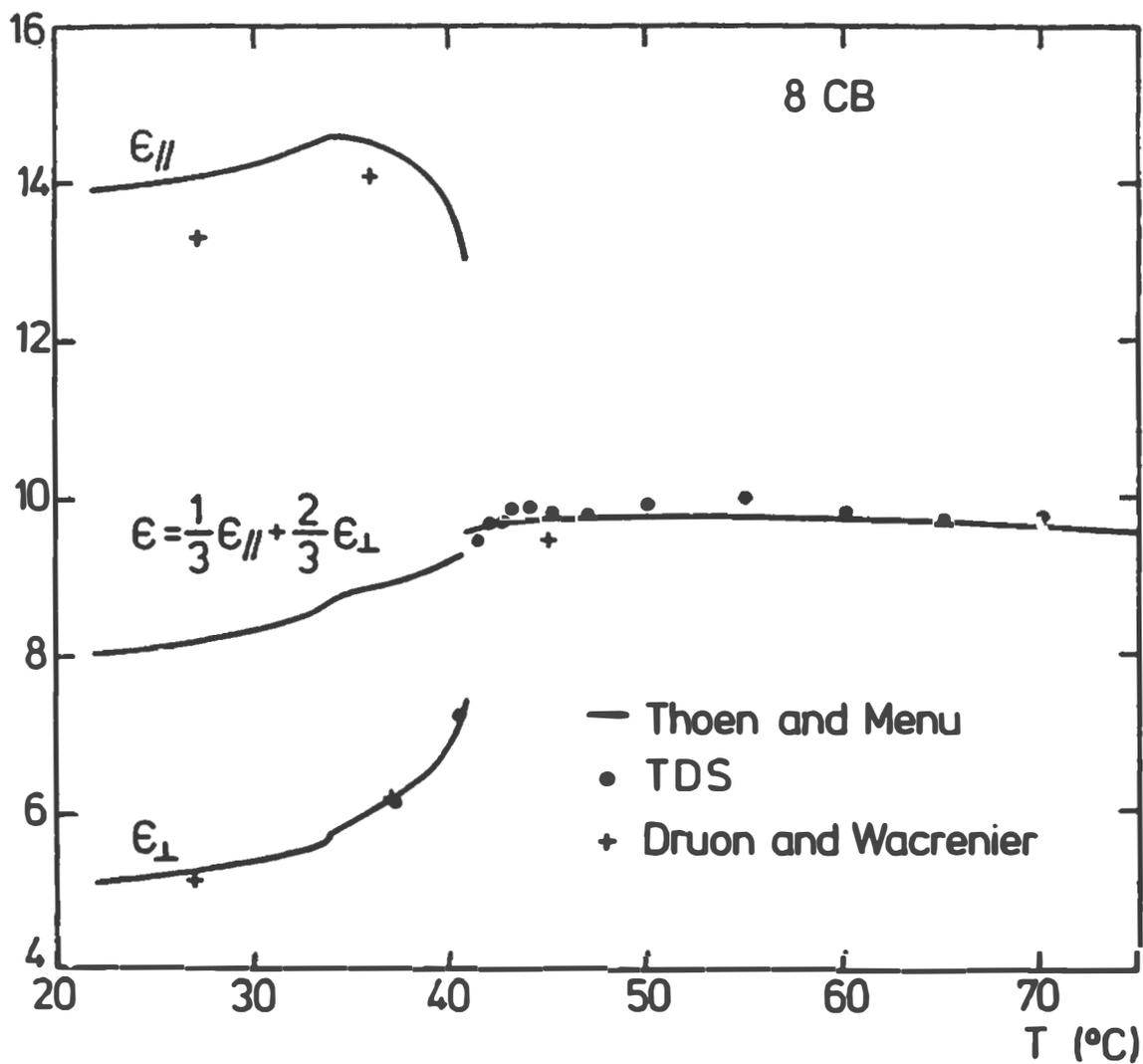


Figure 4.8 : comparaison de la dependance en temperature de la permittivité statique du 8CB .

les résultats concordent, indiquant ainsi que nos valeurs de ϵ_0 correspondent à celles de la composante perpendiculaire ϵ_{\perp} de la permittivité statique. C'est-à-dire que même en l'absence d'un champ magnétique orienteur, l'axe directeur du cristal liquide était orienté perpendiculairement au champ électrique. Lorsque l'échantillon de cristal liquide est placé dans la cellule, il y a un alignement uniforme à cause des effets de surface, et ainsi l'axe directeur en phase nématique est orienté naturellement dans une position perpendiculaire au champ électrique.

Dans les figures 4.9 et 4.10, les résultats $\epsilon'(f)$ et $\epsilon''(f)$ correspondants à $T = 37.3^{\circ}\text{C}$ dans la phase nématique, et à $T = 45.0^{\circ}\text{C}$ dans la phase isotropique ainsi que le diagramme d'Argand ϵ_{\perp}'' (ϵ_{\perp}') sont donnés. Ces résultats sont comparés à ceux de Druon et Wacrenier [8,9] obtenus avec une méthode fréquentielle conventionnelle. La comparaison porte tant sur $T = 37^{\circ}\text{C}$ dans la phase nématique que pour une température ($T = 45^{\circ}\text{C}$) dans la phase isotropique. Les diagrammes d'Argand (Fig. 4.10) révèlent une déviation entre nos résultats et ceux de Druon et Wacrenier qui est de même nature tant dans la phase isotropique que dans la phase nématique. Cette déviation semble être plus prononcée dans la région basses fréquences.

Dans la figure 4.10, l'arc représentatif de ϵ'' en

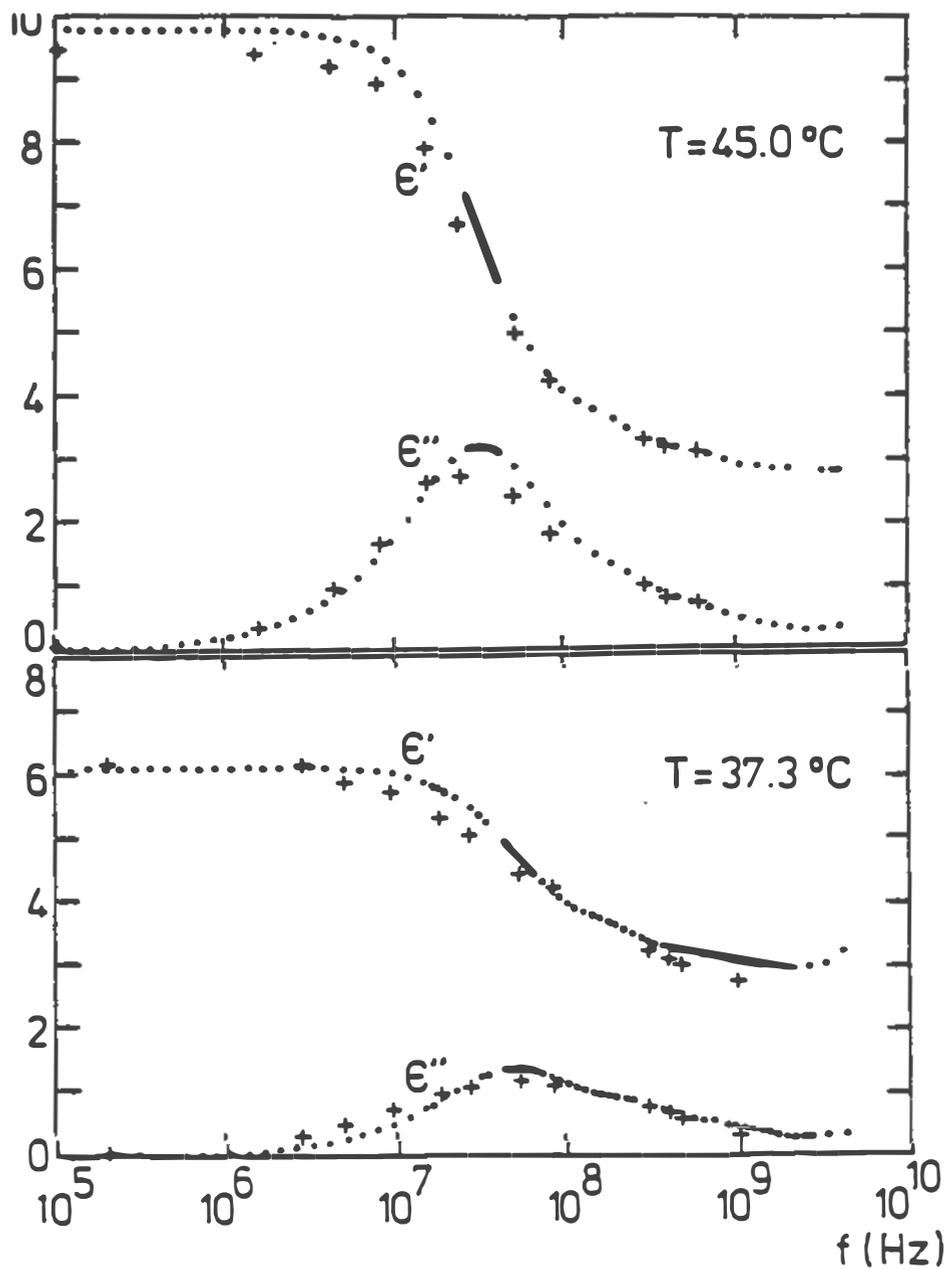


Figure 4.9 : dependance fréquentielle de la permittivité dielectrique du 8CB pour 2 temperatures. Les + correspondent aux résultats de Druon et Wacrenier.

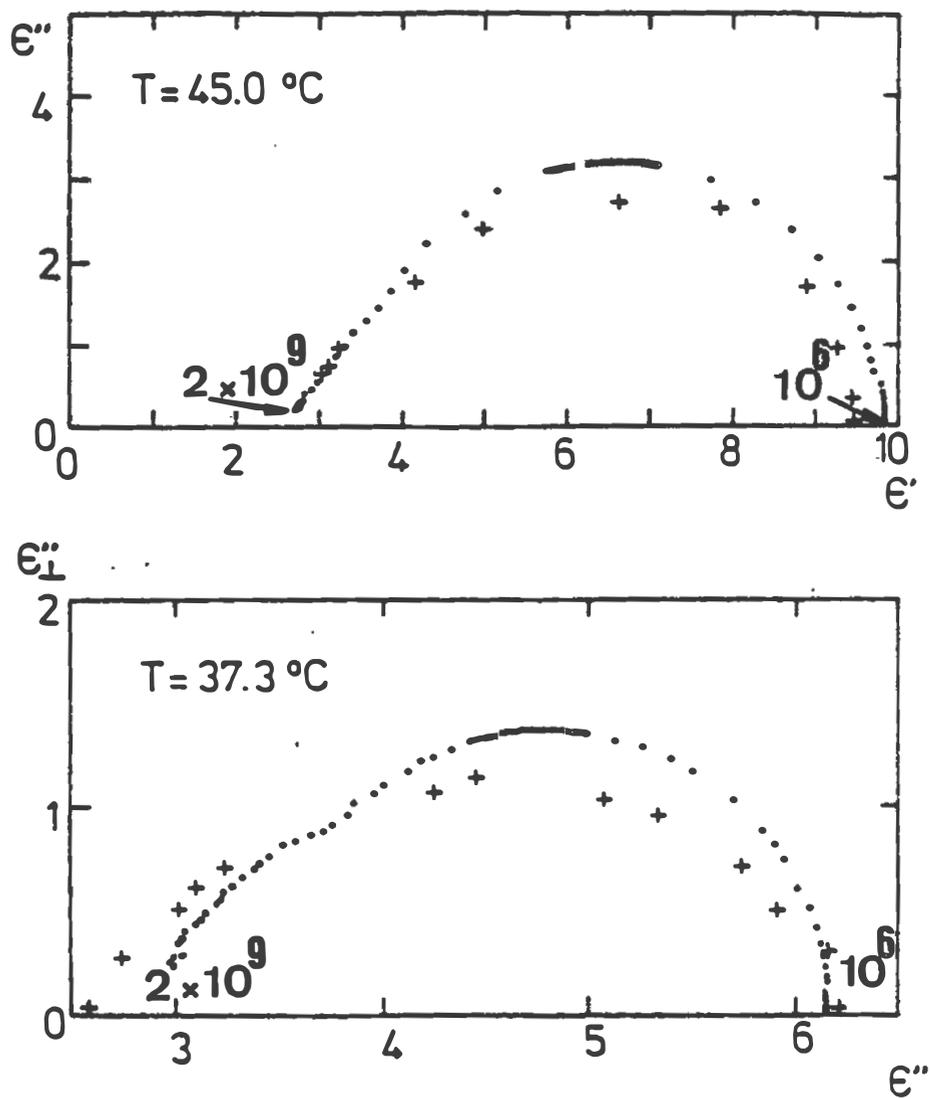


Figure 4.10 : diagrammes d'Argand correspondant aux résultats de la figure 4.9 .

fonction de ϵ' à 37.3°C est de type Cole-Davidson et est beaucoup plus prononcé que dans la phase isotropique. De plus à hautes fréquences, on observe l'émergence d'un nouvel ensemble de processus de relaxation diélectrique dans la phase nématique.

4.2.4 Analyses et discussion

Pour un matériau caractérisé par un ensemble de processus de relaxation diélectrique tel le cristal liquide 8CB, il est possible de calculer approximativement la fonction de distribution $G(\ln\tau)$ des temps de relaxation à partir du comportement fréquentiel des parties réelle $\epsilon'(\omega)$ et imaginaire $\epsilon''(\omega)$ de la permittivité diélectrique.

La recherche des fonctions de distribution des temps de relaxation peut être effectuée soit par une méthode analytique de superposition de différents types de relaxation préalablement définis, ou soit par une méthode d'analyse numérique directement à partir des données expérimentales. La méthode analytique consiste à chercher une concordance entre le spectre à analyser et une combinaison de spectres théoriques représentant différents types de relaxation "élémentaires" tels les modèles de type Debye ou de Cole-Cole. Cette méthode nécessite de postuler par hypothèse des modèles de relaxation. Lorsque le spectre à analyser est défini pour un grand nombre de points expérimentaux en

fréquence, il est possible de déterminer la fonction de distribution $G(\ln\tau)$ des temps de relaxation sans faire d'hypothèse sur le type de relaxation. Ceci relève de la méthode d'analyse numérique. Nous adoptons la méthode d'analyse exposée dans Böttcher et Bordewijk [51].

La première approximation de $G(\ln\tau)$ correspond à l'absorption diélectrique $\epsilon''(\omega)$ normalisée, et que nous noterons:

$$G_0(\ln\tau) = \frac{2 \epsilon''(\omega)}{\pi(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)} \quad (4.8)$$

où ϵ_0 et ϵ_∞ sont les valeurs limites de la partie réelle de la permittivité à basses et à hautes fréquences. Comme la fréquence angulaire $\omega = 1/\tau$ où τ est le temps de relaxation, on obtient une meilleure approximation de la fonction de distribution en considérant les différentes différentiations de l'absorption diélectrique $\epsilon''(\omega)$ par rapport à la fréquence:

$$\left(\ln \frac{1}{\omega}\right) = a \epsilon''(\omega) + b \frac{d\epsilon''(\omega)}{d(\ln\omega)} + c \frac{d^2\epsilon''(\omega)}{d(\ln\omega)^2} + d \frac{d^3\epsilon''(\omega)}{(d\ln\omega)^3} + \dots$$

La première approximation (Eq. 4.8) correspond au premier terme de cette expansion, les autres coefficients b , c , d , étant nuls.

Du fait de la symétrie de la fonction intensité, les coefficients d'ordre impair tels b et d dans cette expansion sont nuls, c'est-à-dire que $G(\ln(1/\omega))$ est approximée par:

$$G\left(\ln \frac{1}{\omega}\right) = a\epsilon''(\omega) + c \frac{d^2\epsilon''(\omega)}{(d \ln\omega)^2} \quad (4.9)$$

Par substitution, on obtient le coefficient c égal à l'inverse de a , $c = -a$. Au second ordre selon l'absorption $\epsilon''(\omega)$, la fonction de distribution des temps de relaxation est donnée par:

$$G_2(\ln\tau) = \frac{2}{\pi(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)} \left[\epsilon''(\omega) - \frac{d^2\epsilon''(\omega)}{(d \ln\omega)^2} \right] \quad (4.10)$$

De la même façon, on peut approximer la fonction de distribution $G(\ln\tau)$ à partir du comportement fréquentiel de la partie réelle de la permittivité $\epsilon'(\omega)$. Du fait des propriétés de $\epsilon'(\omega)$, les coefficients correspondants à $\epsilon'(\omega)$ et aux différentes dérivations par rapport à $\ln\omega$ d'ordre pair sont nuls. L'approximation au premier ordre est donné par:

$$G_1(\ln\tau) = \frac{1}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \frac{d\epsilon'(\omega)}{d \ln\omega} \quad (4.11)$$

L'utilisation des différentes approximations de la fonction de distribution des temps de relaxation données par les

relations 4.8 pour G_0 , 4.11 pour G_1 et 4.10 pour G_2 , permet de séparer les différentes fréquences de relaxation lorsqu'elles ne peuvent être distinguées directement.

A partir des mesures diélectriques que nous avons effectuées sur le cristal liquide 8CB, nous évaluons les différentes approximations G_0 , G_1 et G_2 de la fonction de distribution des temps de relaxation. L'évaluation précise de G_0 , G_1 et G_2 requiert la connaissance de ϵ' et de ϵ'' pour un très grand nombre de fréquences. Avec la méthode SDT, nous pouvons générer autant de points que désiré à l'intérieur du domaine fréquentiel d'applicabilité.

Dans la figure 4.11, les quantités G_0 , G_1 et G_2 pour le 8CB sont portées en graphique en fonction de la fréquence pour deux températures $T = 60^\circ\text{C}$ et $T = 41.5^\circ\text{C}$ dans la phase isotropique. Dans la figure 4.12 les mêmes quantités (G_0 , G_1 , G_2) correspondantes à la composante perpendiculaire ϵ_{\perp}^* de la permittivité sont données en fonction de la fréquence pour deux températures $T = 40.5^\circ\text{C}$ et $T = 37.3^\circ\text{C}$ dans la phase nématique.

Sur les 4 graphiques (Fig. 4.11 et 4.12), on observe clairement que des pics apparaissent pour les dérivées de $\epsilon'(\omega)$ et de $\epsilon''(\omega)$, indiquant ainsi une superposition de processus de relaxation.

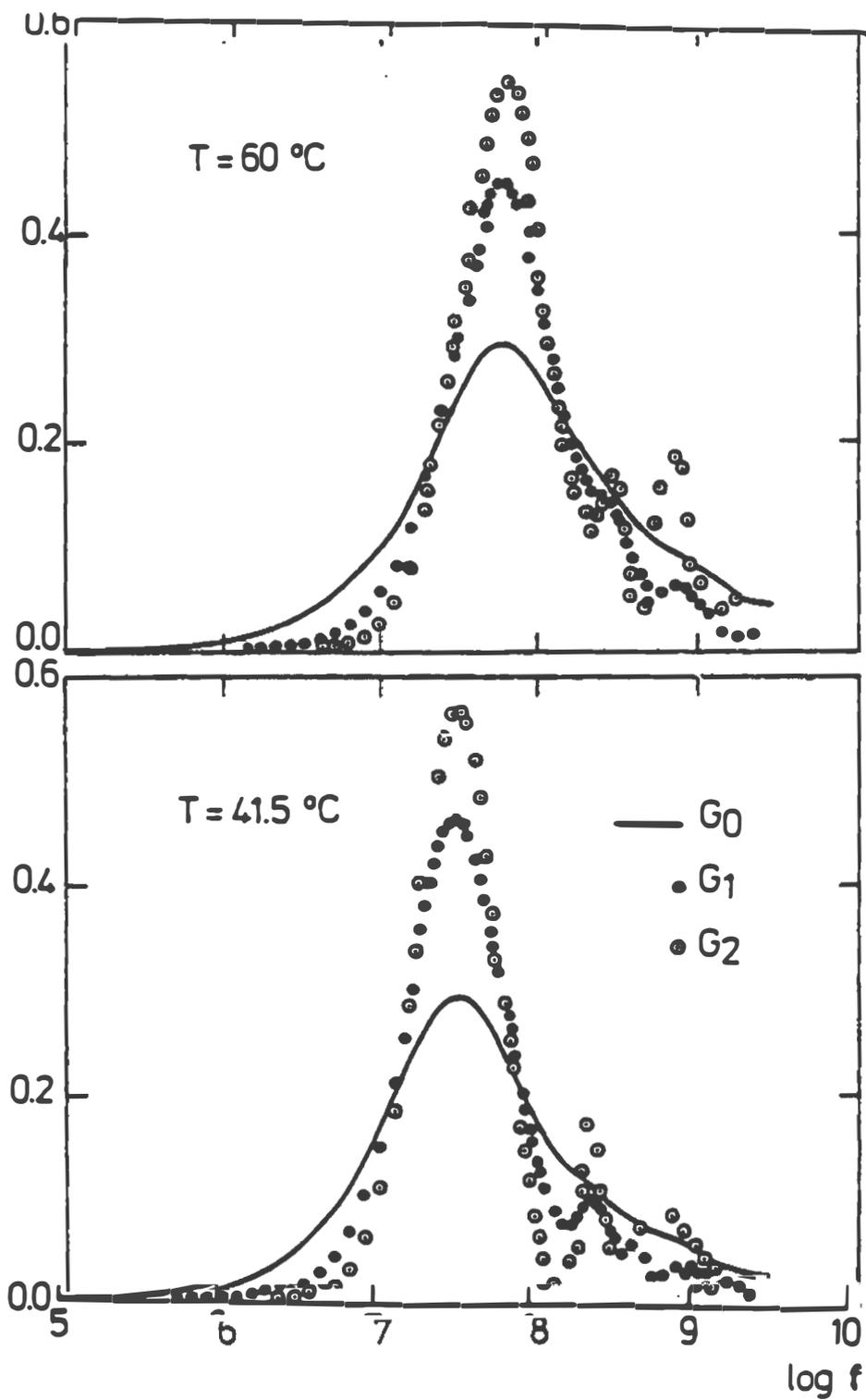


Figure 4.11 : les trois premières approximations de la fonction de distribution des temps de relaxation du 8CB.

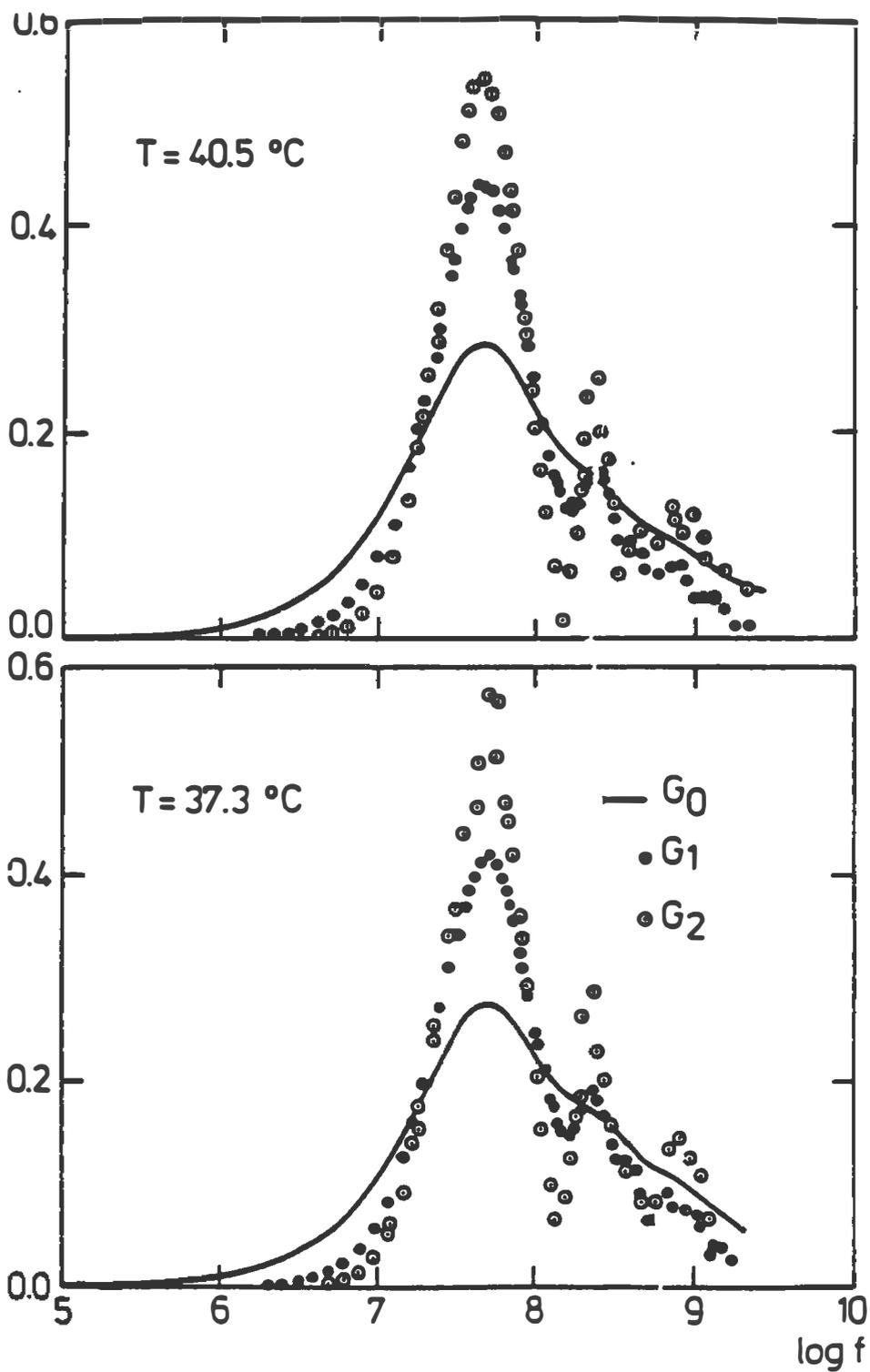


Figure 4.12 : les différentes approximations de la fonction de distribution du 8CB dans la phase nématique.

Pour les quatre températures indiquées, deux dans la phase nématique (37.3°C et 40.5°C) et deux dans la phase isotropique (41.5°C et 60.0°C); trois processus de relaxation dont les fréquences correspondantes sont indiquées dans le tableau 4.1, sont clairement identifiées à partir de l'analyse des fonctions G_0 , G_1 et G_2 . On remarque que tant dans la phase nématique qu'isotropique, les fréquences f_2 et f_3 demeurent quasiment inchangées et que seule la fréquence f_1 montre une dépendance appréciable en température indiquant ainsi que le processus de relaxation qui lui correspond est thermiquement activé. Ceci est clairement visible sur le diagramme d'Arrhenius indiqué à la figure 4.13 et correspondant à la variation de $\ln(f_1)$ en fonction de l'inverse de la température et ce pour toutes les températures étudiées dans les phases nématique et isotropique. L'influence de la température sur les autres processus peut être considérée comme négligeable.

La décomposition spectrale à $T = 37.3^\circ\text{C}$ est comparée à celle rapportée par Wacrenier, Druon et Lippens [10]. Ces auteurs décomposent le domaine de relaxation en domaines élémentaires de type Debye. Les fréquences de relaxation rapportées sont $f_1' = 12,9$ MHz, $f_2' = 69.7$ MHz et $f_3' = 370$ MHz. On peut considérer le processus correspondant à $f_2' = 69.7$ MHz comme similaire à celui correspondant à notre

TABLEAU 4.1

FREQUENCES DE RELAXATION DU 8CB EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

T°C	f_s (MHz)	f_2 (MHz)	f_3 (MHz)
37.3	50.2	203.5	806.0
40.5	43.6	201.8	808.3
41.5	30.5	200.3	812.2
60.0	55.9	202.1	810.6

f_1 , f_2 et f_3 sont les fréquences de relaxation déduites de l'analyse des fonctions G_0 , G_1 et G_2 .

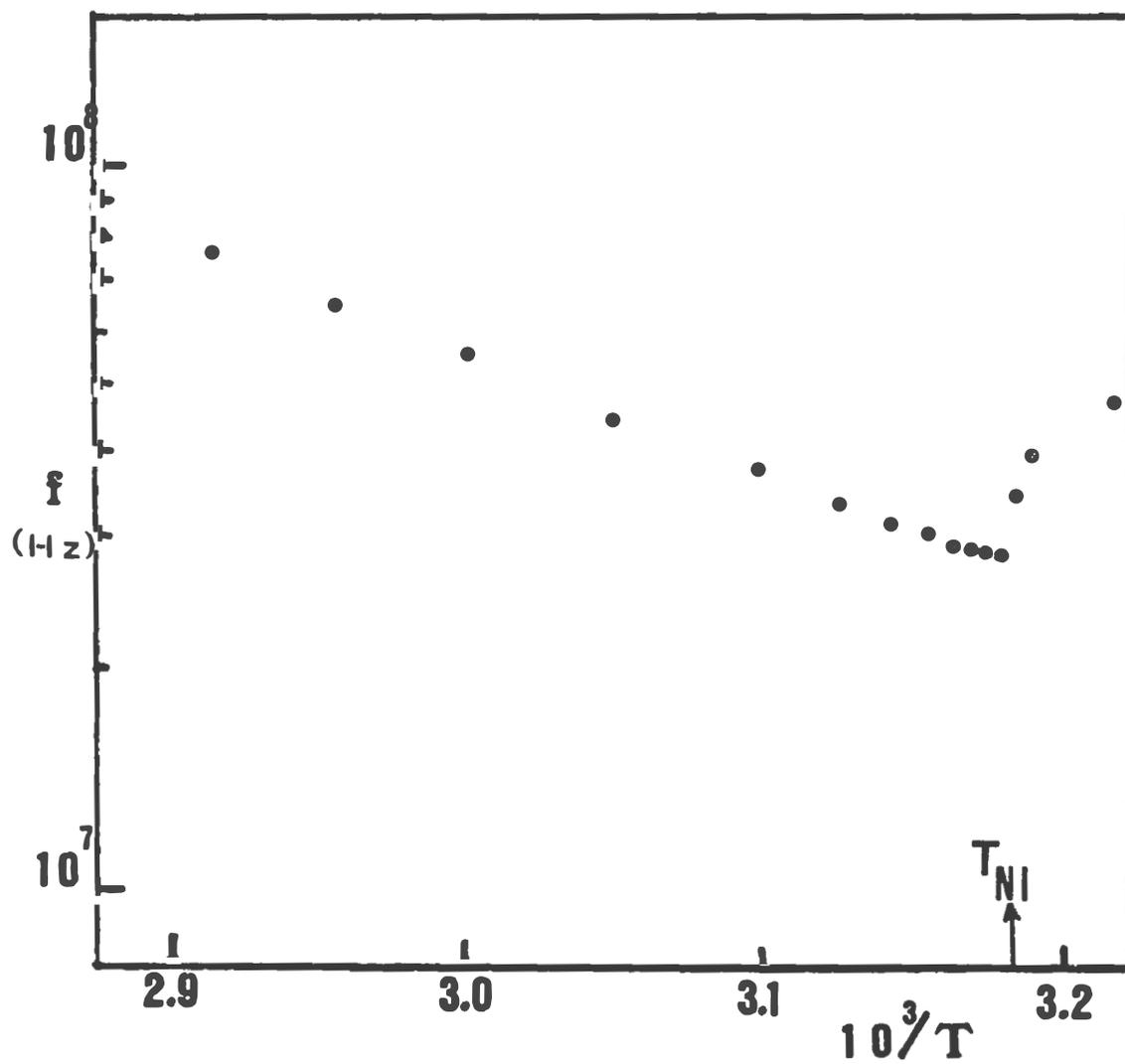


Figure 4.13 : variation de la fréquence f_1 de relaxation en fonction de l'inverse de la température.

valeur $f_1 = 50$ MHz.

La valeur $f_3' = 370$ MHz rapportée peut être identifiée à une moyenne des deux fréquences f_2 et f_3 que nous avons évaluées. Cependant la fréquence de relaxation de 12.9 MHz rapportée par ces auteurs [10] ne peut être identifiées à aucune des fréquences de relaxation que nous avons calculées ni à une combinaison de ces dernières.

On peut considérer que la fréquence de relaxation f_1 autour de 50 MHz de la composante perpendiculaire ϵ_{\perp}^* dans la phase nématique correspond au mouvement de réorientation de la composante longitudinale du moment dipolaire de la molécule du crystal liquide 8CB ayant une inclinaison constante par rapport à l'axe directeur du crystal liquide. Les mécanismes de relaxation à plus hautes fréquences sont plutôt associés aux mouvements intra-moléculaires [10,47].

4.2.5 Conclusion

Dans ce travail, l'étude des propriétés diélectriques d'un cristal liquide effectuée avec la méthode de spectroscopie dans le domaine du temps, est présentée. Nous avons obtenu des résultats de permittivité sur une large bande de fréquence (100 KHz à 2 GHz). Ces résultats se comparent avantageusement avec ceux obtenus par d'autres méthodes incluant les méthodes les plus précises à basses

fréquences, et rapportés antérieurement [7]. Les résultats de permittivité obtenus dans la phase nématique suggèrent un alignement parfait des molécules selon l'axe de la cellule de mesures. L'axe directeur du cristal liquide est orienté perpendiculairement au champ électrique à cause des effets de surface.

Le phénomène de relaxation correspondant à la réorientation du dipole selon son axe longitudinal que nous avons identifié est en accord avec les résultats antérieurs [10].

Du fait de la possibilité d'avoir une information continue sur les propriétés diélectriques à partir d'une seule mesure, la méthode de SDT s'avère être une méthode puissante pour l'étude des cristaux liquides.

CHAPITRE V

COMPORTEMENT DIELECTRIQUE DE MICROEMULSIONS

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de l'étude portant sur les propriétés diélectriques des microémulsions du genre eau-dans-huile. Les microémulsions sont des solutions macroscopiquement monophasiques, transparentes et isotropes, composées de deux solvants non miscibles tels l'eau et l'huile et d'un système actif constitué généralement d'un tensio-actif sous forme d'un détergent et d'un alcool. Schématiquement, une microémulsion peut être considérée comme une dispersion très fine d'un solvant dans l'autre, l'un constituant la phase dispersée l'autre la phase continue et ayant une tension interfaciale très basse entre elles.

Depuis les années cinquantes, l'étude des microémulsions a connu un essor considérable en raison de leur importance technologique dans la récupération améliorée d'hydrocarbures, et de leur utilisation dans différents procédés industriels tels l'élaboration de produits chimiques ou pharmacologiques et dans les industries de détergent.

Depuis le début de l'exploitation pétrolière, les différentes améliorations apportées ont permis de récupérer en moyenne le quart du pétrole contenu à l'origine dans les

gisements découverts. C'est-à-dire que pour une tonne de pétrole extraite, on abandonne trois tonnes au fond du gisement [88,89]. Chaque fois que de nouvelles techniques, permettant d'accroître l'efficacité d'exploitation en améliorant le taux de récupération de quelques points seulement, sont mises en applications, d'énormes quantités de pétrole deviennent potentiellement disponibles. La limitation du taux de récupération du pétrole à environ 25%, est intimement liée à la façon dont est constitué le gisement. Le brut formé d'un très grand nombre de composés hydrocarbonés, des plus légers aux plus lourds, est contenu dans les pores de la roche réservoir. En fait le brut est sous forme de gouttelettes qui adhèrent à la paroi rocheuse à cause des forces capillaires, et qui y restent ainsi piégées. Les dimensions des pores, l'existence d'une tension interfaciale élevée entre l'huile et l'eau et la différence de mobilité entre l'huile et l'eau expliquent ce piégeage.

La pression due à l'existence de gaz dans le gisement délimité par des couches imperméables, facilite dans un premier temps l'exploitation du gisement: l'huile jaillit spontanément en surface. Dans un second temps, l'exploitation du gisement est prolongée par pompage, par injection de gaz permettant l'augmentation de la pression et par balayage du gisement par de l'eau sous pression. Comme le brut résiduel dans le gisement représente encore en

moyenne 80% de la quantité initiale, de nouvelles techniques doivent être développées pour le récupérer. Parmi ces dernières, on note les techniques pour fluidifier le brut par la chaleur ou par injection de gaz qui lui sont miscibles et les techniques consistant à réduire les tensions interfaciales pour solubiliser le pétrole dans l'eau en ajoutant des additifs chimiques. Cette dernière technique est la plus prometteuse et consiste en fait à former des microémulsions avec de l'huile résiduelle et de l'eau salée qui se trouvent dans le gisement, auxquelles on ajoute des mélanges de tensioactifs et d'alcools. La faible viscosité des microémulsions assure un balayage macroscopique de façon aisée. Dans des conditions favorables, le taux de récupération totale peut atteindre 45% de la quantité initiale, soit plus que le double de l'efficacité de l'exploitation réalisée avec les méthodes conventionnelles. Cependant, cette technique utilisant les propriétés des microémulsions est encore limitée au stade expérimental. Plusieurs problèmes doivent être résolus avant de pouvoir adapter cette technique à l'exploitation industrielle des gisements. En plus des problèmes rhéologiques, l'identification des différents paramètres pouvant affecter la structure des microémulsions et l'évaluation de leur importance relative afin de les optimiser, doit être effectuée.

C'est dans ce cadre, qu'un effort certain a été accompli pour comprendre le concept des microémulsions, et différentes études tant expérimentales que théoriques sur le sujet ont été rapportées [15,52]. Il n'est pas nécessaire de considérer des microémulsions réelles d'eau et d'hydrocarbures présentes dans les gisements pour en étudier la formation et la structure, des systèmes simples de laboratoire dont la phase huile est constituée d'un seul élément et dont la phase eau ne contient pas d'électrolytes, suffisent pour effectuer les investigations nécessaires.

C'est dans cette optique, que nous avons entrepris l'étude du comportement diélectrique de microémulsions eau dans huile constituée de toluène et dont le mélange actif est formé de Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) et de Butanol. Cette étude est réalisée avec la méthode SDT et couvre un vaste domaine fréquentiel s'étalant de 10 MHz à quelques GHz. Cependant avant d'y procéder, nous avons effectué avec la même méthode SDT, l'étude du comportement diélectrique de l'eau, qui est également l'élément essentiel des microémulsions que nous projetons d'étudier. Il est tout à fait souhaitable d'étudier le comportement diélectrique des microémulsions ainsi que de leur élément majeur l'eau avec la même méthode expérimentale en l'occurrence la méthode SDT et le même dispositif expérimental afin de minimiser les erreurs. De plus, l'eau constitue un défi de taille pour la

méthode SDT. En effet, de par sa très grande valeur de la permittivité statique et de sa fréquence de relaxation principale située dans le domaine des fréquences micro-ondes supérieures, l'étude de la relaxation diélectrique de l'eau par la méthode SDT est fortement limitée du côté des hautes fréquences. Nous avons tenté et réussi à éloigner cette limite jusqu'à 8 GHz. A notre connaissance, cette limite est la plus élevée jamais rapportée pour l'étude de la relaxation diélectrique de l'eau par la méthode de spectroscopie dans le domaine du temps, utilisant la configuration de la réflexion totale par un échantillon placé dans une ligne en circuit ouvert.

Dans ce qui suit, nous présentons l'étude de la relaxation de l'eau à différentes températures, suivie de l'étude du comportement diélectrique de microémulsions eau-toluène-SDS - Butanol à la température ambiante (20°C).

5.1 COMPORTEMENT DIELECTRIQUE DE L'EAU

De très nombreuses études ont été effectuées sur le comportement diélectrique de l'eau et ce, sur de larges domaines fréquentiels allant jusqu'à 500 GHz et sur de larges plages de température (0 - 100°C). L'ensemble de ces résultats a été présenté sous forme de synthèse par Hasted [12], qui a analysé la relaxation diélectrique de l'eau selon une relaxation de type Cole-Cole, c'est-à-dire selon une

distribution de temps de relaxation. Récemment Kaatze et Uhlendorf [13] ont repris cette analyse et montré que les modèles de relaxation de Debye ou de Cole-Cole pouvaient représenter adéquatement la relaxation de l'eau en considérant toutefois les erreurs dans les valeurs de permittivité rapportées. C'est dans ce cadre que s'inscrit la présente étude. Nous présentons d'abord les résultats relatifs à la température de 20°C pour laquelle les analyses antérieures sont les plus étoffées, ensuite le comportement de la permittivité diélectrique complexe en fonction de la température est étudié.

Avant d'analyser le comportement de l'eau, la méthode expérimentale est rapidement présentée, avec toutefois un accent particulier sur les points qui nous ont permis de réaliser cette étude.

5.1.1 Méthode expérimentale

Les différentes techniques utilisées dans l'étude de l'eau relèvent essentiellement des méthodes fréquentielles. Un signal sinusoïdal de fréquence donnée fourni par un générateur et dont la propagation est libre ou guidée par une structure, est envoyé sur un échantillon d'eau. L'analyse de la réponse permet la détermination de la permittivité.

Il était tout à fait prévisible d'étudier la relaxation

de l'eau comme celles de différents alcools accomplie avec succès, par des techniques relevant de la méthode de la spectroscopie dans le domaine du temps qui permet l'obtention du spectre de ϵ'' comme une fonction continue de la fréquence. Cependant à cause des propriétés diélectriques de l'eau mentionnées précédemment (permittivité statique de l'ordre de 80 et fréquence de relaxation principale autour de 18 GHz), le domaine d'applicabilité de la méthode SDT à l'étude de l'eau est réduit aux alentours de 1 à 2 GHz pour une configuration expérimentale conventionnelle utilisant une cellule dont la longueur mécanique du conducteur central approche zéro.

5.1.1.1 Problèmes techniques dans l'application de la méthode SDT

Dans la méthode de spectroscopie dans le domaine du temps, la réponse temporelle est analysée dans le domaine fréquentiel. Il est donc important de prévoir la bande de fréquences de validité des résultats. Plusieurs paramètres relevant du système de mesure, de la procédure expérimentale et de la méthode d'analyse, affectent la position et la largeur de cette bande de fréquences.

Le système expérimental limite la largeur de la bande de fréquences valide à cause de la forme de la tension appliquée et de son temps de montée, de la fonction de transfert de la cellule de mesure et à cause du système électronique de

détection et d'acquisition des signaux.

Une autre source de limitation de la largeur de bande résulte des conditions dans lesquelles les mesures sont effectuées ainsi que de la largeur de la fenêtre d'observation qui définit l'intervalle de temps entre les points adjacents des signaux incident et réfléchi.

Dans les différentes méthodes d'analyse dans le domaine de la fréquence, la permittivité diélectrique ϵ^* est exprimée selon les transformées de Laplace des signaux incident et réfléchi, par une équation transcendante que l'on ne peut résoudre directement. Des expansions en séries du facteur de propagation $x \cotg x$ où $x = \omega\epsilon^{*1/2}/c$ permettent de solutionner ce problème. La validité de ces expansions est limitée à $|x| < 1$, ce qui d'après l'expression de x réduit fortement la largeur de la bande de fréquences où les résultats dérivés sont valides.

5.1.1.2 Configuration expérimentale pour l'étude de la relaxation de l'eau

La configuration expérimentale utilisée lors de cette étude est celle des réflexions multiples par un échantillon d'eau placé à l'extrémité de la ligne de transmission. Le circuit ouvert ainsi réalisé facilite la procédure expérimentale. La cellule est constituée par une section de ligne rigide en teflon dont le diamètre externe est de deux

millimètres. La longueur électrique de la ligne a été calibrée avec deux références: acétone et méthanol; on obtient $l = 0.154$ mm.

La relation fonctionnelle de la permittivité ϵ^* en fonction des transformées des signaux incident et réfléchi $v(\omega)$ et $r(\omega)$, est donnée par l'expression 2.24 que nous reportons:

$$\epsilon^* = \frac{c}{j\omega l} \frac{v(\omega) - r(\omega)}{v(\omega) + r(\omega)} x \cotg x \quad (5.1)$$

où $x = \omega l \epsilon^{*1/2}/c$ et l est la longueur électrique de l'échantillon. L'expansion du coefficient de propagation $x \cotg x$ converge rapidement pour $|x| < 1$. Cette expansion est exprimée par:

$$x \cotg x = 1 - a \left(\frac{\omega l}{c} \right)^2 \epsilon^* - b \left(\frac{\omega l}{c} \right)^4 \epsilon^{*2} + \dots \quad (5.2)$$

où les coefficients a et b très sensibles aux déviations par rapport à la coaxialité parfaite, sont calibrés par rapport au méthanol. On obtient $a = 0.35$ et $b = 0.020$. La condition $|x| < 1$ nécessaire à la convergence rapide de l'expansion (5.2) est amplement respectée. En effet la fréquence limite de validité de cette expansion est donnée par:

$$f_1 = \frac{c}{2\pi l \epsilon^{*1/2}}$$

Pour la longueur électrique utilisée dans le cas présent

($l = .154$ mm), cette fréquence limite est au moins de 34 GHz, ce qui est largement supérieur aux capacités du système.

Les mesures des signaux sont opérées sur une échelle de 100 picosecondes par division de l'écran de l'oscilloscope à échantillonnage. L'intervalle de temps résultant entre deux points adjacents des signaux est $\Delta t = .882$ ps. Le signal réfléchi par l'échantillon d'eau sera étendu, et la région de plus grande variation comportera assez de points pour permettre une détermination précise de la permittivité.

Lors de cette expérimentation, un grand soin a été apporté aux conditions dans lesquelles on a procédé pour limiter au maximum les influences extérieures (température d'opération et stabilité de l'alimentation électrique) et réduire par des contrôles adéquats les effets dus au jitter électronique et les distortions temporelles des signaux.

5.1.2 Etude diélectrique de l'eau à la température de 20°C

La dépendance fréquentielle de la permittivité diélectrique de l'eau à $T = 20^\circ\text{C}$ est indiquée à la figure 5.1. Nos résultats sont comparés à ceux obtenus par certains chercheurs de l'université de Gottingen (Allemagne) [53,54,55] et rapportées sous forme d'article-synthèse par Kaatze et Uhlendorf [13]. Jusqu'à une fréquence de 6 GHz, on constate que l'écart moyen de la partie réelle de la

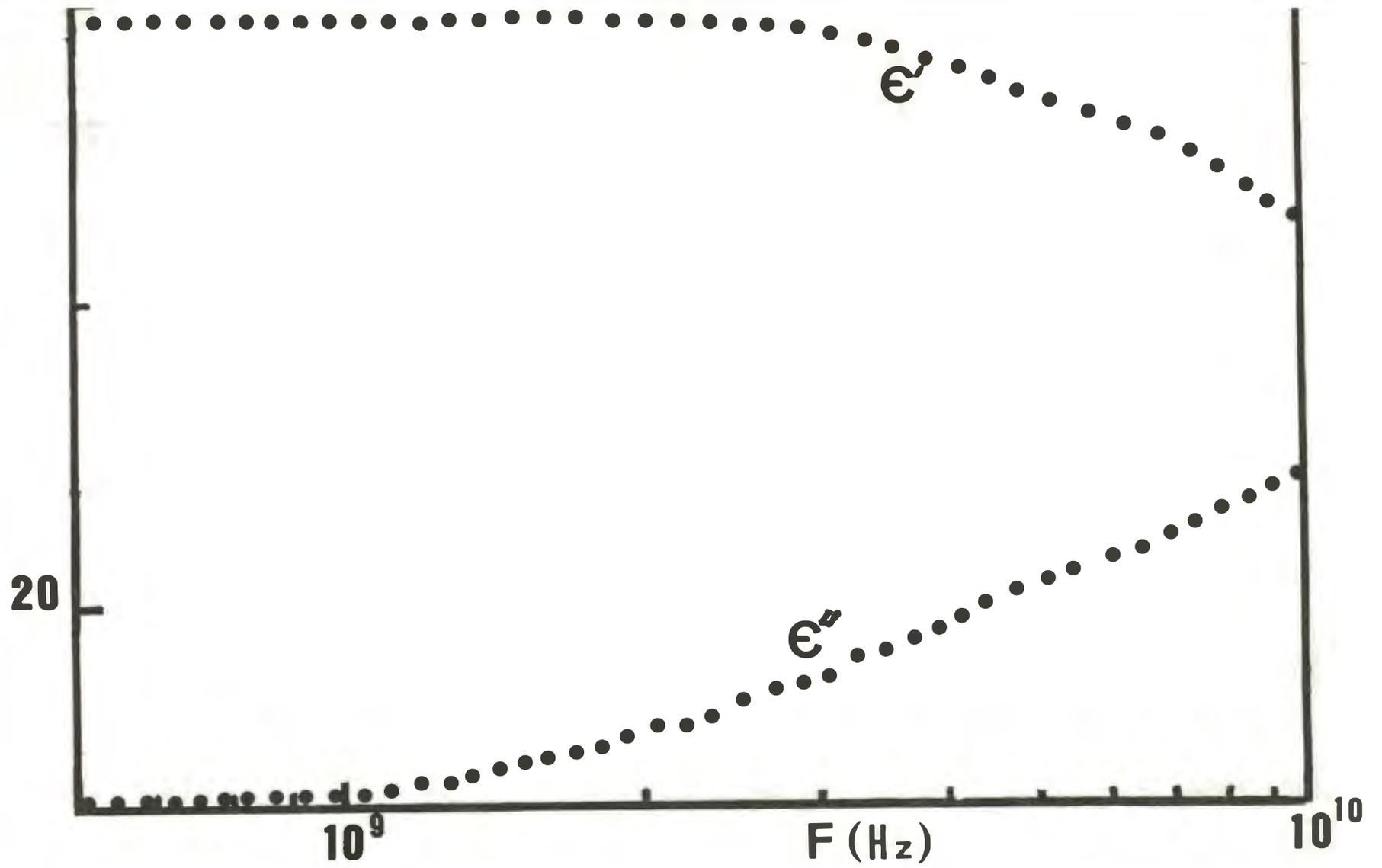


Figure 5.1 : dépendance fréquentielle de la permittivité diélectrique de l'eau à 20°C.

permittivité est inférieur à 0.92%, et celui de la partie imaginaire est de l'ordre de 1.5%. Entre 6 et 8 GHz, ces erreurs augmentent graduellement sans dépasser cependant 2.4%.

Nous avons analysé ces résultats en postulant une relaxation de type Debye, conformément à la conclusion de Kaatze et Uhlendorf [13] affirmant que la permittivité diélectrique de l'eau peut être caractérisée invariablement par un seul ou plusieurs temps de relaxation si l'on considère les incertitudes expérimentales.

Pour cela, nous portons en graphique le produit de la fréquence angulaire ω par la partie imaginaire ϵ'' de la permittivité en fonction de la partie réelle ϵ' de ϵ^* , à la figure 5.2. La pente de la tangente résultante est la fréquence de relaxation f_R . Nous obtenons $f_R = 17.18$ GHz correspondante à un temps de relaxation $\tau = 9.27$ ps. Ces valeurs se comparent avantageusement avec les valeurs rapportées dans la littérature. Les auteurs postulant un seul temps de relaxation pour l'eau, fournissent une valeur de τ comprise entre 9.2 et 9.5 ps ($9.2 \text{ ps} \leq \tau \leq 9.5 \text{ ps}$) [12,20]. L'analyse des différents résultats par Hasted [12] selon un modèle de type Cole-Cole permet d'identifier une fréquence de relaxation principale $f_R = 17.09$ GHz avec un paramètre de dispersion $\alpha = 0.013$. Diverses représentations

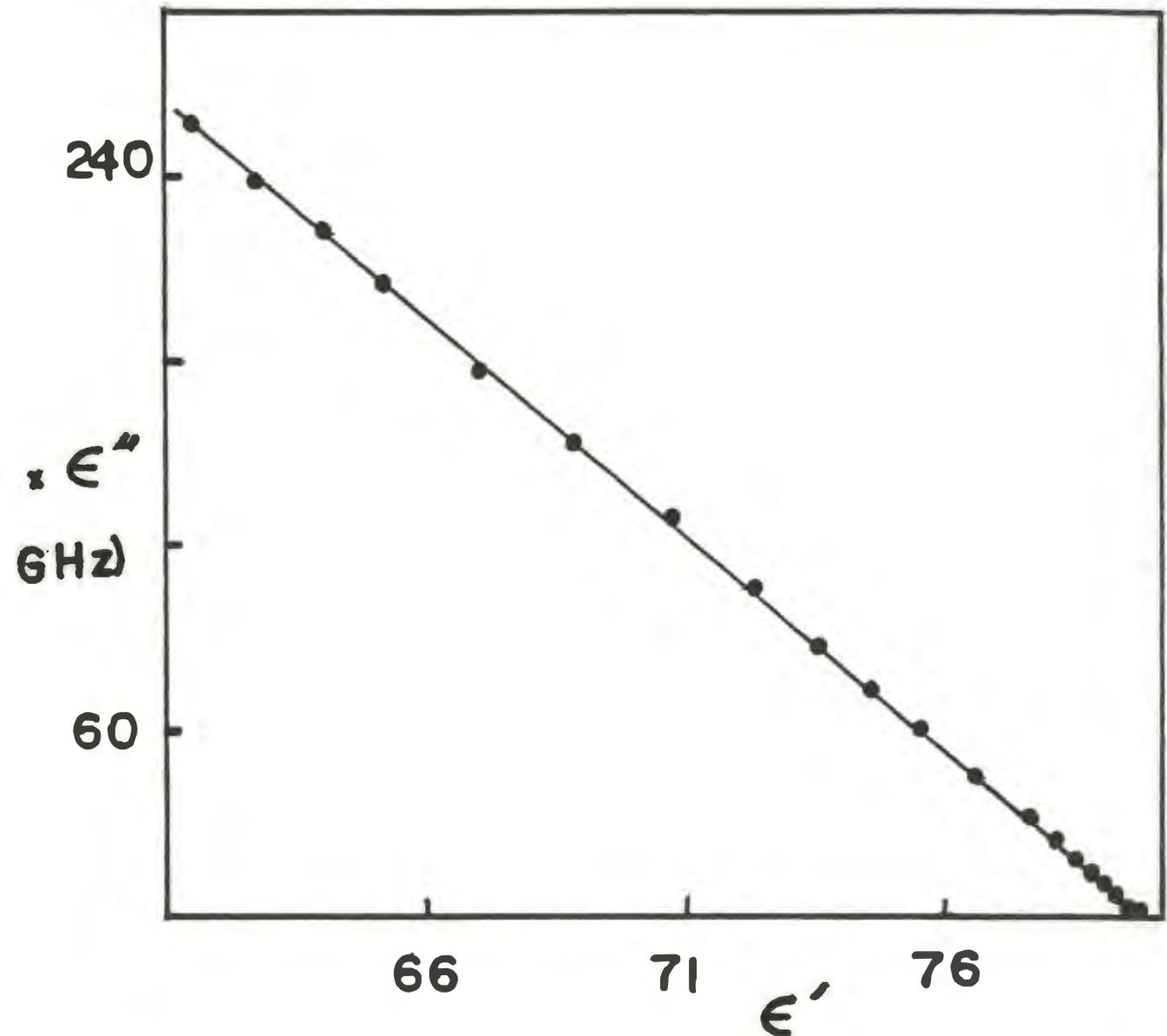


Figure 5.2 : détermination du temps de relaxation de l'eau à 20°C à partir du graphique $\omega \epsilon''$ vs. ϵ'

combinant les différentes formes possibles pour décrire la relaxation diélectrique de l'eau ont été proposées. Nous ne noterons cependant que celle rapportée par Bottreau et Col. [56] qui décomposent le spectre de relaxation en trois domaines de type Debye. Ils obtiennent une relaxation principale dont la contribution spectrale est de 91.3% et dont la fréquence est $f_R = 17.85$ GHz.

La comparaison de ces résultats montre la validité de notre méthode expérimentale et de l'analyse des résultats.

5.1.3 Comportement diélectrique de l'eau en fonction de la température

Nous avons effectué des mesures de permittivité diélectrique de l'eau en fonction de la température ($T = 1^{\circ}\text{C}$, 10°C , 15°C , 20°C , 25°C et 30°C). Nous nous intéressons plus particulièrement aux comportements de la permittivité diélectrique statique ϵ_0 et du temps de relaxation τ en fonction de la température. Les valeurs de ces deux paramètres sont indiqués dans le tableau 5.1 qui comprend en plus les valeurs de la permittivité statique et du temps de relaxation fournis par Hasted [12]. Les temps de relaxation de Hasted mentionnés correspondent à la relaxation principale d'un processus de type Cole-Cole ayant un coefficient de dispersion $\alpha = 0.013$ qui est indépendant de la température dans le domaine de températures étudié (1°C à 30°C).

Nos valeurs du temps de relaxation ont été obtenues à partir de la pente du graphique de $\omega \times \epsilon''$ en fonction de ϵ' . Comme on peut le constater sur le tableau 5.1, il y a un très bon accord entre nos valeurs et celles rapportées par Hasted, sauf pour la température de 30°C où on obtient un temps de relaxation nettement plus élevé. Ceci est dû manifestement au fait que la relaxation est trop rapide et que les valeurs de ϵ'' que nous obtenons pour des fréquences supérieures à 6 GHz doivent être considérées comme entachées d'erreurs substantielles. L'analyse de la courbe $\omega \times \epsilon''$ vs ϵ' est limitée à 6.5 GHz ce qui, pour la fréquence de relaxation (autour de 20 GHz) à $T = 30^\circ\text{C}$ n'est pas significatif.

Pour la relaxation de l'eau que l'on peut considérer comme étant décrite par un seul temps de relaxation, la variation en fonction de la température de τ est exprimée par la loi d'Arrhénius:

$$\tau(T) = A \exp(\Delta E/RT) \quad (5.3)$$

où ΔE est l'énergie d'activation par mole, R est la constante des gaz et A est un coefficient à déterminer. La température est exprimée en °K. A la figure 5.3, nous portons en graphique $\ln \tau$ en fonction de $1/T$. Seuls les points correspondants aux températures extrêmes ne sont pas situés sur la droite de régression. En ne considérant pas

Tableau 5.1
PARAMETRES DIELECTRIQUES DE L'EAU
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

T°C	ϵ_0 mes	$(\epsilon_0)_H$	τ (ps)	$(\tau)_H$ (ps)
0°C	89.02	88.3	17.71	17.9
5°C	85.82	--	14.42	--
10°C	84.24	84.1	12.48	12.6
15°C	81.98	--	10.51	--
20°C	80.50	80.4	9.27	9.3
25°C	79.20	--	8.33	--
30°C	77.16	76.8	7.93	7.2

L'indice H indique les valeurs rapportées par Hasted.

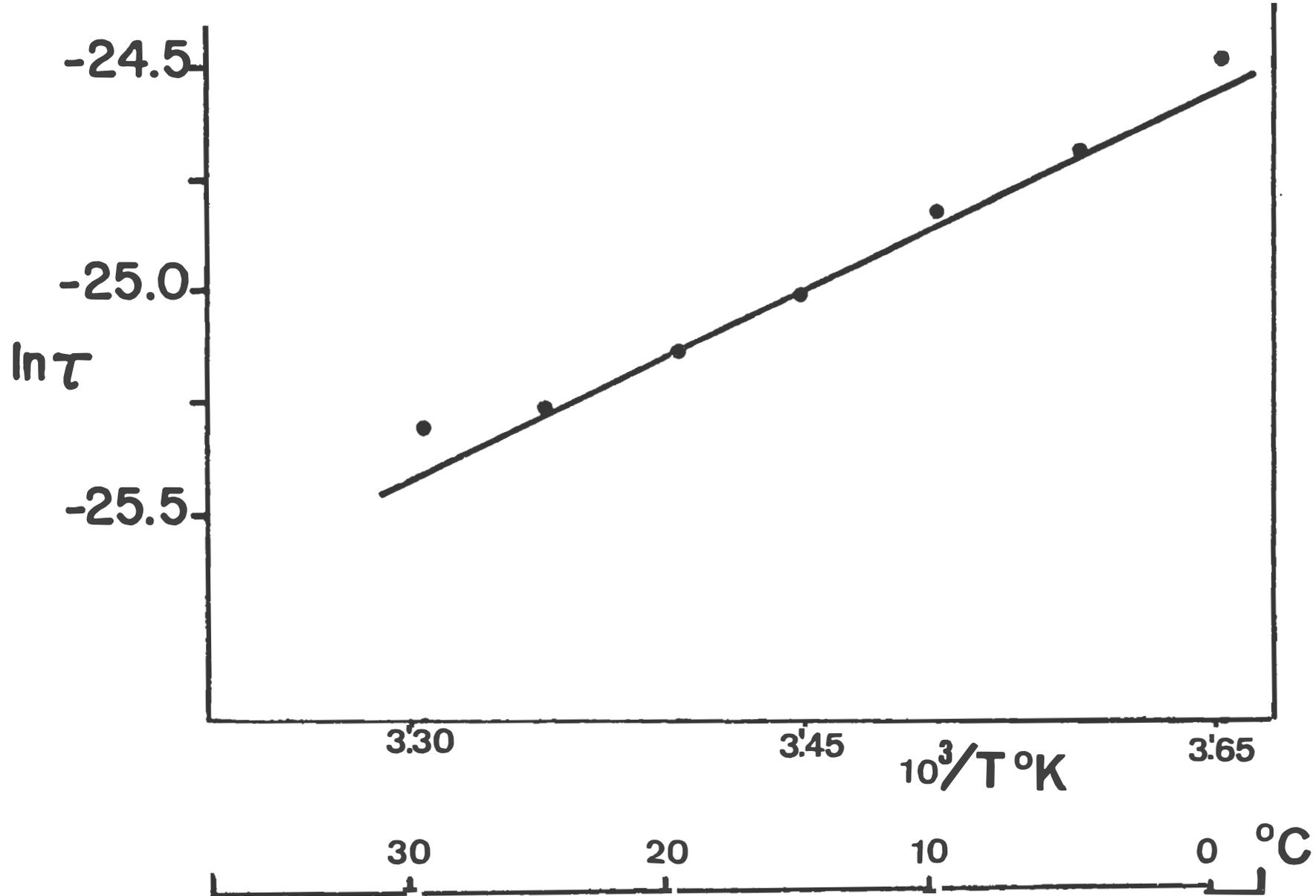


Figure 5.3 : dépendance en température du temps de relaxation de l'eau.

ces deux derniers points $T = 1^{\circ}\text{C}$ et $T = 30^{\circ}\text{C}$), on obtient d'après la pente de régression une énergie d'activation $\Delta E = 4.774$ Kcal/mole. La comparaison avec les différentes valeurs de l'énergie d'activation rapportées et qui sont toutes voisines de 5 Kcal/mole, permet d'affirmer que notre méthode expérimentale pour l'étude de la relaxation de l'eau est correcte et que la détermination de la fréquence de relaxation principale à partir des valeurs de permittivité connues jusqu'à un maximum de 8 GHz, permet de recouper les valeurs rapportées antérieurement et basées sur une investigation de ϵ'' sur une plus large bande de fréquence.

5.2 COMPORTEMENT DIELECTRIQUE DE MICROEMULSIONS EAU DANS HUILE

Les études diélectriques des microémulsions s'inscrivent dans l'effort général de compréhension de leur structure et de l'identification des différents paramètres pouvant les affecter. Les microémulsions étant constituées de plusieurs composants, leurs propriétés diélectriques dynamiques seront fonction des propriétés de chaque composant ainsi que de la structure de ces composants à l'intérieur de la microémulsion. On peut ainsi modéliser la structure d'une microémulsion, en identifiant adéquatement les différents domaines de relaxation présents dans le comportement fréquentiel de la permittivité diélectrique de la microémulsion.

La présente étude fait suite et complète le récent travail de Cole et al [16]. Nous considérons également des microémulsions constituées d'eau, de toluène, de dodécyl sulfate de sodium (SDS) et de butanol, et investiguons de façon systématique le comportement diélectrique de celles dont la phase dispersée est l'eau, c'est-à-dire des microémulsions eau dans huile. Cependant avant de présenter les résultats de cette étude, nous exposons rapidement les microémulsions et leurs particularités, ainsi que leurs propriétés physico-chimiques incluant les propriétés diélectriques.

5.2.1 Microémulsions: présentation générale

5.2.1.1 Définition et structure des microémulsions

Avant d'énumérer les propriétés les plus importantes des microémulsions, il est utile de définir la notion de microémulsion [57,58,59,60]. Une microémulsion est constituée de deux phases en équilibre thermodynamique. Dans les microémulsions d'intérêt, les deux phases sont constituées d'huile et d'eau. Ces deux éléments n'étant pas miscibles, il faut leur adjoindre un agent actif formé généralement d'un tensio-actif et d'un alcool pour permettre leur solubilisation mutuelle. Habituellement, l'eau dans la microémulsion est dispersée sous forme de fines gouttelettes dans un continu d'huile: on a alors une microémulsion eau dans huile. On peut aussi obtenir une microémulsion huile

dans eau en changeant les proportions relatives des constituants. Ces deux genres de microémulsions présentent l'aspect d'un mélange homogène et isotrope et dont la stabilité thermodynamique est très grande comparativement à celle de simples émulsions. La stabilité des microémulsions est due essentiellement au fait que la tension interfaciale entre les phases dispersée et continue est très faible. Ceci limite les interactions à longue portée entre les gouttelettes dispersées dans l'huile, et évite ainsi ou retarde à long terme le processus de séparation de phase.

L'action du mélange actif (tensio-actif + alcool) consiste en la formation d'une interface entre les phases dispersée et continue. Les tensio-actifs sont formés de molécules amphiphiles composées d'une tête polaire et d'une chaîne hydrocarbonnée non cyclique qu'on nomme partie aliphatique. De tels tensio-actifs sont appelés ioniques car ils libèrent des ions dans le mélange eau-huile. En général, les tensio-actifs ioniques ont un pouvoir solubilisant faible comparativement à celui des tensio-actifs non ioniques. Pratiquement, ceci impliquerait une utilisation de grandes quantités de tensio-actifs ioniques pour former des microémulsions. D'un point de vue économique, leur utilisation sur une base industrielle est ainsi fortement limitée. Cependant, l'effet d'un tensio-actif ionique dans le processus de solubilisation est beaucoup plus stable en

température que celui d'un tensio-actif non ionique dont c'est le principal inconvénient. Dans ce qui suit, nous ne considérons que les tensio-actifs ioniques.

Lorsque plongées dans un mélange d'eau et d'huile de composition donnée, les molécules de tensio-actif se dissocient en grande partie et libèrent des ions et des chaînes hydrocarbonnées ayant une tête chargée. Les coefficients de dissociation des tensio-actifs dont l'usage est répandu, sont de l'ordre de 50 à 90 % [61]. A faible concentration, les chaînes hydrocarbonnées qui sont hydrophobes sont dissimulées dans le système eau-huile. A partir d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique (C.M.C.), les parties hydrophobes du tensio-actif se groupent pour former des structures micellaires (figure 5.4a) ou des structures lamellaires telles qu'indiqué à la figure 5.4b. Au dessus de la C.M.C., il est possible de solubiliser de l'huile à l'intérieur des micelles ou à l'intérieur des couches de tensio-actif, pour ainsi former éventuellement des microémulsions huile dans de l'eau. Les tensio-actifs ioniques ne suffisent pas à eux seuls pour former des microémulsions. Il doivent agir en conjonction avec un cotensio-actif qui est généralement un alcool et dont les molécules aliphatiques sont plus hydrophobes de telle façon que le coefficient HLB ("Hydrophile - Lipophile Balance") au niveau de l'interface

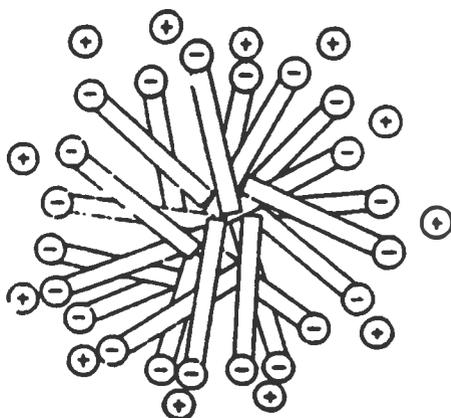


Figure 5.4 a : structures micellaires .

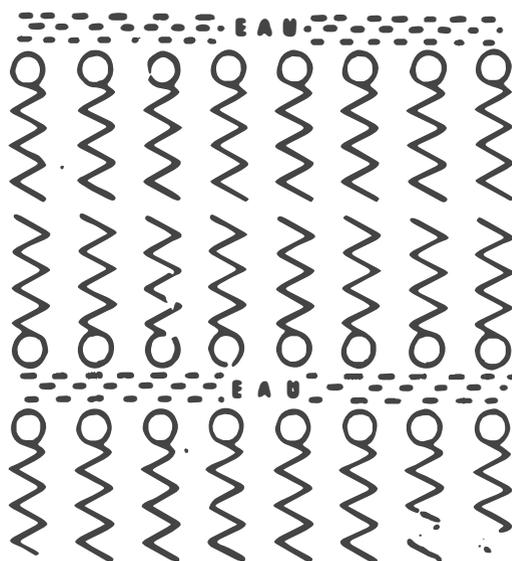


Figure 5.4 b : structures lamellaires.

soit optimal.

Comme l'addition d'un alcool approprié à un système constitué d'huile, d'eau et d'un tensio-actif, permet l'obtention d'une microémulsion, plusieurs études portant sur l'importance du facteur alcool ont été menées [62]. L'intérêt porte principalement sur l'interaction entre le tensio-actif et l'alcool.

La variation de la concentration relative des différents constituants d'une microémulsion huile dans eau, permet l'obtention de nouveaux états caractéristiques de nouvelles structures de microémulsions, d'émulsions, de gels, des phases cristallines ou bien d'une combinaison de ces états. Plus particulièrement, à partir de microémulsions huile dans eau, on obtient par ajout approprié de certains constituants de nouvelles microémulsions caractérisées cette fois par une dispersion de gouttelettes d'eau dans de l'huile. Ce sont des microémulsions eau dans huile, et le processus s'appelle inversion de phase.

Les dimensions des gouttelettes de la phase dispersée pouvant être invariablement l'eau ou l'huile dans une microémulsion, sont en général comprises entre 50 Å et 1500 Å et donc plus petites que celles correspondantes aux émulsions habituelles.

Comme la microémulsion est un état stable d'un système hétérogène formé d'au moins quatre éléments dans le cas où le tensio-actif est ionique, elle sera représentée par un point dans l'espace intérieur d'un tétraèdre constituant le diagramme de composition et dont chaque sommet correspond à un constituant pur tel qu'indiqué à la figure 5.5. Cette représentation pouvant être très complexe, on a recours fréquemment à une représentation triangulaire appelée aussi pseudo-ternaire en groupant en un même sommet le mélange actif formé du tensio-actif et de l'alcool dont le rapport massique est maintenu constant. Pour un autre rapport tensio-actif / alcool, un autre diagramme de composition sous forme d'un triangle, doit être établi. A la figure 5.6, est donné un diagramme de composition ternaire. Au sommet correspondant au mélange actif, est mentionné le rapport massique de tensio et de cotensio-actif. Tout point à l'intérieur du triangle représente une composition particulière du mélange quaternaire et les différentes proportions sont obtenues par l'intersection des droites parallèles aux côtés du triangle menées à partir du point P avec les côtés adjacents.

Les diagrammes de composition pseudo-ternaires bien que limités chacun à un rapport tensio-actif/cotensio-actif donné, permettent de repérer rapidement les zones d'existence des différentes phases d'un mélange et de prévoir les

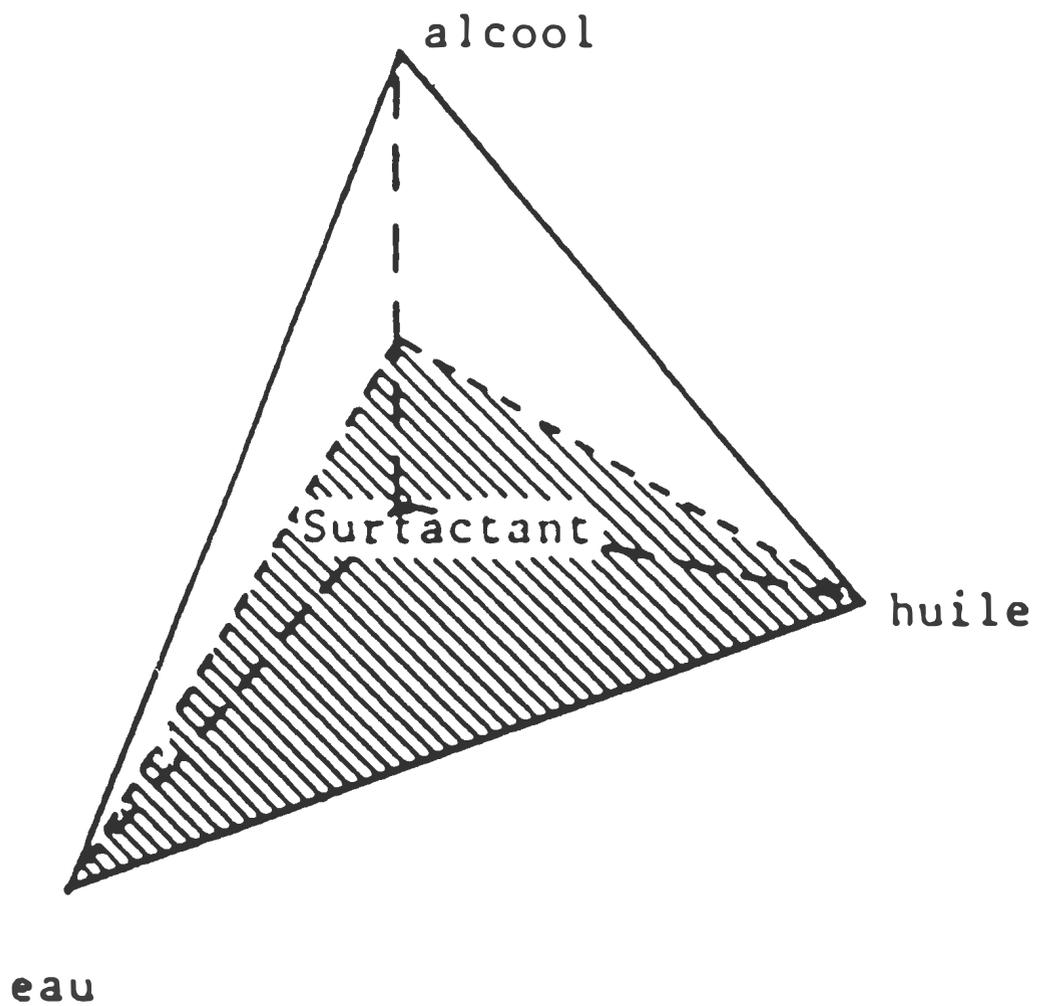


Figure 5.5 : diagramme quadri-dimensionnel de composition.

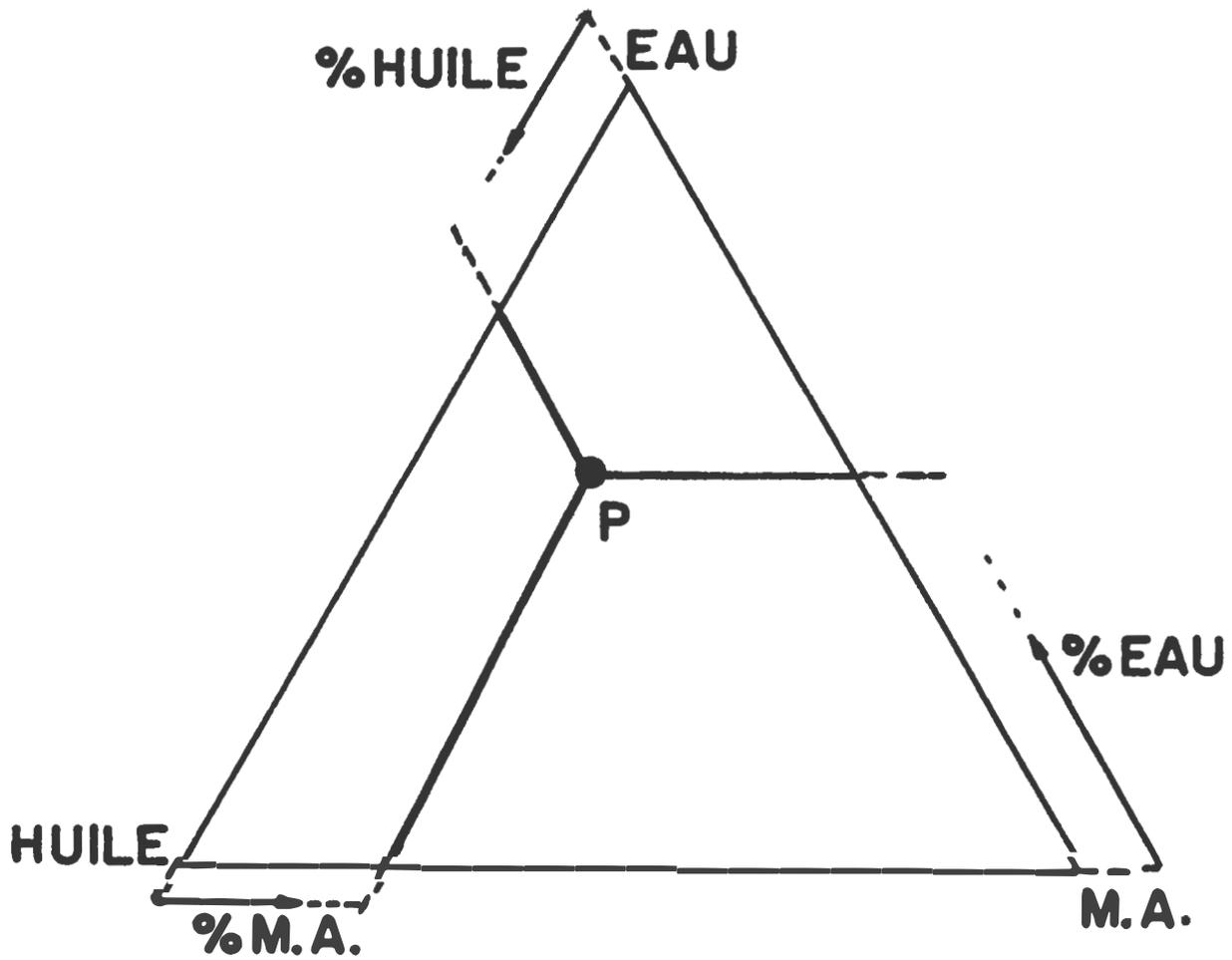


Figure 5.6 : diagramme de composition ramené à trois dimensions .

évolutions éventuelles par modification des concentrations. Un exemple de diagramme de composition d'un système quaternaire avec identification des différentes phases est donné à la figure 5.7.

5.2.1.2 Propriétés des microémulsions

La principale propriété des microémulsions est leur stabilité thermodynamique due à l'action des éléments tensio et cotensio-actifs. Lorsque mis en présence selon la composition appropriée, les composants forment spontanément la microémulsion. Cette microémulsification spontanée implique qu'aucune énergie externe n'est requise pour la formation des gouttelettes qui se dispersent dans la phase continue. Une fois réalisée, la microémulsion est caractérisée par des tensions interfaciales très faibles entre les phases dispersée et continue.

Une autre propriété importante des microémulsions est leur viscosité. En général, la viscosité d'une microémulsion est nettement plus faible que celle de sa phase huile considérée séparément. Ce sont ces deux dernières propriétés: tension interfaciale et viscosité faibles qui sont les plus recherchées lors de l'utilisation des microémulsions dans la récupération améliorée de pétrole.

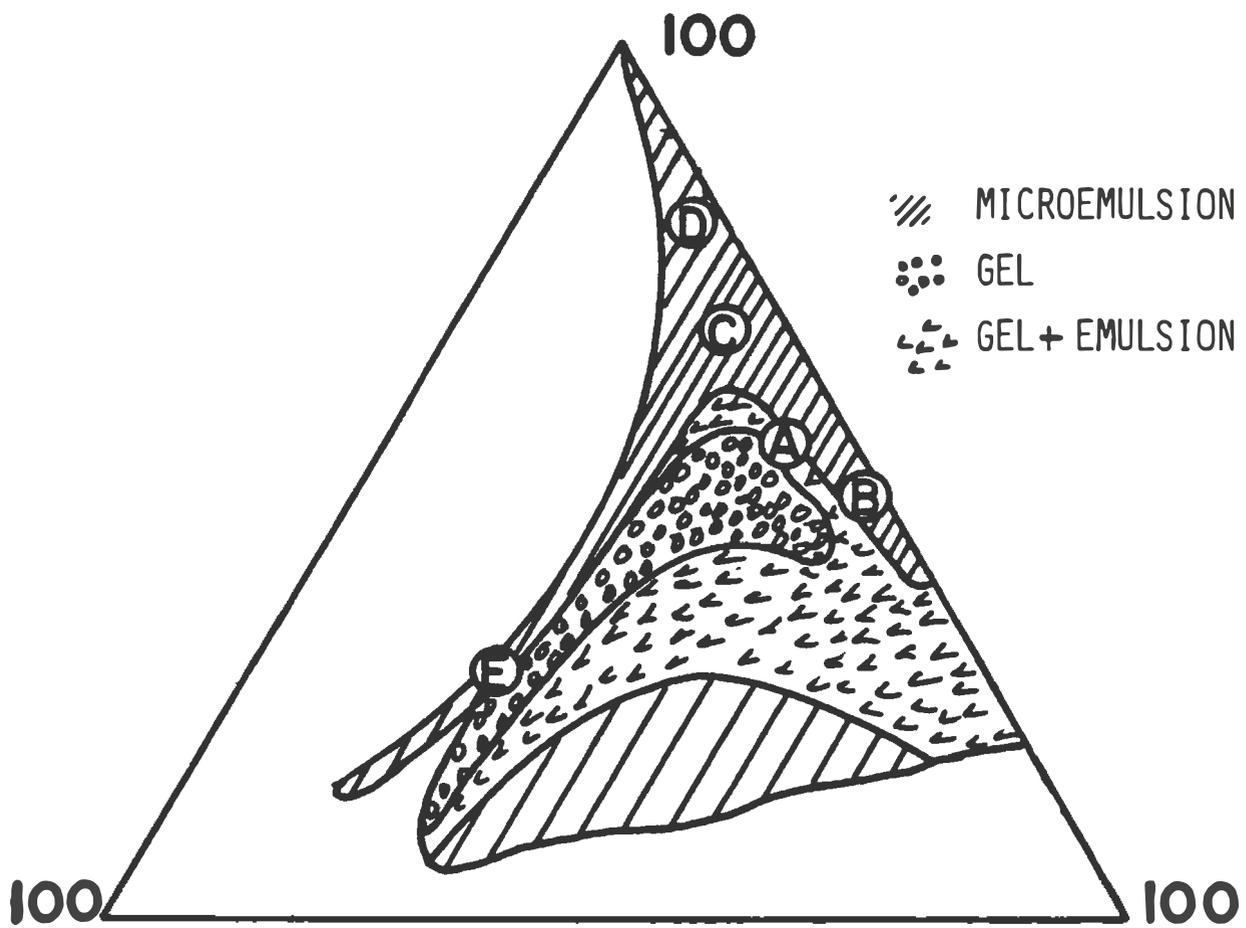


Figure 5.7 : exemple de diagramme de phase d'un système à 4 composants.

5.2.1.3 Propriétés diélectriques des microémulsions

Les propriétés diélectriques des microémulsions, dépendent des propriétés de chaque constituant, de leur concentration respective ainsi que de la structure des phases. Du fait de la configuration micellaire, les propriétés diélectriques des microémulsions sont susceptibles de refléter les phénomènes de polarisation interfaciale. Pour cette raison, les études diélectriques des microémulsions ont été réalisées pour des fréquences de l'ordre de dizaines de mégahertz où les fréquences de polarisation interfaciale se situent en principe.

Pour des microémulsions eau dans huile ayant des agents tensio-actifs non ioniques, les chercheurs de l'université de Pau (France) [63,64,65 et 66] ont obtenu des fréquences de relaxation principale entre 200 KHz et 1 MHz identifiées à des processus de polarisation interfaciale.

Lorsque l'agent tensio-actif est ionique, les ions libérés modifient les propriétés diélectriques des gouttelettes sphériques dispersées dans la phase continue. Pour limiter ces effets, les études ont porté plus particulièrement sur les microémulsions eau dans huile où la conductivité est en général faible. Les résultats rapportés par Chou et D.O. Shah [67] indiquent pour chaque microémulsion étudiée deux relaxations principales situées

entre 1 MHz et 50 MHz. Ces résultats sont interprétés selon un modèle combinant la théorie de la polarisation interfaciale et la théorie de la polarisation des bicouches.

Une revue générale a été récemment rapportée [68] faisant le point sur les différentes propriétés diélectriques dérivées à partir des résultats rapportés antérieurement. Il semble qu'avec un tensio-actif ionique ou non ionique, la relaxation diélectrique de la microémulsion soit invariablement de type Cole-Cole, Cole-Davidson ou de type combinant deux distributions de Cole-Cole.

5.2.2 Etude du comportement diélectrique de microémulsions eau dans huile

Nous avons étudié les propriétés diélectriques de différentes microémulsions eau dans huile constituées d'eau, de toluène, de dodécyl sulfate de sodium habituellement connu sous le sigle SDS, et de butanol. Dans les différents systèmes étudiés, nous maintenons un rapport massique Butanol/SDS constant et égal à 2. Le diagramme de phase pseudo-ternaire d'un tel système, développé par Bellocq et col [69] pour une température de 25°C est donné à la figure 5.8. La région non achurée correspond au domaine des microémulsions.

5.2.2.1 Procédure expérimentale

Les mesures diélectriques sont effectuées avec la

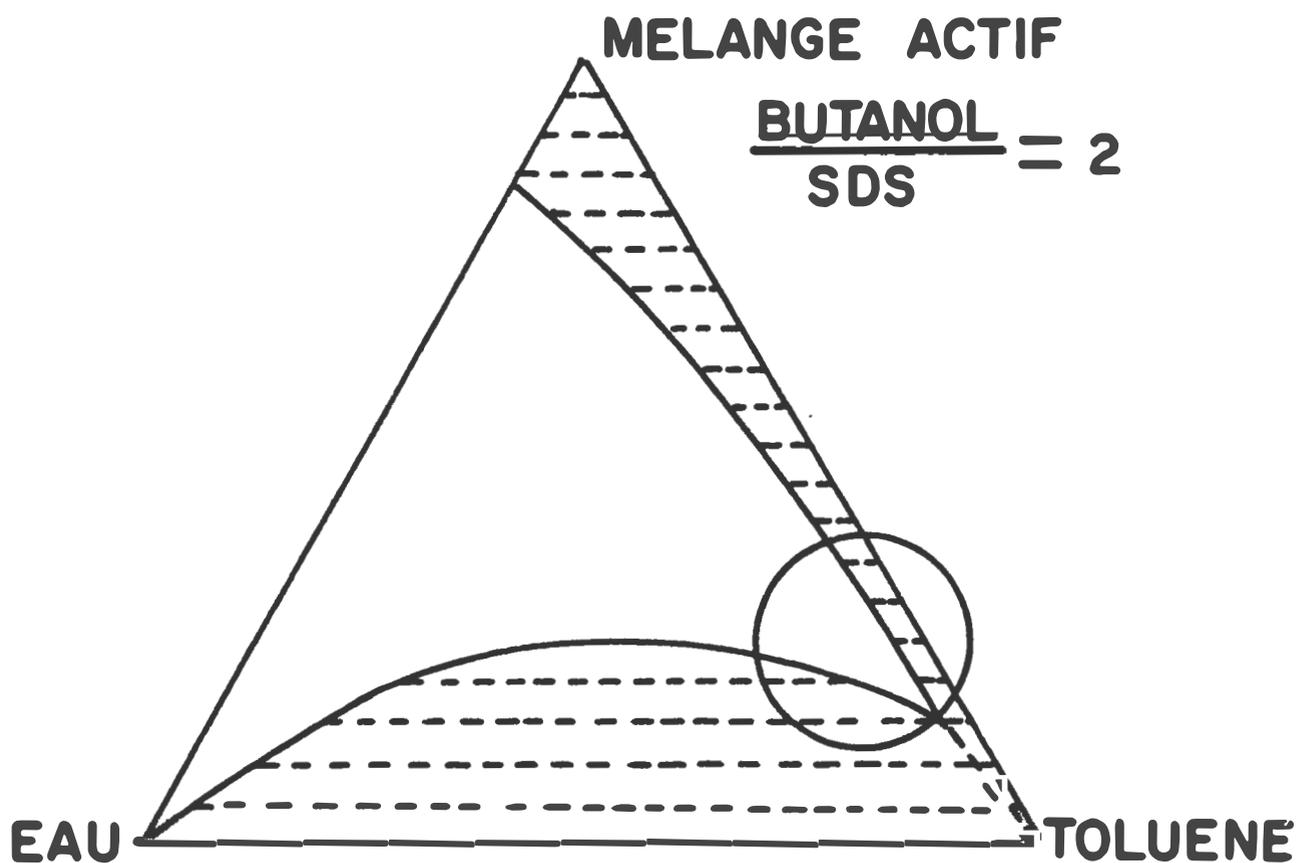


Figure 5.8 : diagramme de phase du système eau-toluène-SDS-butanol à 25°C. La partie non hachurée correspond au domaine des microémulsions.

méthode SDT. La configuration choisie est celle de la réflexion totale par un échantillon diélectrique placé en circuit ouvert. Nous utilisons le même système expérimental indiqué à la figure 3.1. Pour une cellule de mesure de longueur électrique remplie d'un diélectrique de permittivité ϵ^* inconnue, les différents développements permettent de dériver l'expression de ϵ^* en fonction des transformées des signaux incident $v(\omega)$ et réfléchi $r(\omega)$. La relation utilitaire donnant ϵ^* est indiquée en 2.25 et est valide pour $|x| < 1$ avec $x = \omega \epsilon^{*1/2} / c$. Le signal $v(t)$ est remplacé par la réflexion du circuit ouvert. Les coefficients a et b dans l'expansion sont calibrés à partir de deux références: acétone et méthanol. On obtient $a = 0.33$, et le coefficient b est identifié à zéro. Nous n'avons constaté aucun effet significatif sur les valeurs de permittivité des alcools tels l'éthanol ou le butanol lorsque l'on fait varier le coefficient b .

Les microémulsions étudiées en détails se trouvent à l'intérieur du cercle délimitant le domaine de microémulsions eau dans huile indiqué dans la figure 5.8 avec une fraction volumique d'eau faible. Dans la figure 5.9, le diagramme de composition ternaire avec le rapport Butanol/SDS constant et égal à 2, correspondant au domaine de microémulsions identifié par un cercle sur le diagramme à la figure 5.8, est donné avec des échelles extentionnées. Les microémulsions

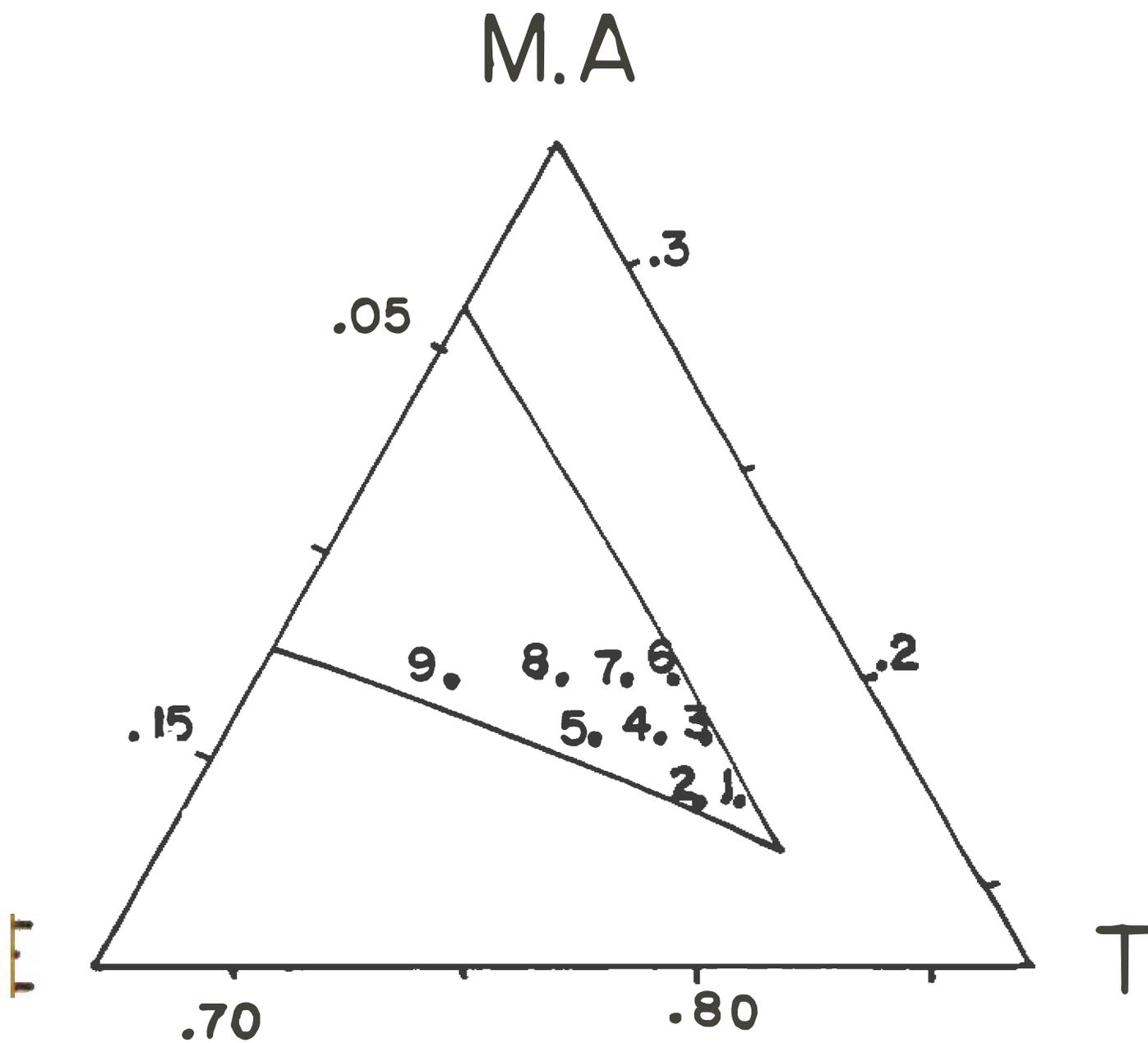


Figure 5.9 diagramme de composition du système eau-toluène-SDS-butanol sur une échelle agrandie.

étudiées sont identifiées de I à IX.

La façon dont ces microémulsions sont disposées, permettent l'étude de l'influence d'un seul paramètre à la fois. Par exemple, les microémulsions III, IV et V ont une même fraction volumique de mélange actif (SDS + butanol) qui est de 18.6%. Les microémulsions II, IV et VII possèdent toute une même fraction volumique d'eau de 5%. Les études sont effectuées à 25°C. La température de l'échantillon dans la cellule de mesure est stable (25°C) et est contrôlée à 0.1°C.

5.2.2.2 Résultats expérimentaux

Afin de s'assurer de la validité des résultats sur une large gamme de fréquences, nous avons utilisé 3 cellules dont les longueurs électriques sont: 16.5 mm, 6.36 mm et .367 mm. Les grandes longueurs électriques permettent une investigation plus précise de la permittivité à basses fréquences (jusqu'à 1 MHz), alors que la plus petite est appropriée pour les hautes fréquences.

Nous considérons les résultats obtenus avec la cellule de .367 mm. La limite hautes fréquences de la présente étude est de 3 GHz, déterminée après comparaison des résultats avec ceux obtenus avec une cellule encore plus petite (.154 mm). Les résultats de permittivité sont analysés selon la méthode

de Bottcher et Bordewijk [5] qui est exposé dans le chapitre 4. Pour chaque microémulsion identifié de I à IX, les spectres de dispersion et d'absorption diélectrique ainsi que les approximations successives de la fonction de distribution des temps de relaxation sont donnés successivement dans les figures 5.10 à 5.18.

Nous remarquons que pour toutes les microémulsions deux fréquences de relaxation sont nettement visibles d'après les fonctions G_0 , G_1 et G_2 . La première fréquence de relaxation est située autour de 400 MHz alors que la seconde l'est autour de 1.1 GHz. Dans le tableau 5.2, sont indiquées la permittivité statique ainsi que les deux fréquences de relaxation déduites de l'analyse de la fonction de distribution pour chaque microémulsion.

5.2.2.3 Discussion

Avant d'analyser nos résultats, nous présentons rapidement les principales constatations et conclusions référant à l'article de Cole et al [16] qui porte sur les propriétés diélectriques de microémulsions de même nature (eau/toluène/SDS/butanol). Cette étude a été limitée à 4 compositions différentes eau dans huile et à 3 microémulsions huile dans eau. Pour toutes les microémulsions étudiées, les auteurs observent une fréquence de relaxation centrée autour de 1 GHz et qui est associée à l'enveloppe de la gouttelette

Tableau 5.2
 PARAMETRES DIELECTRIQUES DES
 MICROEMULSIONS ETUDIEES

Microémulsion	ϵ_0	K	f_1 (MHz)	f_2 (GHz)
I	4.62	$.6 \times 10^{-7}$	384	1.13
II	4.61	0	417	1.13
III	4.13	0	493	1.04
IV	4.55	0	417	1.13
V	5.70	0	417	1.13
VI	3.93	0	384	1.04
VII	4.13	0	384	1.04
VIII	6.01	0	417	1.13
IX	6.85	0	632	1.45

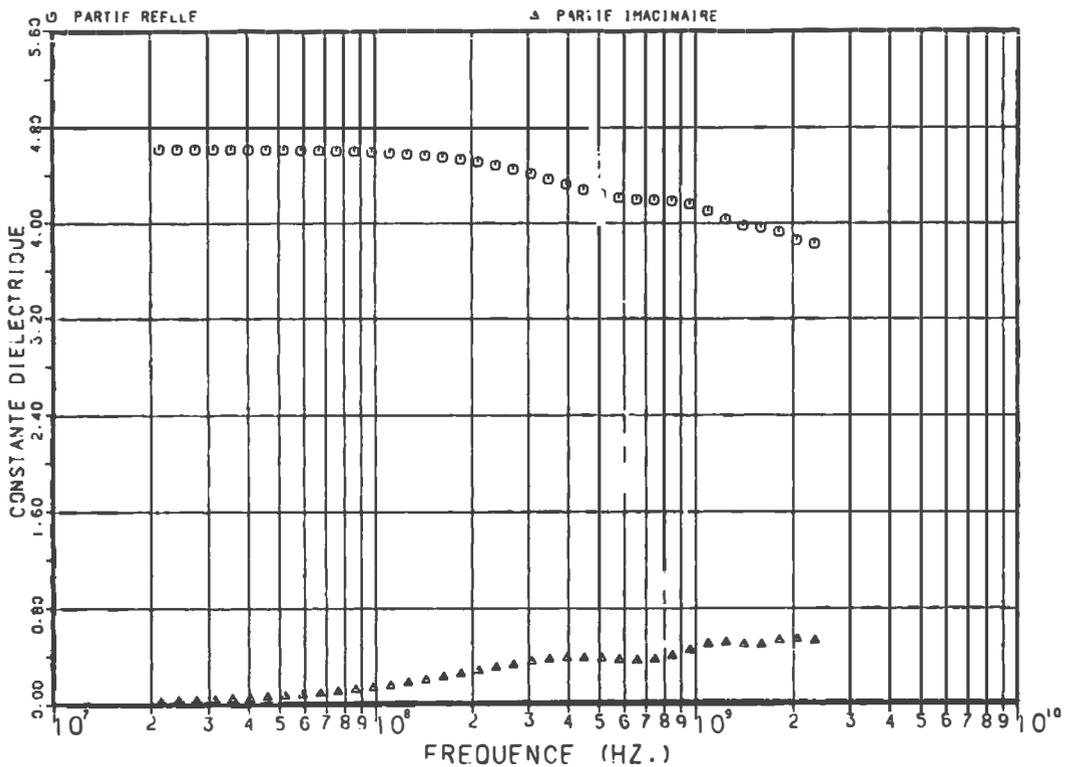
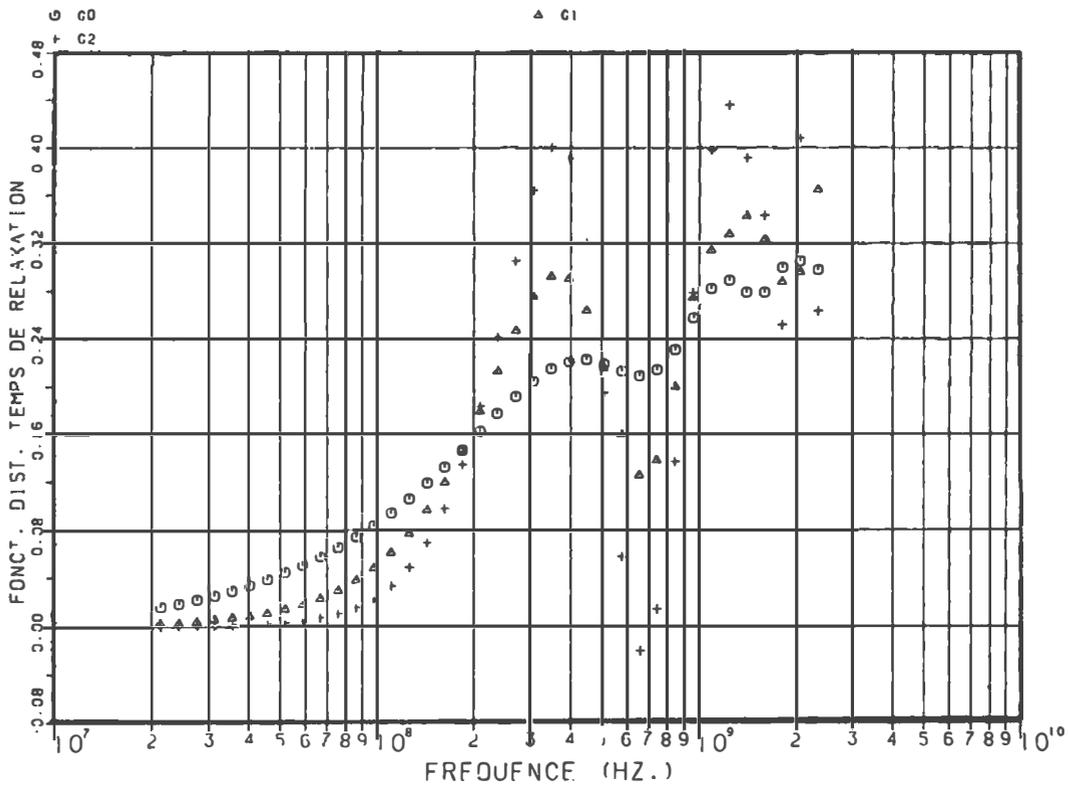


Figure 5.10 : spectre d'absorption de la microemulsion I. En haut sont données les approximations de la fonction de distribution correspondante.

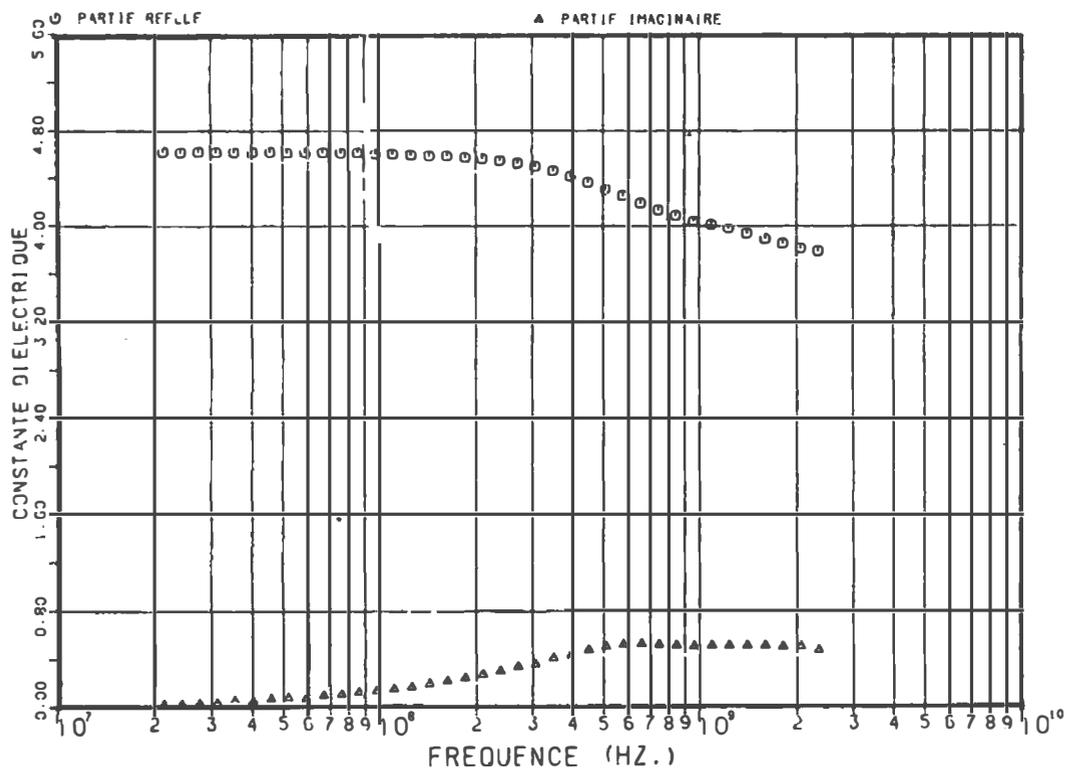
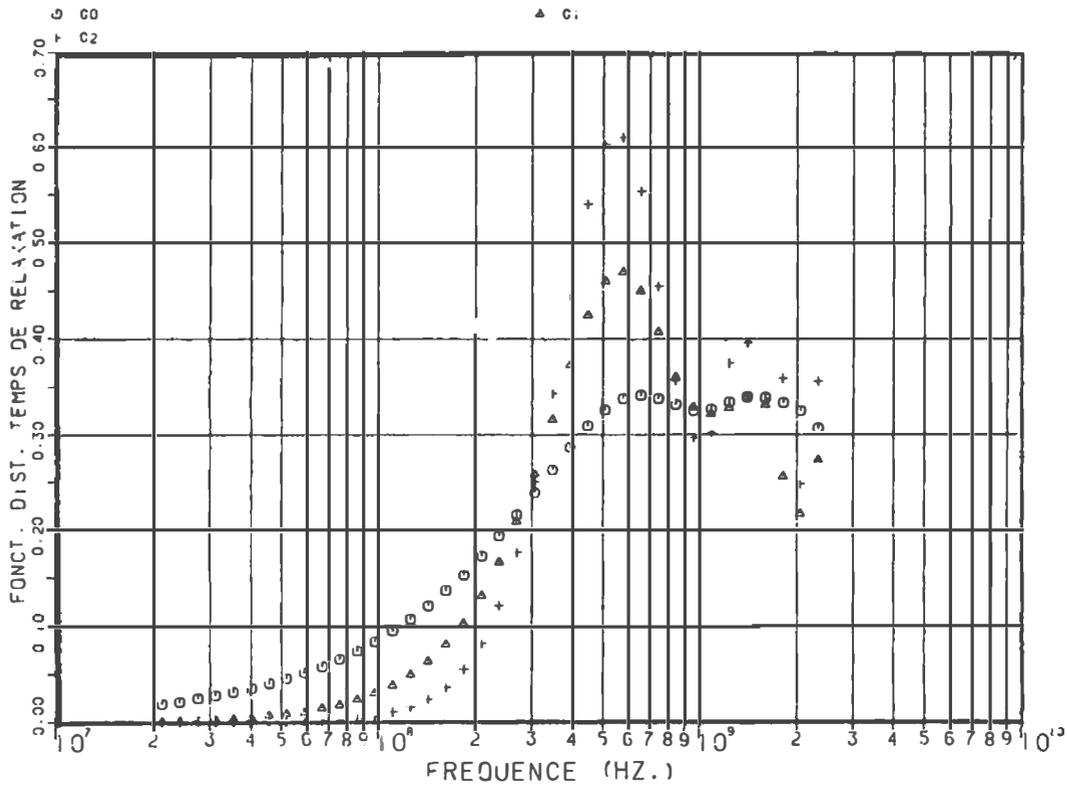


Figure 5.11 : spectre d'absorption de la microemulsion II. En haut sont données les approximations de la fonction de distribution correspondante.

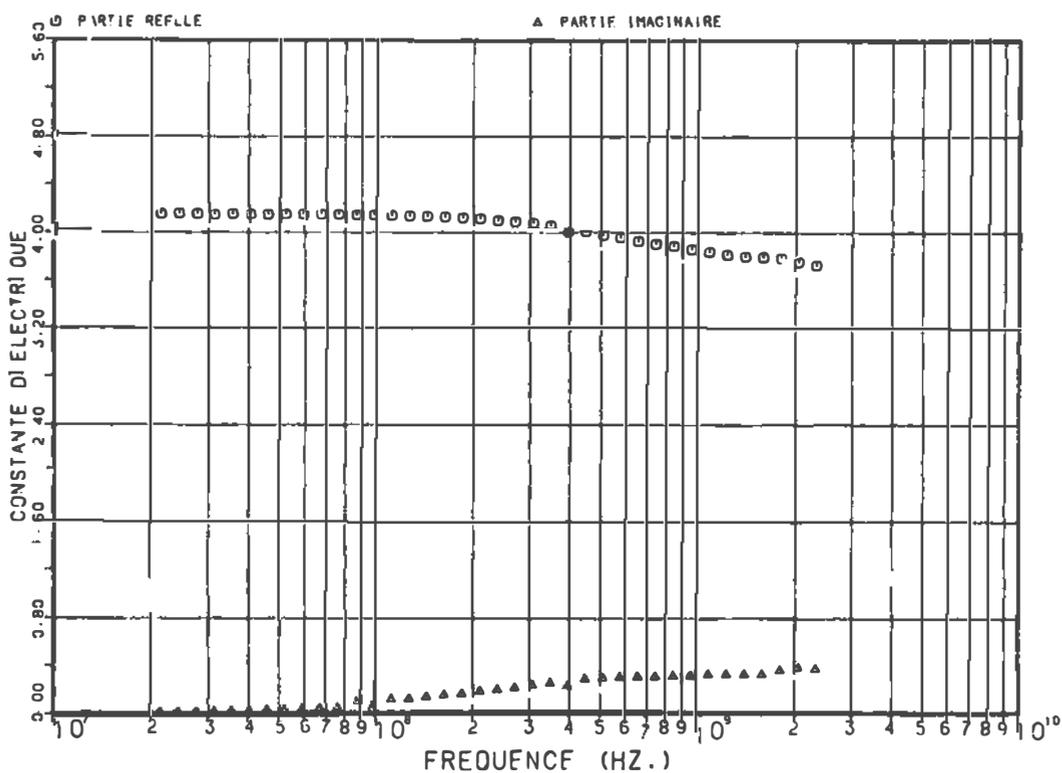
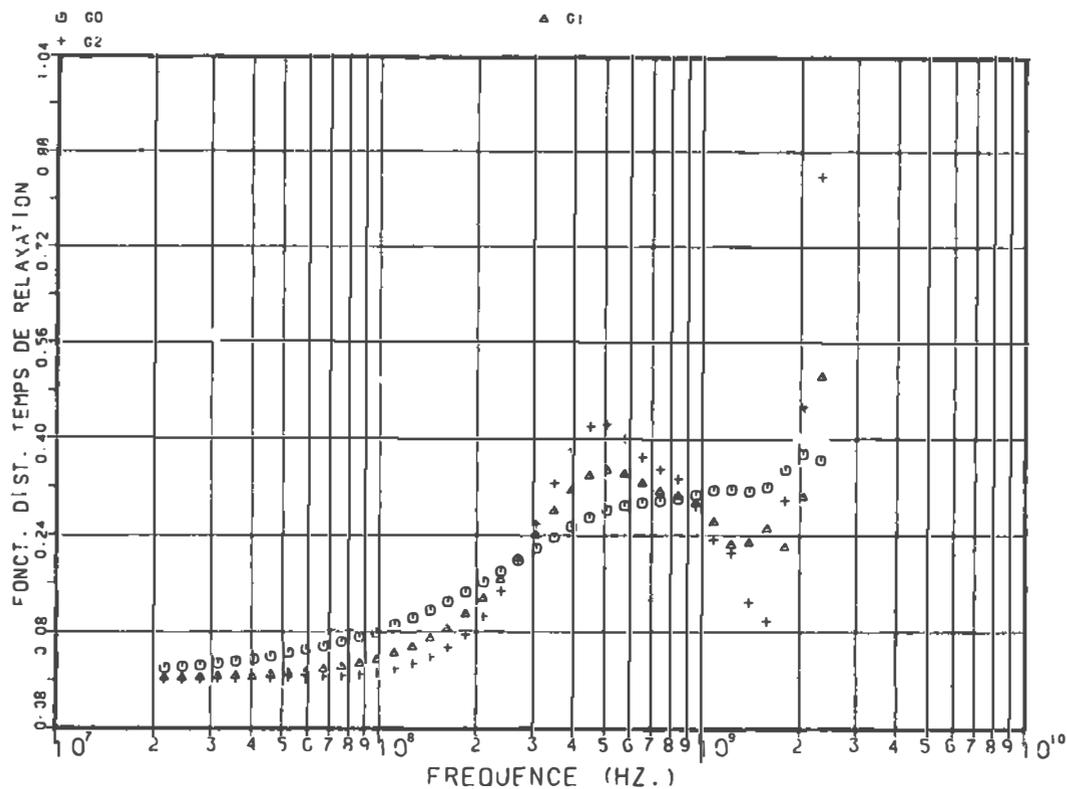


Figure 5.12 : spectre d'absorption de la microemulsion III. En haut sont données les approximations de la fonction de distribution correspondante.

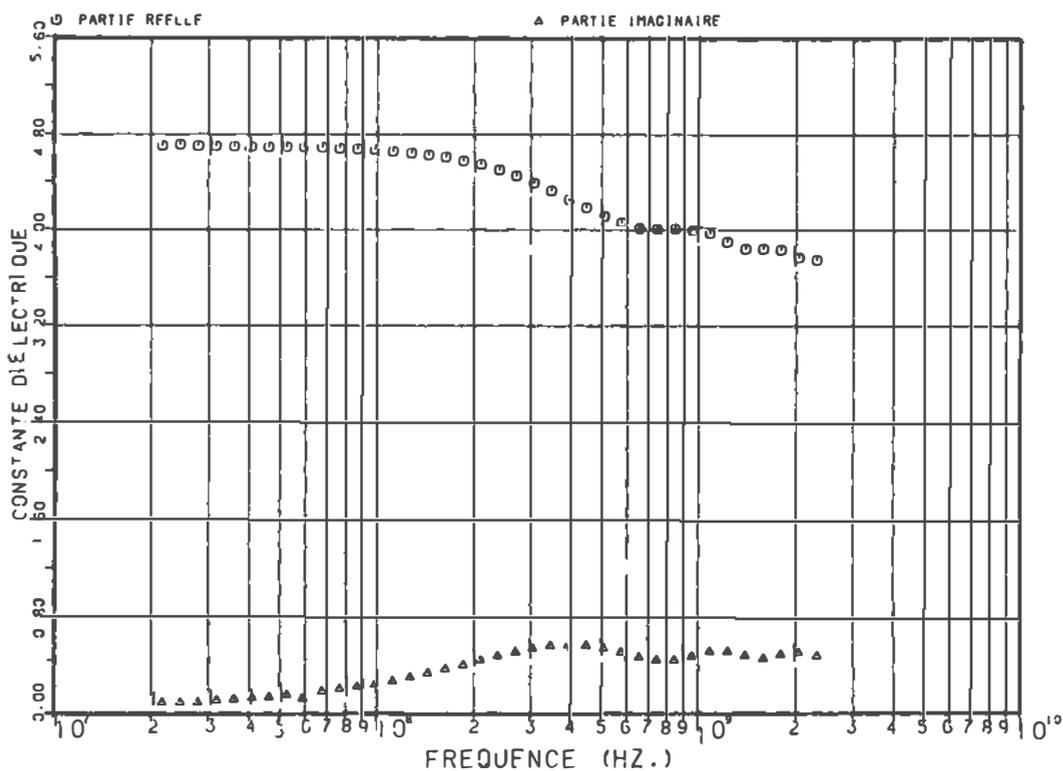
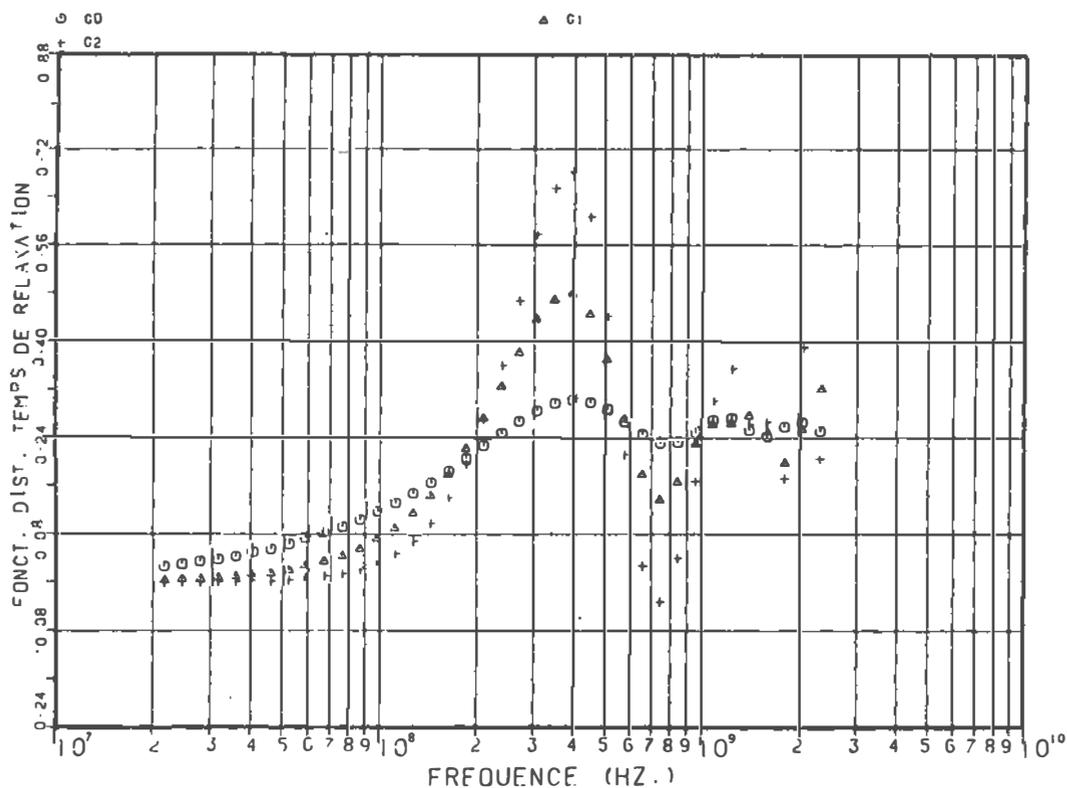


Figure 5.13 :spectre d'absorption de la microemulsion IV. En haut sont données les approximations de la fonction de distribution correspondante.

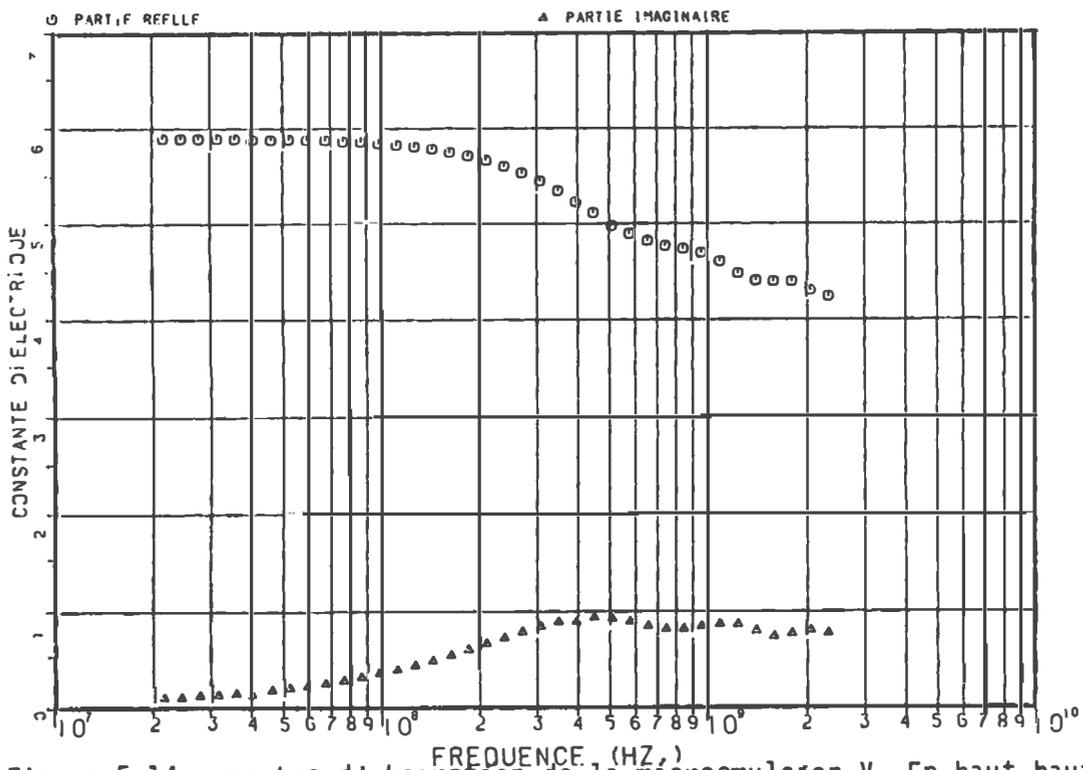
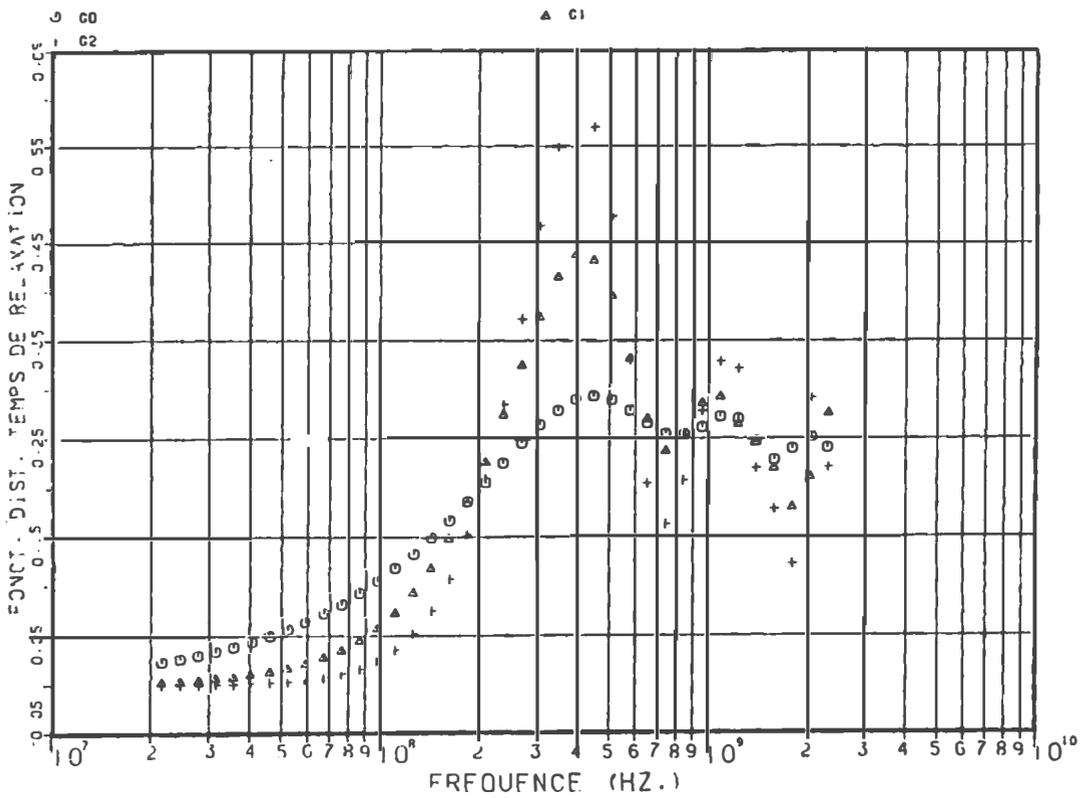


Figure 5.14 : spectre d'absorption de la microemulsion V. En haut haut sont données les approximations de la fonction de distribution correspondante.

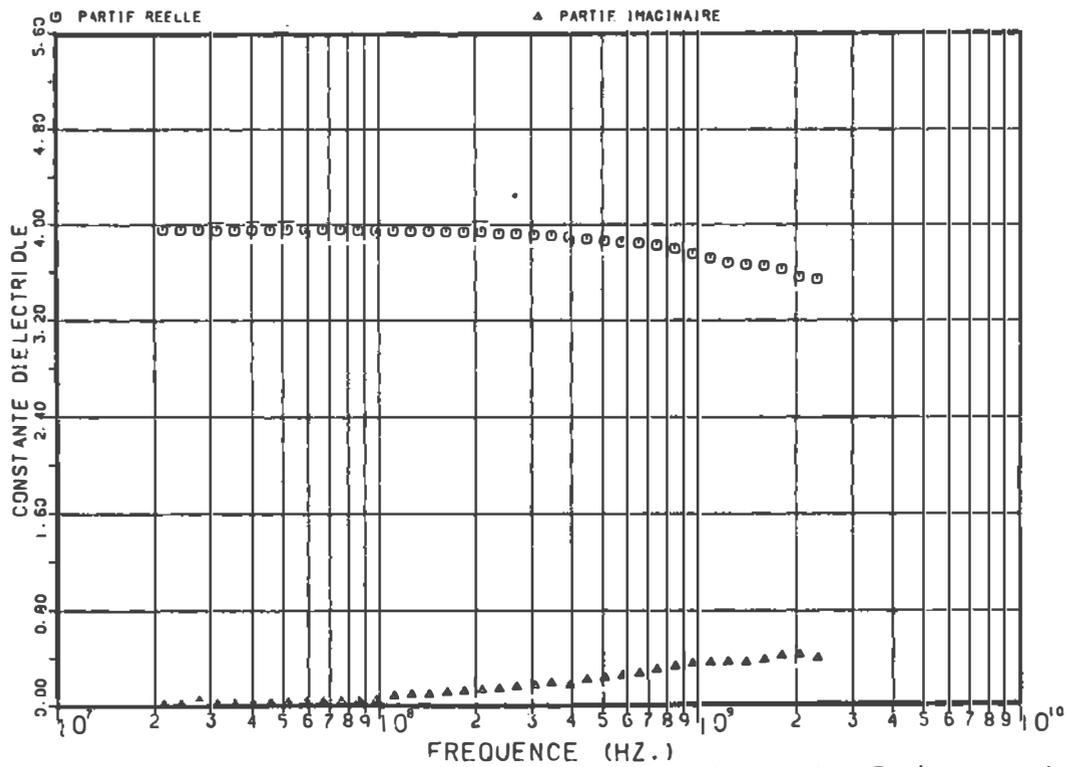
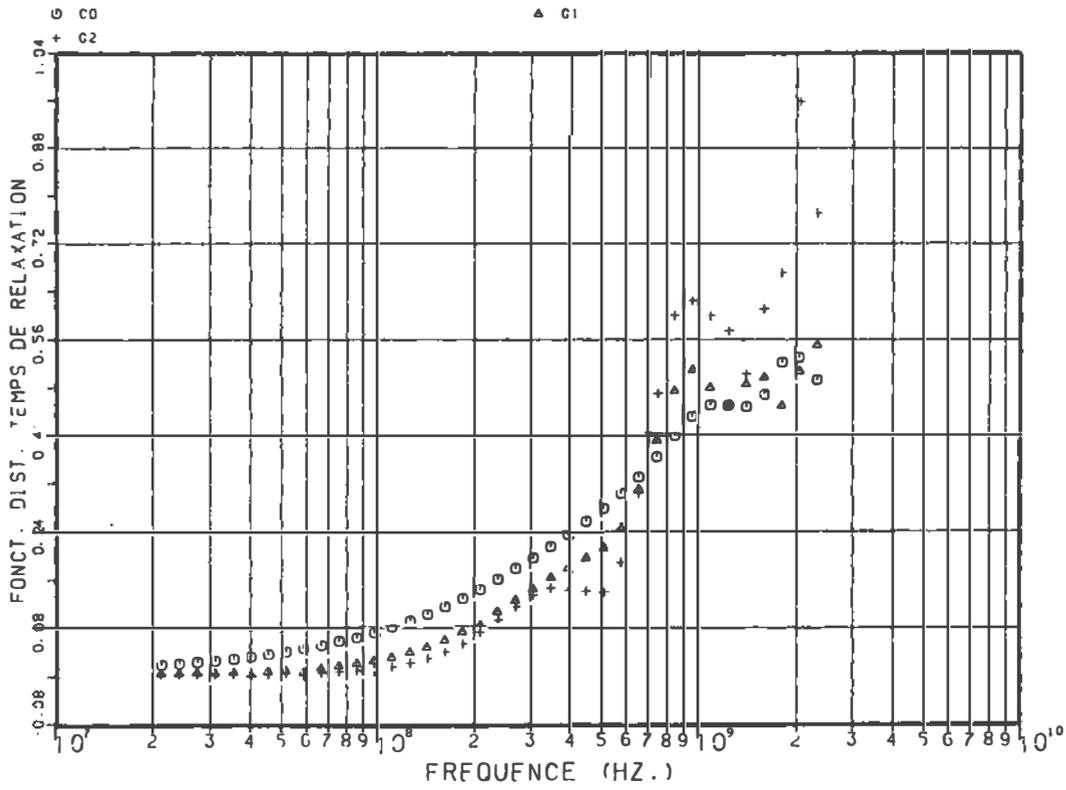


Figure 5.15 :spectre d'absorption de la microemulsion VI. En haut sont données les approximations de la fonction de distribution correspondante.

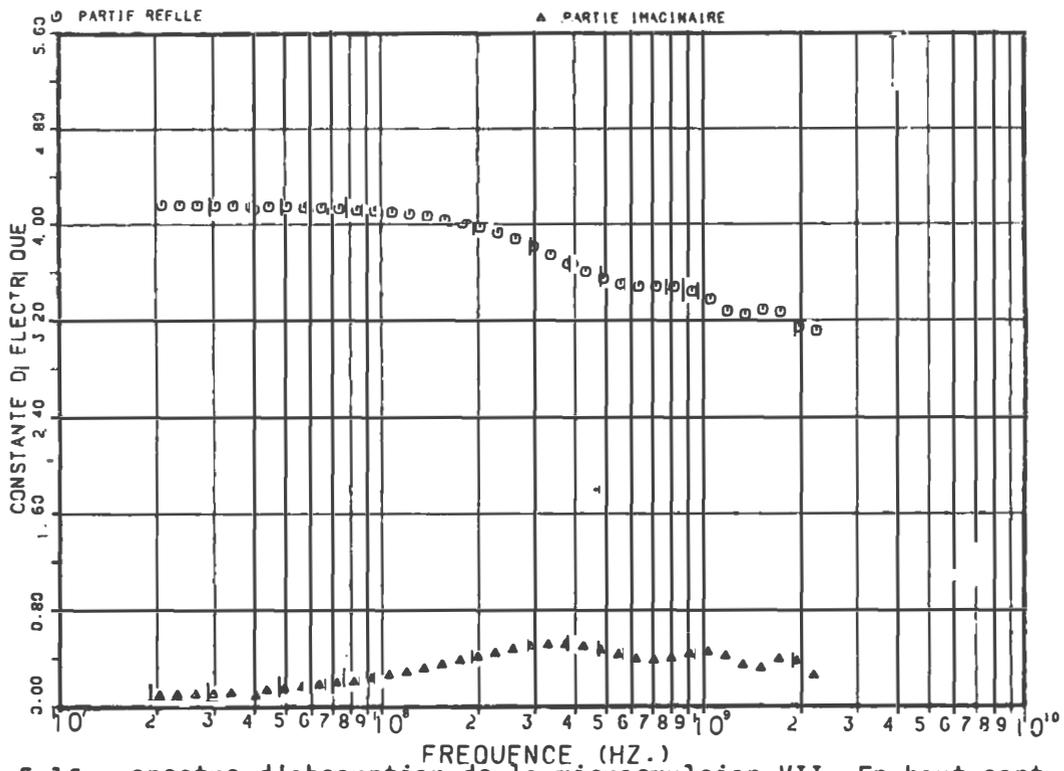
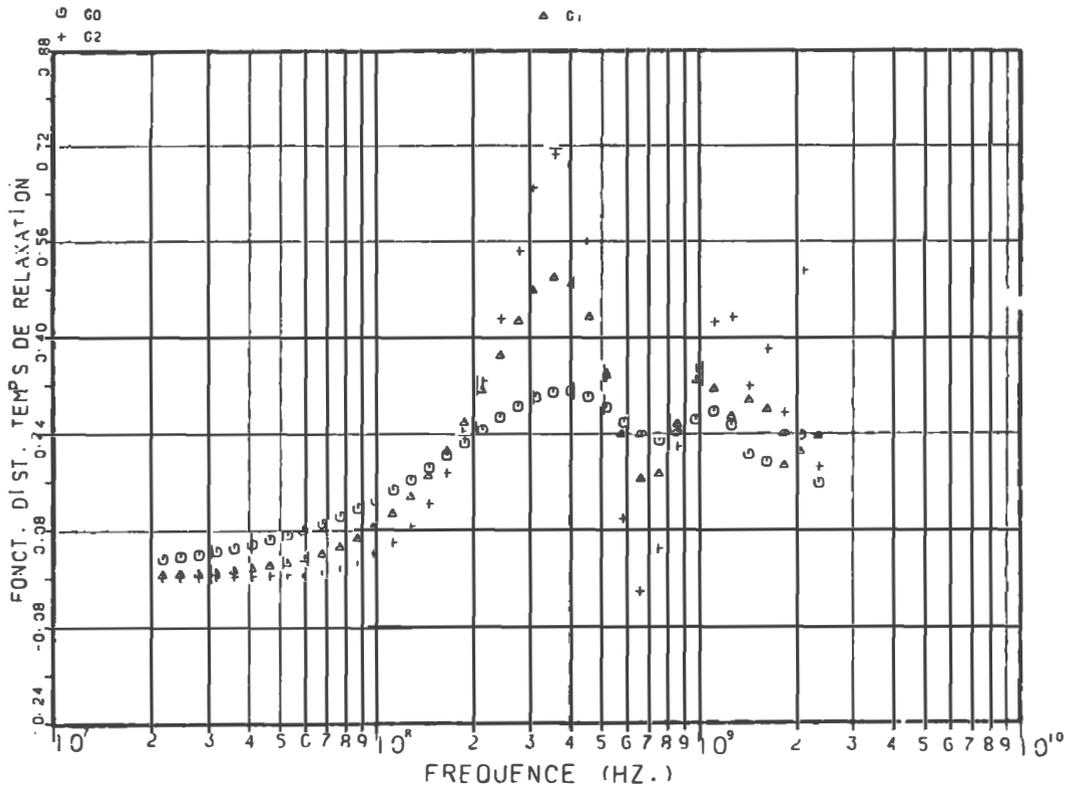


Figure 5.16 : spectre d'absorption de la microemulsion VII. En haut sont données les approximations de la fonction de distribution correspondante.

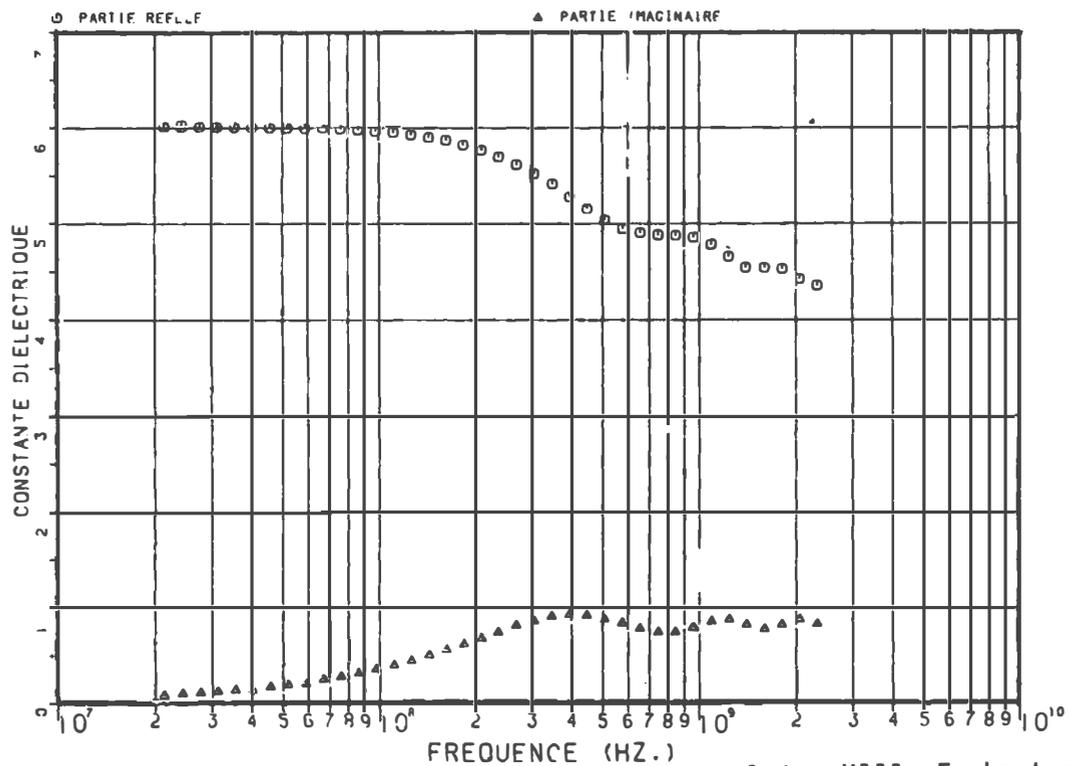
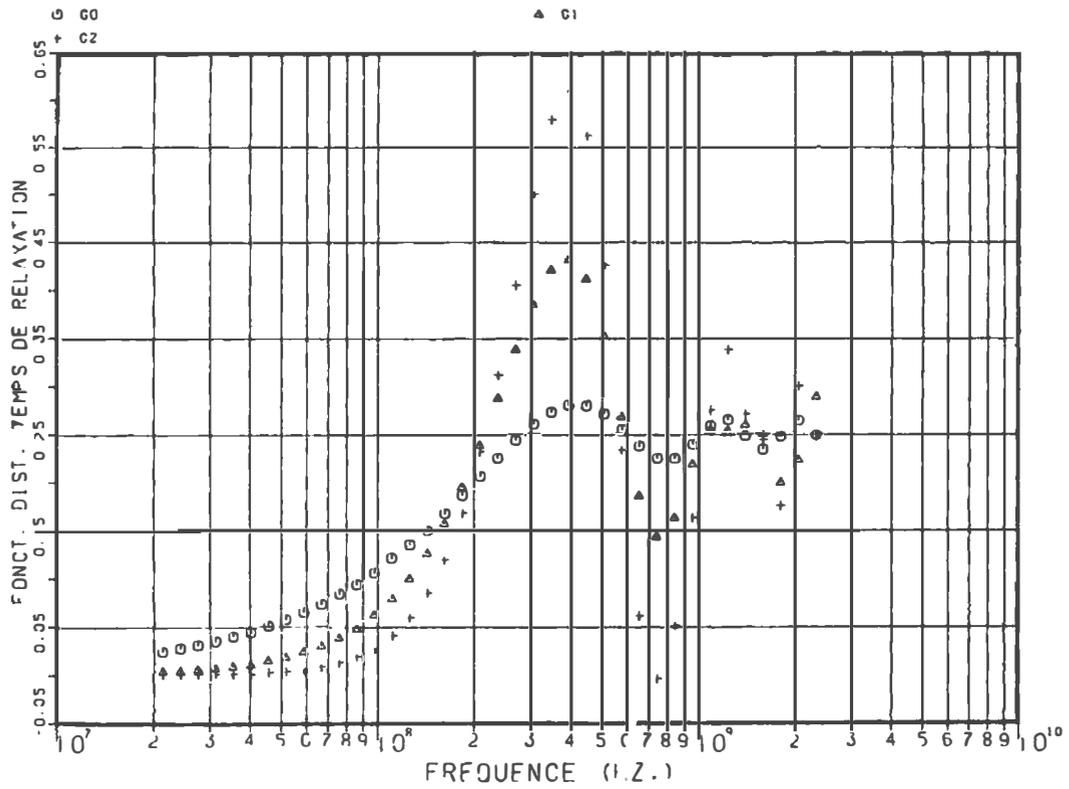


Figure 5.17 : spectre d'absorption de la microemulsion VIII. En haut sont données les approximations de la fonction de distribution correspondante.

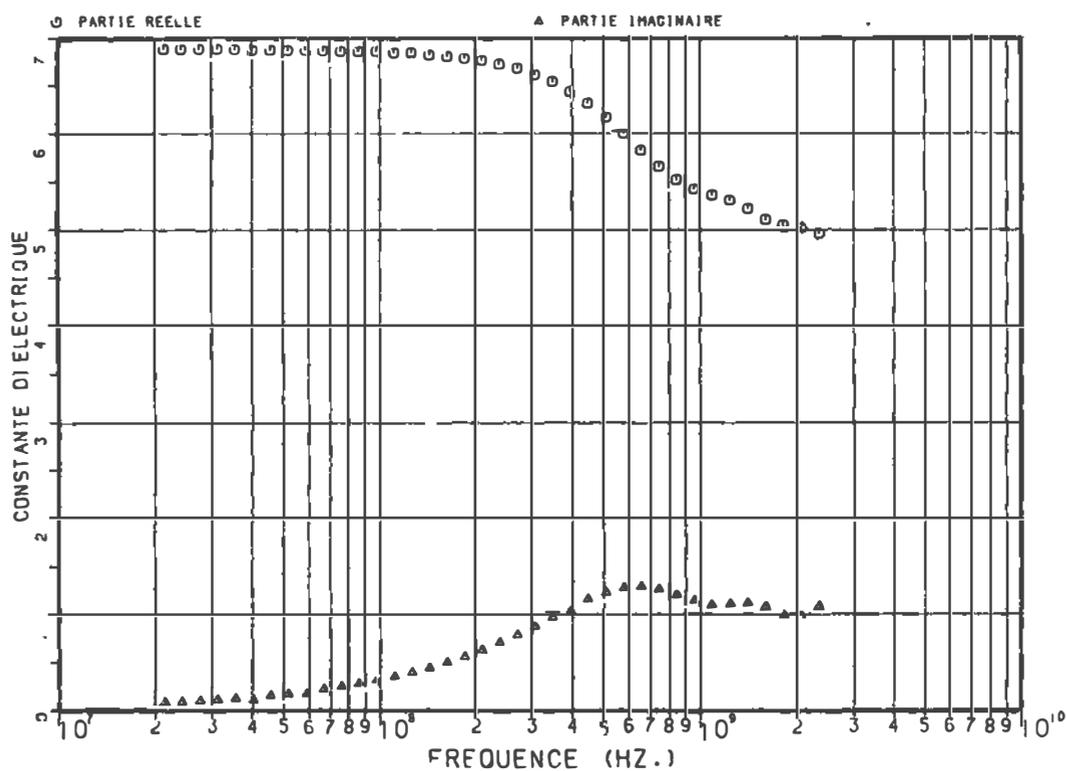
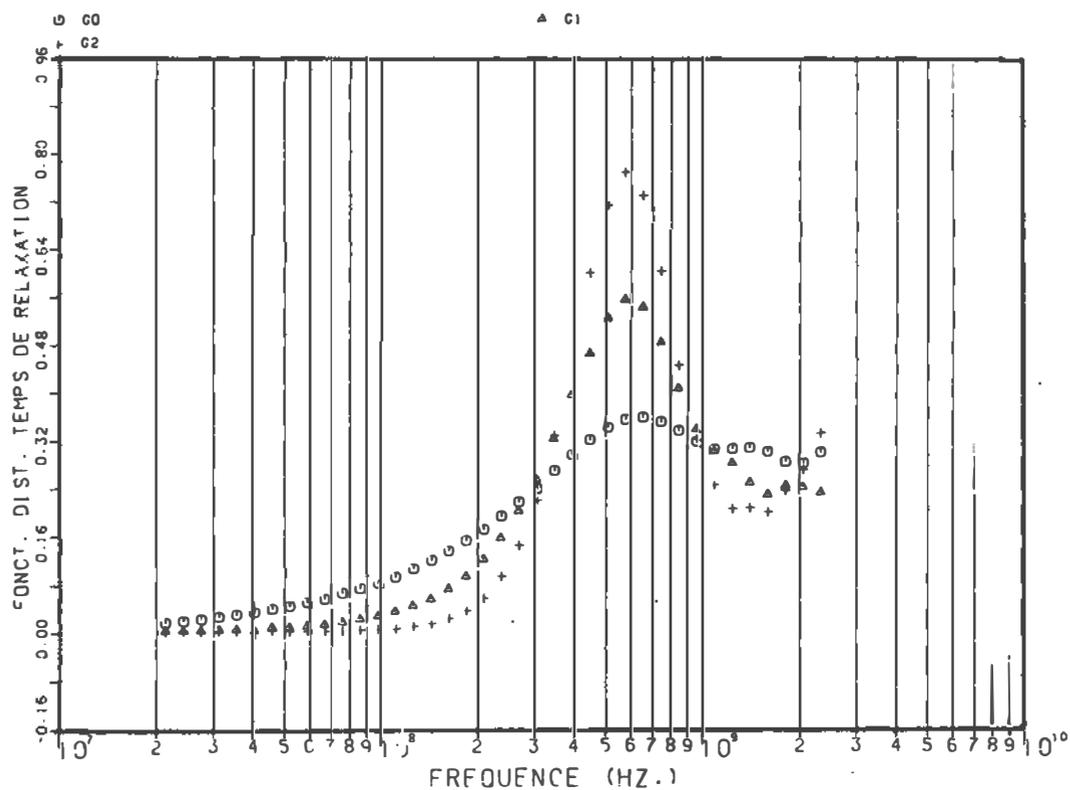


Figure 5.18 : spectre d'absorption de la microemulsion IX. En haut sont données les approximations de la fonction de distribution correspondante.

de la phase dispersée. Ils montrent que cette relaxation est d'origine dipolaire et non due à la diffusion des ions. De plus, comme aucun composant de la microémulsion ne relaxe autour de cette fréquence, les auteurs l'identifient à une relaxation d'un mélange d'eau liée et de butanol hydroxyle.

Dans le présent travail, en analysant le comportement diélectrique des microémulsions VI, VII, VIII et IX ayant toutes une même composition en mélange actif (de l'ordre de 20%), aucune corrélation évidente n'apparaît. Nous ne pouvons également déduire par quelque corrélation que ce soit d'effet relatif à l'eau en considérant les microémulsions II, IV et VII qui possèdent une même composition en eau.

Les deux fréquences de relaxation que l'analyse révèle sont d'origine dipolaire et non d'origine ionique [16]. En considérant des ions libres de se mouvoir dans l'enveloppe de la gouttelette dispersée dans la phase continue, on peut évaluer une fréquence de relaxation associée à la diffusion des ions à travers l'interface [16,70]. Dans le cas de microémulsions étudiées dans le présent travail, cette fréquence de relaxation due à la diffusion ionique devrait être autour de 3 MHz. Nous n'observons aucune fréquence de relaxation de cet ordre en accord avec les observations de Cole et col [16].

L'origine des deux fréquences de relaxation que l'on observe peut être reliée aux interactions du butanol avec les deux autres constituants l'eau et le toluène. Comme le butanol et le toluène sont miscibles, nous avons mesuré la permittivité diélectrique d'un tel mélange à différentes concentrations. Dans la figure 5.19 est indiquée la variation de la fréquence de relaxation en fonction de la concentration. Dans les microémulsions étudiées, la quantité de butanol représente environ 25% du mélange butanol-toluène. Or, d'après la figure 5.19 un mélange ayant une telle composition devrait avoir une fréquence de relaxation autour de 1.2 GHz. Cette fréquence correspond assez bien à la deuxième fréquence de relaxation que l'on observe dans les microémulsions.

La première fréquence de relaxation qui est remarquablement centrée autour de 400 MHz peut être associée à une interaction entre le butanol et l'eau présents dans la couche enveloppe. Comme ces composants ne sont pas miscibles, on peut supposer que les interactions entre eux s'effectuent au moyen de ponts formés par les têtes polaires de l'élément tensio-actif en l'occurrence le SDS. Des études portant sur le comportement de la fréquence de relaxation du système propanol-eau en fonction de la concentration [90] et la similarité entre butanol et propanol permettent d'avancer une telle identification de l'origine de la première

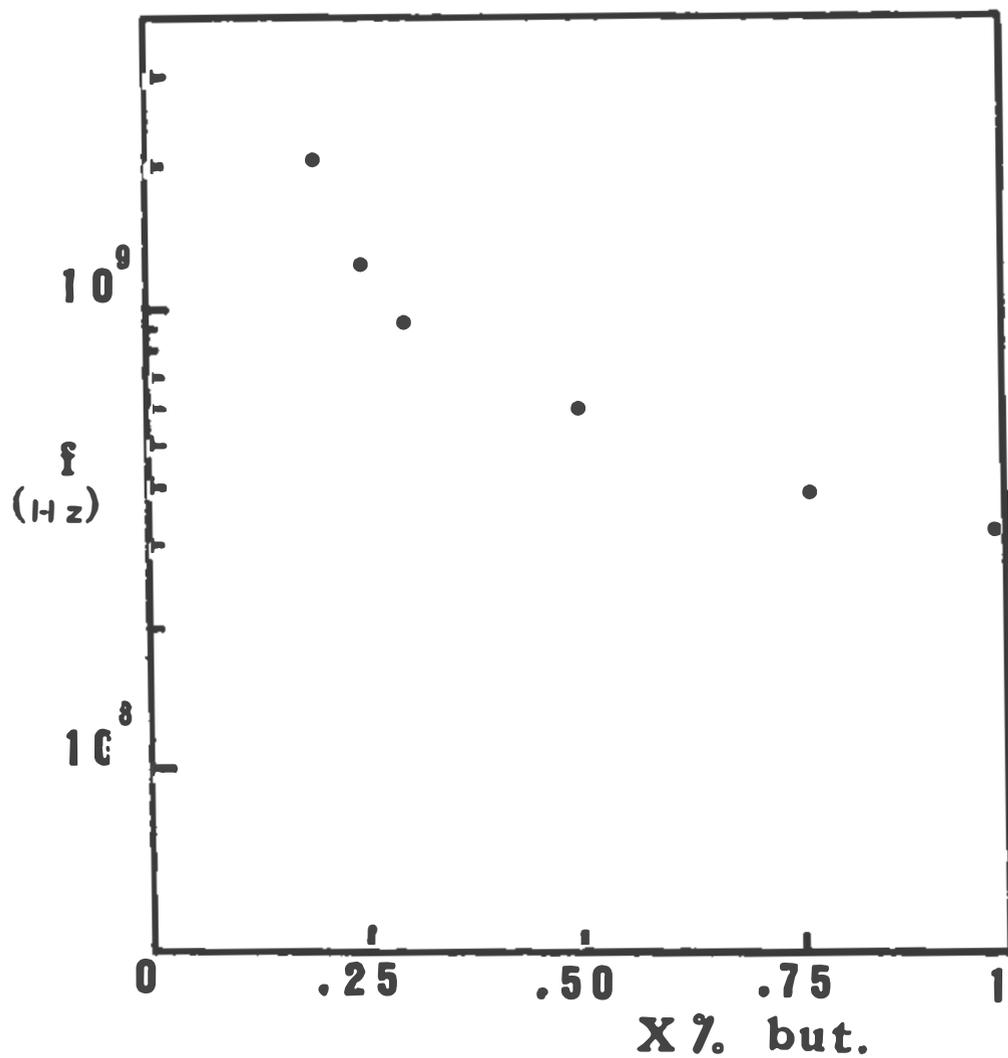


Figure 5.19 ; variation de la fréquence de relaxation du système butanol-toluène en fonction de la concentration en butanol.

fréquence de relaxation observée dans les microémulsions [16].

Nous avons repris certaines mesures portant sur les microémulsions eau dans huile étudiées dans la référence [16]. Nous trouvons également une seule fréquence de relaxation située autour de 1.2 GHz. Nous estimons que cette différence de comportement peut s'expliquer en considérant les proportions relatives de butanol par rapport à l'eau et au toluène. En moyenne il y a 1.5 à 2 fois plus de butanol par rapport à l'eau dans les microémulsions étudiées dans le présent travail que dans la microémulsion identifiée par t_1 dans la référence [16]. De plus la quantité relative de butanol par rapport au toluène est 6 fois plus importante dans t_1 que dans les microémulsions I à IX.

Dans un proche avenir, nous projetons d'étudier systématiquement l'effet relatif de chaque constituant sur le comportement diélectrique de microémulsions afin de mieux définir les compositions locales et les interactions entre les éléments qui les composent.

5.2.2.4 Conclusion

Les résultats expérimentaux définissant le comportement diélectrique de microémulsions eau dans huile nous ont permis d'identifier l'origine des deux fréquences de relaxation que

l'on observe. La première située autour de 400 MHz et celle du système butanol-eau via le SDS. Ce système est associé à la phase dispersée. La seconde fréquence de relaxation autour de 1.2 GHz est associée au système butanol-toluène.

Les résultats de la permittivité statique qui sont identiques à ceux de la ref. [16] ont permis également de prévoir selon le modèle développé par Cole et al [16] une épaisseur de la couche interfaciale qui est de l'ordre de 10\AA . Cette épaisseur est du même ordre de grandeur que celle de l'interface présente dans une microémulsion huile dans eau, indiquant ainsi que la couche interfaciale est indépendante de la nature de la microémulsion [69]. Ce résultat est à mettre en parallèle avec la longueur de la partie aliphatique de SDS qui est de 10\AA , suggérant ainsi que l'épaisseur de la couche dans le cas présent est déterminée par la longueur de la molécule de surfactant.

CHAPITRE VI

PROPRIETES DIELECTRIQUES DE SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés diélectriques de solutions électrolytiques. Cette étude comporte deux volets: un volet fondamental et un volet appliqué. Dans une première étape, le comportement diélectrique de solutions d'éthanol ayant diverses concentrations en différents électrolytes est analysé en termes de modèles théoriques proposés. Dans une seconde étape, nous appliquons les résultats de la dépendance en fréquence, en température et en concentration ionique de la permittivité diélectrique d'une substance conductrice à la résolution d'un problème d'énergie, en l'occurrence le chauffage micro-ondes des matériaux.

Dans les deux études, on est intéressé au comportement dynamique des ions et des molécules en solution ainsi que de leurs interactions.

La façon la plus simple d'évaluer le mouvement des ions en solution est la mesure de la conductivité. La difficulté majeure provient du fait qu'il faut utiliser une source de tension alternative entre les électrodes permettant ainsi la

mesure de la résistance de la solution, car l'utilisation d'un courant continu produit une réaction d'électrolyse qui modifie la nature de la solution au niveau des électrodes ; c'est le phénomène de polarisation des électrodes.

La conductivité σ dépend du nombre des porteurs de charges qui sont présents dans la solution, et conséquemment on définit la conductivité molaire Λ_m pour pouvoir comparer les solutions. Pour une concentration molaire c , la conductivité molaire Λ_m est définie par:

$$\Lambda_m = \frac{\sigma}{c} \quad (6.1)$$

où σ est la conductivité en mho.cm⁻¹.

Les mesures de la conductivité molaire révèlent deux sortes de comportement (figure 6.1). Certaines substances ont une conductivité élevée mais qui ne dépend que faiblement de la concentration du soluté; la conductivité augmente légèrement lorsque la concentration diminue. Ces solutés sont appelés électrolytes forts. A la limite de dilution infinie, la conductivité molaire atteint sa limite Λ_m^0 . La conductivité molaire correspondante à la concentration c de soluté est donnée en fonction de Λ_m^0 par:

$$\Lambda_m(c) = \Lambda_m^0 - K c^{1/2} \quad (6.2)$$

où le coefficient K dépend de la nature de l'électrolyte. De plus, la conductivité molaire à dilution infinie Λ_m^0 est exprimée comme une somme des contributions des ions

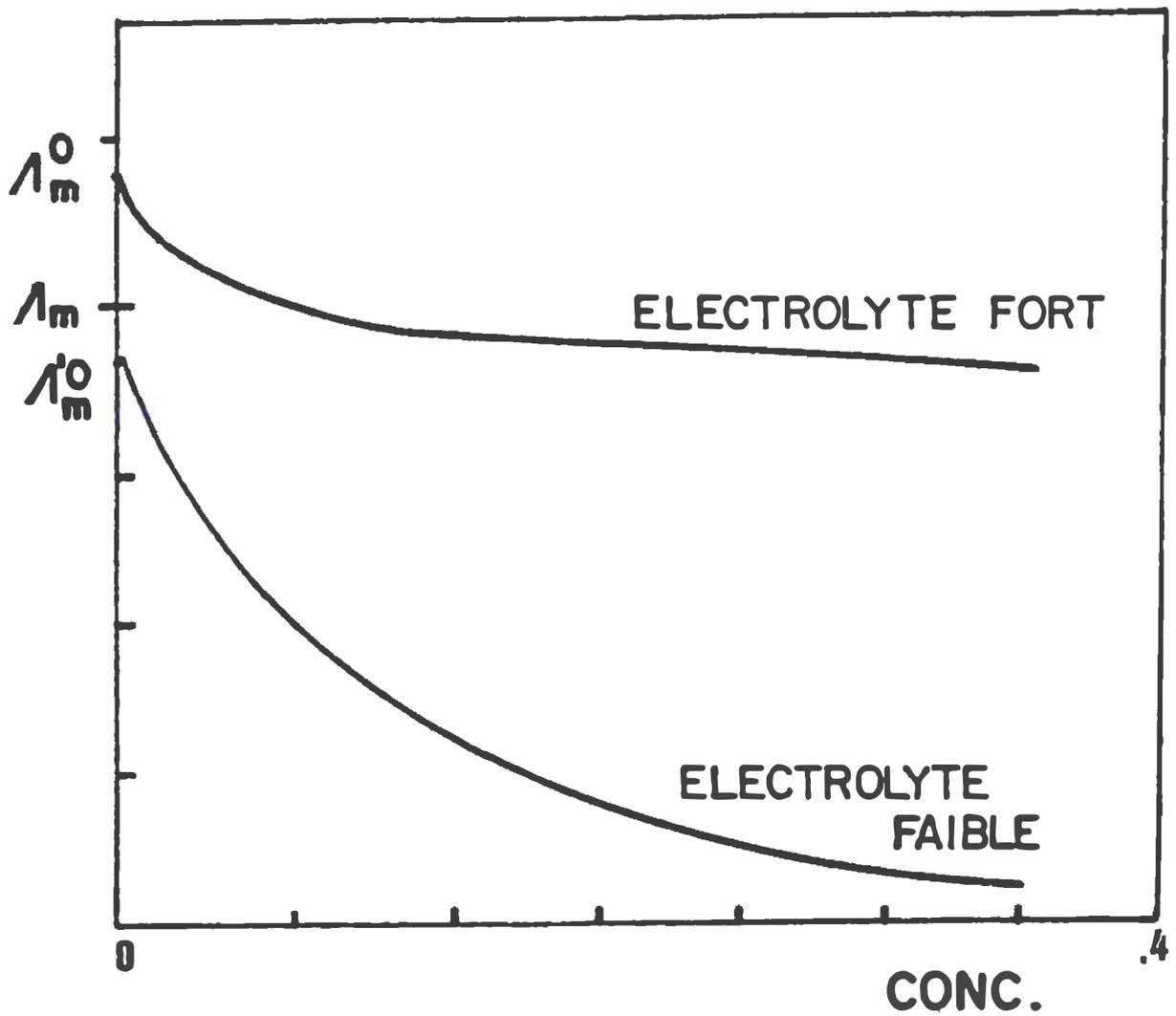


Figure 6.1 : dépendance de la conductivité molaire selon la concentration.

individuels.

$$\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0$$

où ν_+ et ν_- sont les nombres d'ions positifs et négatifs nécessaires pour former une molécule d'électrolyte, et λ_+^0 et λ_-^0 sont les conductivités molaires d'un ion positif et d'un ion négatif.

Dans la seconde sorte de comportement la conductivité molaire dépend fortement de la concentration bien qu'elle soit nettement plus faible que celle décrite précédemment (fig. 6.1). Les solutés ayant un tel comportement sont dits électrolytes faibles.

Dans le présent travail, nous nous intéressons spécifiquement aux électrolytes forts, et à leur implication dans différents problèmes d'énergie. Notre objectif consiste à étudier le comportement diélectrique de solutions d'électrolytes forts, et d'en montrer les implications dans un problème d'énergie en l'occurrence l'optimisation du chauffage micro-ondes des matériaux.

Dans le développement de nouvelles batteries et de piles à combustible pour la génération et l'emmagasinage d'énergie, le rôle des électrolytes forts est capital. Dans les deux cas, la compréhension et l'optimisation des différents

processus de transfert au niveau d'une surface métallique en contact avec une solution électrolytique constituent une part importante de la recherche menée actuellement sur le sujet. Dans un autre ordre d'idées, la présence d'électrolytes peut modifier substantiellement le bilan énergétique associé au chauffage micro-ondes des matériaux en variant la capacité d'absorption d'énergie électromagnétique et la diffusion de l'énergie à l'intérieur du matériau. Dans les deux genres d'implication des électrolytes, la connaissance du comportement diélectrique de la solution électrolytique permet l'évaluation des conséquences et parfois de prévoir de nouvelles avenues. Du fait de la connection entre la conductivité et la permittivité, la migration des ions dans une solution électrolytique modifie le comportement de la permittivité diélectrique qui servira ainsi de sonde de mesure reflétant ainsi l'activité et la mobilité ioniques. L'absorption d'énergie électromagnétique est définie partiellement par l'absorption diélectrique effective qui est constituée de l'absorption dipolaire et d'une contribution liée à la conductivité électrique. Comme cette dernière est inversement proportionnelle à la fréquence, l'absorption d'énergie par un matériau contenant des électrolytes est drastiquement modifiée à basses fréquences.

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord un exposé sur les propriétés diélectriques des solutions d'électrolytes

selon les modèles théoriques [71,73,17,18] permettant d'en prévoir les évolutions en fonction de la concentration en électrolytes. Nous exposons ensuite les résultats expérimentaux de la permittivité diélectrique de différentes solutions d'éthanol avec quatre différents électrolytes: iodure de sodium (NaI), chlorure de Lithium (LiCl), iodure de potassium (KI), et le chlorure de sodium (NaCl). L'évolution de la permittivité est étudiée en fonction de la concentration en électrolyte et en température. Nous complétons ce chapitre par une application des mesures de permittivité ϵ'' des solutions d'éthanol et de systèmes éthanol/électrolytes au chauffage micro-ondes de ces mêmes substances. Toutes les mesures diélectriques ont été effectuées en utilisant la méthode de spectroscopie dans le domaine du temps.

5.1 PROPRIETES DIELECTRIQUES DES SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES

Les propriétés diélectriques des solutions polaires contenant des électrolytes, sont grandement affectées par la nature et les dimensions des ions qui y sont dilués ainsi que par les propriétés diélectriques du solvant polaire pur. La présence des ions résulte en une conductivité σ dont la contribution à l'absorption diélectrique est connue:

$$\epsilon'' = \epsilon_{dip}'' + \frac{36\pi \cdot 10^{11} \sigma}{\omega} \quad (6.3)$$

où σ est en mho/cm et ω est la fréquence angulaire. De

plus, σ modifie également la permittivité diélectrique statique ϵ_0 . Plusieurs développements théoriques permettant de prédire ces modifications dans la constante diélectrique ϵ_0 ont été proposés. Certains de ces développements [73,74] prédisent également la dispersion diélectrique des solutions électrolytiques. Cependant, aucune de ces approches n'est concluante. Certains nouveaux résultats expérimentaux ne peuvent s'expliquer par aucune théorie. Une façon d'y remédier serait comme certains chercheurs ont procédé, d'introduire des paramètres ajustables, reflétant ainsi une compréhension incomplète des processus de polarisation induits par l'ion dans le milieu diélectrique.

Lorsque la concentration en ions dans la solution est faible, la théorie de Debye-Huckel [71] prédit une augmentation dans la permittivité statique de la solution électrolytique par rapport à celle du solvant pur. Cette augmentation est proportionnelle à \sqrt{c} où c est la concentration en ions ou molarité (moles/l de solvant). Cette théorie est basée sur les interactions ion-ion de type Coulombien, et se révèle exacte lorsque c est très faible. Pour des solutions polaires dont la concentration en ions est élevée, la constante diélectrique statique est plus petite que celle du solvant pur:

$$\epsilon_{sol} = \epsilon_{solv} - \delta \quad (6.4)$$

la quantité δ est le décrement diélectrique. La raison

physique d'une telle diminution est que les ions orientent les molécules de solvant autour d'eux, et ainsi réduisent leur capacité à s'orienter dans la direction du champ électrique appliqué, limitant ainsi la constante diélectrique statique. Les théories devant rendre compte d'un tel effet doivent considérer en plus des interactions ion-ion, les interactions ion-solvant et les interactions entre solvant et couplage ion-ion [72]. Parmi ces théories, celle de Debye-Falkenhagen [73] se singularise en ce sens qu'en plus d'un décrement diélectrique, elle prédit une relaxation associée à l'environnement de l'ion. En effet, la présence de l'ion dans le milieu diélectrique polarise son voisinage et produit une atmosphère ionisée. La conductivité résultante σ^* est dépendante de la fréquence. Le décrement diélectrique est donné par:

$$\Delta\epsilon_0 = \frac{\Lambda_m^0 A c^{3/2} q \tau}{2\epsilon(1 + q)^2}$$

et la variation dans la permittivité diélectrique complexe est

$$\Delta\epsilon^* = \frac{2(1 + q) \Delta\epsilon_0}{[1 + q(1 + j\omega\tau)^{1/2}] [1 + (1 + j\omega\tau)^{1/2}]}$$

où q est le paramètre de solvation, Λ_m^0 la limite à dilution infinie de la conductivité molaire et A est une constante. La caractéristique essentielle est que $\Delta\epsilon_0$ dépend

des propriétés structurales et des processus dynamiques. Dans ces théories où les interactions ion-solvant sont considérées, le paramètre le plus pertinent est la conductivité et donc conséquemment la mobilité ionique. Comme la conductance est une fonction de la viscosité du solvant, il faudrait tenir compte de cette corrélation entre les processus électriques et hydrodynamiques. Les récents développements théoriques de Hubbard-Onsager [17,74] et de Felderhof [18,75] combinent ces deux processus à l'intérieur d'un modèle hydrodynamique, et prédisent de nouvelles expressions pour la mobilité ionique et donc du décrement dans la permittivité diélectrique ainsi que les changements dans la dispersion diélectrique. Comme on le verra, c'est la théorie de Hubbard-Onsager [17,74] qui développe en détails les caractéristiques de ce modèle, alors que dans les différents développements de Felderhof [18,75,76] certains paramètres essentiels sont recalculés et de nouvelles expressions du décrement diélectrique sont déduites. La théorie de Hubbard-Onsager est présentée en détails dans cette section, suivie d'un exposé sur le travail de Felderhof. Dans ce dernier cas, seules seront mises en relief les différences avec l'approche précédente. Dans les deux cas, on cherche le décrement dans la permittivité diélectrique d'une solution électrolytique par rapport à la permittivité du solvant pur. On considère de plus que le solvant possède une relaxation de type Debye, i.e. que sa

permittivité diélectrique est donnée par:

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

où τ_D est le temps de relaxation, et ω la fréquence angulaire. De plus, la conductivité $\sigma^*(\omega) = \sigma' + j\sigma''$, présente aussi une dispersion:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 + j \epsilon^*(\omega) / 4\pi$$

lorsque $\omega \rightarrow \infty$

$$\sigma_{\infty} - \sigma_0 = \frac{j\omega}{4\pi} \frac{\epsilon_{\infty}(1 + j\omega\tau_D) + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})}{1 + j\omega\tau_D}$$

$$\sigma_{\infty} - \sigma_0 = \frac{1}{4\pi\tau_D} (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})$$

de plus:

$$\sigma_{\infty} - \sigma_0 = \frac{\chi_D}{\tau_D}$$

où χ_D est la susceptibilité et

$$\chi_D = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{4\pi}$$

Dans les théories mentionnées, la conductivité est le reflet de la mobilité ionique, cette dernière étant inversement proportionnelle au coefficient de traînée (drag

coefficient).

6.1.1 Théorie de Hubbard-Onsager (H.-O.)

Le modèle sur lequel est basée cette théorie, est le modèle continu dans lequel un ion sphérique est plongé dans un milieu visqueux, incompressible et polarisable, et se trouvant sous l'action d'un champ électrique périodique. De plus le diélectrique est supposé de type Debye. L'hypothèse de base consiste à assumer que le mouvement d'un milieu diélectrique polarisé et inhomogène, ne résulte en aucune dissipation d'énergie. Le mouvement peut être une translation tout aussi bien qu'une rotation. H.-O. dérivent à partir de ce modèle un ensemble d'équations hydrodynamiques pour le flux visqueux couplé à la relaxation diélectrique en présence d'un champ électrique non-uniforme. A partir de ces équations, ils calculent le coefficient de friction d'un ion se déplaçant dans un milieu visqueux ayant un temps de relaxation fini. A partir de ce coefficient de friction, ils évaluent l'influence de la migration des ions sur la permittivité diélectrique et sur le temps de relaxation de la solution.

Pour cela, ils évaluent la fonction de dissipation de l'énergie, et en dérivent les équations des champs qui permettront l'évaluation de la vitesse v du fluide.

La fonction de dissipation \bar{q} est constituée de deux

parties: la fonction de dissipation électrique $\bar{\varphi}_e$ et la fonction de dissipation hydrodynamique $\bar{\varphi}_{\text{hyd}}$:

$$\bar{\varphi} = \bar{\varphi}_e + \bar{\varphi}_{\text{hyd}} \quad (6.5)$$

La fonction de dissipation étant équivalente à la moitié du taux de variation de l'énergie dissipée par cycle. Dans le cas habituel d'un écoulement visqueux, la fonction de dissipation hydrodynamique est donnée dans [77]:

$$\bar{\varphi}_{\text{hyd}} = \frac{1}{2} \eta \left| 2 \left| \nabla v \right|^2 - (\nabla \times v)^2 \right| \quad (6.6)$$

où η est la viscosité du milieu dont la vitesse est V .

Pour construire la fonction de dissipation électrique $\bar{\varphi}_e$, on considère un milieu diélectrique inhomogène ayant un mouvement de translation V et un mouvement de rotation de vitesse angulaire ω . Comme $\bar{\varphi}_e$ est la moitié de l'énergie dissipée par cycle qui dans ce cas-ci est le temps de relaxation τ_D , on peut écrire:

$$\bar{\varphi}_e = 1/2 R \left| \tau_D \Delta J \right|^2$$

où R est la résistance et ΔJ est la variation de courant.

La fonction de dissipation électrique $\bar{\varphi}_e$, s'écrira:

$$\bar{\varphi}_e = \frac{1}{2} \frac{\tau}{x_m} \left| \frac{dP_m}{dt} + \frac{1}{2} P_m \times (\nabla \times v) \right|^2 \quad (6.7)$$

En remplaçant la dérivée totale $\frac{dP_m}{dt}$ par sa partie instantannée et en sa partie convective:

$$\frac{dP_m}{dt} = \frac{\partial P_m}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) P_m$$

L'expression de $\bar{\varrho}_e$ devient:

$$\bar{\varrho}_e = \frac{1}{2} \frac{\tau}{x_m} \left| \frac{\partial P_m}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) P_m + \frac{1}{2} P_m \times (\nabla \times \mathbf{v}) \right|^2 \dots (6.8)$$

La fonction de dissipation $\bar{\varrho}_e$ définie en (6.5) étant donc définie, on doit s'assurer qu'elle s'annule lorsque le fluide possède un mouvement de translation ou de rotation non turbulent.

L'expression de la fonction de dissipation $\bar{\varrho}$ obtenue de la somme de la fonction de dissipation hydrodynamique $\bar{\varrho}_{hyd}$ donnée par (6.6) et de la fonction dissipation électrique $\bar{\varrho}_e$ donnée par (6.8), vérifie bien l'hypothèse de départ à savoir qu'il n'y a pas de dissipation d'énergie lorsque le diélectrique effectue un mouvement de translation ou de rotation. Cette fonction de dissipation qui permet la conservation de la quantité de mouvement et du moment angulaire, possède une formulation équivalente:

$$\nabla \cdot (S_{el} + S_{hyd}) = 0 \quad (6.9)$$

où S_{el} et S_{hyd} sont respectivement les tenseurs électrique et

hydrodynamique. Cette relation (6.9) s'explique par le fait que S_{el} et S_{hyd} sont les "champs", et que du fait de la conservation des moments, leur divergence est nulle. On peut aussi remarquer que cette relation intégrée sur un volume V et avec le théorème de la divergence permet d'écrire que les forces hydrodynamique K_{hyd} et électrique K_{el} vérifient:

$$K_{hyd} + K_{el} = 0 \quad (6.10)$$

Le tenseur électrique S_{el} est défini comme:

$$S_{el} = \frac{1}{8\pi} (DE + ED - E \cdot D I) \quad (6.11)$$

où I est le tenseur unité. Ce tenseur est de second ordre, et est symétrique. En groupant les 2 résultats de $\nabla \cdot S_{hyd}$ et $\nabla \cdot S_{el}$ calculés séparément, on aura:

$$\nabla \cdot (S_{el} + S_{hyd}) = \eta \nabla^2 v - \nabla p + \frac{1}{2} \left[E_0 \times (\nabla \times P^*) + E_0 (\nabla \cdot P^*) \right] = 0$$

et donc:

$$\eta \nabla^2 v = \nabla p - \frac{1}{2} \left[E_0 \times (\nabla \times P^*) + E_0 (\nabla \cdot P^*) \right] \quad \dots (6.12)$$

La résolution de cette équation, permettra de déduire la vitesse du milieu V et donc la vitesse u de l'ion. Cette équation étant valable pour tout champ E , on considère plus particulièrement le cas d'un champ alternatif de fréquence

angulaire ω . Comme le fluide est incompressible, et que la vitesse doit toujours vérifier $\nabla \cdot v = 0$ la vitesse serait adéquatement représentée par l'expression:

$$v = \frac{1}{2} \nabla \times [f(r) (r \times u)] \quad (6.13)$$

6.1.1.1 Décrement diélectrique

La diminution totale dans la permittivité diélectrique statique de la solution électrolytique à comparer à celle du solvant pur, se compose de deux parties:

$$\Delta\epsilon_0 = \Delta\epsilon_0(\text{ion}) + \Delta\epsilon_0(\text{dipole}) \quad (6.14)$$

où $\Delta\epsilon_0(\text{ion})$ résulte de la conductivité ionique et $\Delta\epsilon_0(\text{dipole})$ indique la dépolarisation du voisinage polaire de l'ion. Pour l'évaluation de $\Delta\epsilon_0(\text{dipole})$, on doit intégrer sur tout le volume la quantité $\Delta P_m = \chi_D E - P_m$ qui est le défaut de polarisation. Le processus physique qui en résulte est que l'ion en se déplaçant dans le fluide, induit sur les dipôles qui l'entourent un mouvement de rotation dans la direction opposée à celle résultante du champ externe. Alors pour $r > R$ qui est le rayon de l'ion, on intègre la partie entre crochets terme par terme:

$$\int_{r > R} \frac{dP_m}{dt} dv = \int_{r > R} \left(\frac{\partial P_m}{\partial t} + (v \cdot \nabla) P_m \right) dv = 0$$

Cette relation se justifie amplement en considérant que

dP/dt est associée à un mouvement de translation, et que pour une sphère de rayon r supérieur au rayon de l'ion R , cette variation s'annule en moyenne. Ceci voudrait dire que seule la rotation hydrodynamique contribue à $\Delta\epsilon_0(\text{dipole})$. Pour le terme de rotation:

$$\frac{1}{2} \int_{r > R} P \mathbf{x} (\nabla \mathbf{x} \mathbf{v}) d\mathbf{v} = - p \frac{e\mathbf{u}}{2} \left(\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon_0} \omega \right) \quad (6.15)$$

où P est un paramètre identifiant les conditions hydrodynamiques à la surface de l'ion. Alors

$$\Delta\epsilon_0(\text{dipole}) = - 2\pi p \left(\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon_0} \omega \right) \tau_D \sigma_D \quad (6.16)$$

Pour ce qui est de $\Delta\epsilon_0(\text{ion})$, son sens physique est un peu plus compliqué à apprécier. Après que le champ externe ne soit imposé au système, les dipôles du solvant requièrent un temps comparable à τ_D le temps de relaxation Debye, pour atteindre leur configuration d'équilibre. La force agissant sur l'ion nécessite un temps comparable (τ_D) pour pouvoir se manifester. Et c'est ce délai qui résulte en une diminution de la polarisation et donc de la susceptibilité. En l'absence de friction diélectrique, la mobilité ionique A est réelle, et pour une fréquence donnée, la vitesse de l'ion notée u est en déphasage de $\pi/2$ par rapport au champ externe. En égalisant les forces hydrodynamique et électrique on obtient:

$$u^* = - \left(\frac{A E}{e \epsilon x} \right) \left(\frac{\epsilon - \epsilon_0}{1 + \omega^2 \tau_D^2} \right) \left(\frac{\omega \tau_D}{2 \epsilon_0} \right) \quad (6.17)$$

alors la conductivité correspondante est:

$$\sigma^*(ion) = -\sigma_0 \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau_D^2} \right) \left(\frac{\omega \tau_D}{2 \epsilon_0} \right) \quad (6.18)$$

considérant la relation qui existe entre la conductivité et la permittivité:

$$\sigma^*(\omega) - \sigma_0 = \frac{j\omega}{4\pi} \epsilon^*(\omega) \quad (6.19)$$

où σ_0 est la conductivité définissant le courant stationnaire. En introduisant (6.19) et (6.16) dans (6.14), on obtient comme décrement de la permittivité diélectrique statique:

$$\Delta\epsilon_0 = -2\pi(p+1) \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0} \right) \tau_D \sigma_0 \quad (6.20)$$

avec τ_D : temps de relaxation du solvant

σ_0 : conductivité spécifique de la solution

p : paramètre des conditions hydrodynamiques

lorsque l'écoulement du fluide s'effectue sans glissement autour de l'ion, le paramètre P est égal à $2/3$. Lorsque l'écoulement se fait avec glissement, $P = 1$. Il est bon de remarquer que le décrement donné par (6.20) est indépendant des dimensions de l'ion seulement si la friction diélectrique est négligeable devant la friction viscoélastique. Si le

rayon de l'ion n'est pas assez grand, le décrement diélectrique dépendra du rayon de l'ion.

6.1.1.2 Mobilité ionique et coefficient de friction

Si on ne considère pas le couplage entre les processus hydrodynamiques et électriques, la force hydrodynamique est donnée par:

$$\begin{aligned} K &= 6\pi\eta Ru \quad (\text{écoulement sans glissement}) \\ K &= 4\pi\eta Ru \quad (\text{écoulement avec glissement}) \end{aligned} \quad (6.21)$$

où η est la viscosité du solvant, R le rayon de l'ion et u sa vitesse. Nous avons trouvé la relation qui permet de déterminer la vitesse v du fluide, et donc la vitesse u de l'ion.

$$\text{pour } \frac{R^4}{a} \ll 1 \quad \text{où} \quad a = \frac{e^2}{16\pi\eta} \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0^2} \right) \tau_D$$

on obtient la vitesse u à partir de (6.13) et on la remplace dans (6.21) pour déterminer la force hydrodynamique K . Comme on a $K = \gamma u$ où γ est le coefficient de friction, alors on obtient un coefficient γ indépendant de la

fréquence pourvu que : $\frac{R^4}{a} < 1$

$$\gamma = 6\pi\eta R \quad (\text{sans glissement})$$

$$\gamma = 4\pi\eta R \quad (\text{avec glissement})$$

Lorsque $R^4/a \gg 1$, on calcule la mobilité que l'on intègre à l'équation (6.17). On obtient:

$$\gamma = 6\pi\eta R + \left(\frac{17}{280} \right) \frac{\tau e^2}{R^3} \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0^2} \right) \quad (\text{sans glissement})$$

... (6.22a)

$$\gamma = 4\pi\eta R + \left(\frac{1}{15} \right) \frac{\tau e^2}{R^3} \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0^2} \right) \quad (\text{avec glissement})$$

... (6.22b)

Ces coefficients de friction correspondent principalement à des ions de petites dimensions ou bien à des ions dilués dans un solvant ayant une constante diélectrique très faible ou ayant un temps de relaxation très long.

6.1.2 Théorie de Felderhof

Cette théorie est basée également sur le modèle hydrodynamique continu. Le calcul du décrement dans la permittivité diélectrique du milieu contenant des ions est effectué selon la même approche que dans la théorie de Hubbard-Onsager. Tout d'abord, les différentes contributions relevant de processus physiques différents, et affectant les propriétés diélectriques de la solution sont identifiées puis évaluées. Felderhof identifie 3 contributions pouvant influencer ϵ^* de la solution, alors que dans la théorie de Hubbard-Onsager seules 2 contributions sont considérées dans

l'évaluation de ϵ^* . La première des 3 contributions provient de l'augmentation de polarisation résultant de l'écoulement du fluide autour de l'ion. La seconde contribution est due à la dépendance fréquentielle du coefficient de couplage; et la dernière reliée à la dimension de l'ion, et résultant en une diminution drastique de la permittivité diélectrique de la solution lorsque les ions qui y sont dilués sont de petites dimensions, est due à la dépendance fréquentielle du coefficient de friction. Considérons un ion de rayon a , de charge Q , de polarisabilité α immergé dans un fluide polaire dont la permittivité diélectrique est $\epsilon(\omega)$. Lorsque des fluctuations de petites intensités sont imposées au système, les équations de l'électrohydrodynamique permettant de décrire le milieu diélectrique sont dérivées. Felderhof considère un milieu diélectrique caractérisé par plus d'un temps de relaxation et tient compte de la polarisabilité de l'ion contrairement au système considéré dans la théorie de H.-O. La force résultante agissant sur l'ion est, pour la fréquence ω :

$$F(\omega) = j\omega \xi(\omega) R(\omega) + \gamma(\omega) QE_M(\omega) \quad (6.23)$$

où $\xi(\omega)$ est le coefficient de friction
 $\gamma(\omega)$ est le coefficient de couplage
 $E_M(\omega)$ est l'amplitude du champ de Maxwell
 $R(\omega)$ est l'amplitude de l'oscillation.

La variation dans la permittivité diélectrique statique due à la présence d'ions est exprimée en fonction de la densité des ions et de leur polarisabilité effective. Lorsque l'ion dans le solvant est grand, le coefficient de friction est donné par la loi de Stokes. On sait que dans un tel cas, le coefficient de friction est indépendant de la fréquence. De plus le coefficient $\gamma(\omega)$ possède la valeur limite $\gamma^0(\omega)$ donnée par:

$$\gamma^0(\omega) \approx \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_0}{\epsilon_0} \omega \left(\frac{1}{2} - \frac{3}{4} \xi \right) \tau_D \quad (6.24)$$

et la polarisabilité est:

$$\alpha_S^P(\omega) \approx - \frac{1}{2} \epsilon_0(\omega) a^3 \quad (6.25)$$

après substitution, on obtient pour le décrement dans la permittivité:

$$\Delta\epsilon_0 \approx - 4\pi\sigma(\omega) \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_0}{\epsilon_0} \omega \left(1 - \frac{3}{2} \xi \right) \tau_D - \frac{3}{2} \epsilon_0 \bar{\phi} \quad (6.26)$$

$$\text{où } \bar{\phi} = \frac{4\pi}{3} \sum_j n_j a_j^3$$

$\bar{\phi}$ est la fraction volumique occupée par les ions.

Dans cette expression (6.26) de $\Delta\epsilon_0$, on utilisera $\xi = 1/3$ pour le cas d'un écoulement avec glissement et $\xi = 0$

lorsqu'il n'y a pas de glissement.

Lorsque l'ion est de très petites dimensions, la même procédure est appliquée. et l'expression résultante du décrement dans la permittivité diélectrique statique devient:

$$\Delta\epsilon_0 \approx 4\pi\sigma(0) \left[\frac{1}{4} - 0.86 \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0} \right] r_D \quad (6.27)$$

Le décrement prédit par (6.27) est plus grand que celui prédit par (6.26) dans le cas où les dimensions de l'ion sont grandes. Ce qui est observé expérimentalement.

6.1.3 Conclusion

La théorie d'Onsager-Hubbard, définit le modèle continu de façon systématique et introduit une nouvelle façon de procéder. Cependant les prédictions du décrement dans la permittivité diélectrique statique ont une portée réduite en ce sens qu'elles contiennent un paramètre ajustable pouvant s'adapter à nombre de mesures expérimentales. L'approche de Felderhof n'est pas une nouvelle théorie comme telle, elle se rapproche intimement de la théorie de H.-O.. Felderhof recalcule certains paramètres et met en évidence une explication cependant incomplète du phénomène observé expérimentalement d'une réduction drastique de la permittivité diélectrique statique lorsque le rayon de l'ion est très petit.

6.2 ETUDE DU COMPORTEMENT DIELECTRIQUE DE SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES

Nous étudions les propriétés diélectriques dynamiques de différentes solutions d'Ethanol contenant des électrolytes selon différentes concentrations. Les électrolytes utilisés sont le Iodure de Sodium (NaI), le Chlorure de Lithium (LiCl), l'Iodure de Potassium (KI) et le Chlorure de Sodium (NaCl). Bien que très peu soluble dans l'éthanol, le NaCl a été également étudié à cause de sa présence dans presque tous les produits éventuellement soumis au chauffage micro-ondes.

Nous avons étudié les solutions d'éthanol-NaI de façon systématique en fonction de la concentration ($C = 0.06M, 0.1M, 0.2M, 0.3M$ et $0.5M$) où M est la molarité (équivalente à une mole de soluté dans un litre de solvant) et en fonction de la température de $-15^{\circ}C$ à $55^{\circ}C$ par pas successifs de $10^{\circ}C$. Pour les autres électrolytes, nous avons mesuré la permittivité complexe de solutions d'éthanol où ils sont dilués en fonction de la concentration et pour quatre températures ($T = 25^{\circ}C, 35^{\circ}C, 45^{\circ}C$ et $55^{\circ}C$). Des mesures portant sur l'éthanol pur sur le domaine de températures allant de $-15^{\circ}C$ à $55^{\circ}C$ ont été également effectuées pour permettre une comparaison adéquate.

Toutes les mesures ont été réalisées avec la méthode SDT exposée aux chapitres II et III. La configuration est celle

de la réflexion totale par un échantillon placé à l'extrémité de la ligne de transmission. L'expression donnant la permittivité est celle indiquée en 2.24. Le signal incident $v(t)$ est remplacé par le signal réfléchi par le circuit ouvert. Du fait que nous utilisons la procédure de Samulon et que cette dernière est basée sur la différence entre deux points consécutifs, la transformée du signal réfléchi incluant une contribution négative due à la conductivité dc, converge à basses fréquences.

A cause des propriétés diélectriques de l'éthanol (permittivité statique de l'ordre de 20, et fréquence de relaxation autour du gigahertz), nous avons utilisé une cellule conventionnelle pour réaliser ce travail. La cellule est constituée d'une section droite d'une ligne coaxiale 7 mm sur laquelle est pressé un disque de Kel-F pour permettre le confinement du liquide et l'étanchéité. La longueur électrique obtenue par calibration avec le méthanol, l'acétone et l'eau est de $l = 0.986$ mm, permettant de couvrir adéquatement un domaine de fréquences allant de 10 MHz à 8 GHz, incluant ainsi tout le spectre de relaxation de l'éthanol. L'éthanol utilisé dans ces études a été purifié selon la procédure proposée dans la référence [80]. L'éthanol a refluxé durant 24 heures avec de l'oxide de calcium préalablement chauffé suivi d'une double distillation fractionnée. La conductivité électrique du produit final est

de 7.10^{-9} mho cm^{-1} qui est comparable à la conductivité standard [80].

6.2.1 Résultats expérimentaux

A cause du nombre et de la diversité des résultats obtenus, nous présentons les paramètres diélectriques obtenus directement ou dérivés à partir des mesures, sous une forme condensée.

Dans le tableau 6.1, sont indiquées la permittivité statique ϵ_0 et la fréquence de relaxation f_R en gigahertz de l'éthanol pur en fonction de la température. Dans la figure 6.2a sont portées en graphique les parties réelle et imaginaire de la permittivité de l'éthanol en fonction de la fréquence, et ce à la température $T = 25^\circ\text{C}$. Le diagramme d'Argand correspondant indiqué à la figure 6.2b, montre bien une forme semi-circulaire caractéristique d'un comportement de type Debye, c'est-à-dire que le processus de retour à l'équilibre s'effectue selon un seul temps de relaxation.

Dans les figures 6.3 et 6.4, les dépendances en température de ϵ_0 et de $\text{Ln}(f_R)$ où f_R est la fréquence de relaxation en Hz, sont indiquées. Plus précisément, $\text{Ln}(f_R)$ est porté en graphique en fonction de $1/T$ où la température T est en $^\circ\text{K}$. La permittivité statique ϵ_0 varie quasilinearément avec la température. La loi d'Arrhenius

TABLEAU 6.1
 PARAMETRES DIELECTRIQUES DE L'ETHANOL PUR
 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

T°C	ϵ_0	f _R (GHz)
-15.0	28.95	.346
- 5.0	28.33	.428
5.0	26.91	.560
15.0	25.84	.780
25.0	24.81	.963
35.0	23.84	1.277
45.0	22.74	1.700
55.0	21.40	2.340

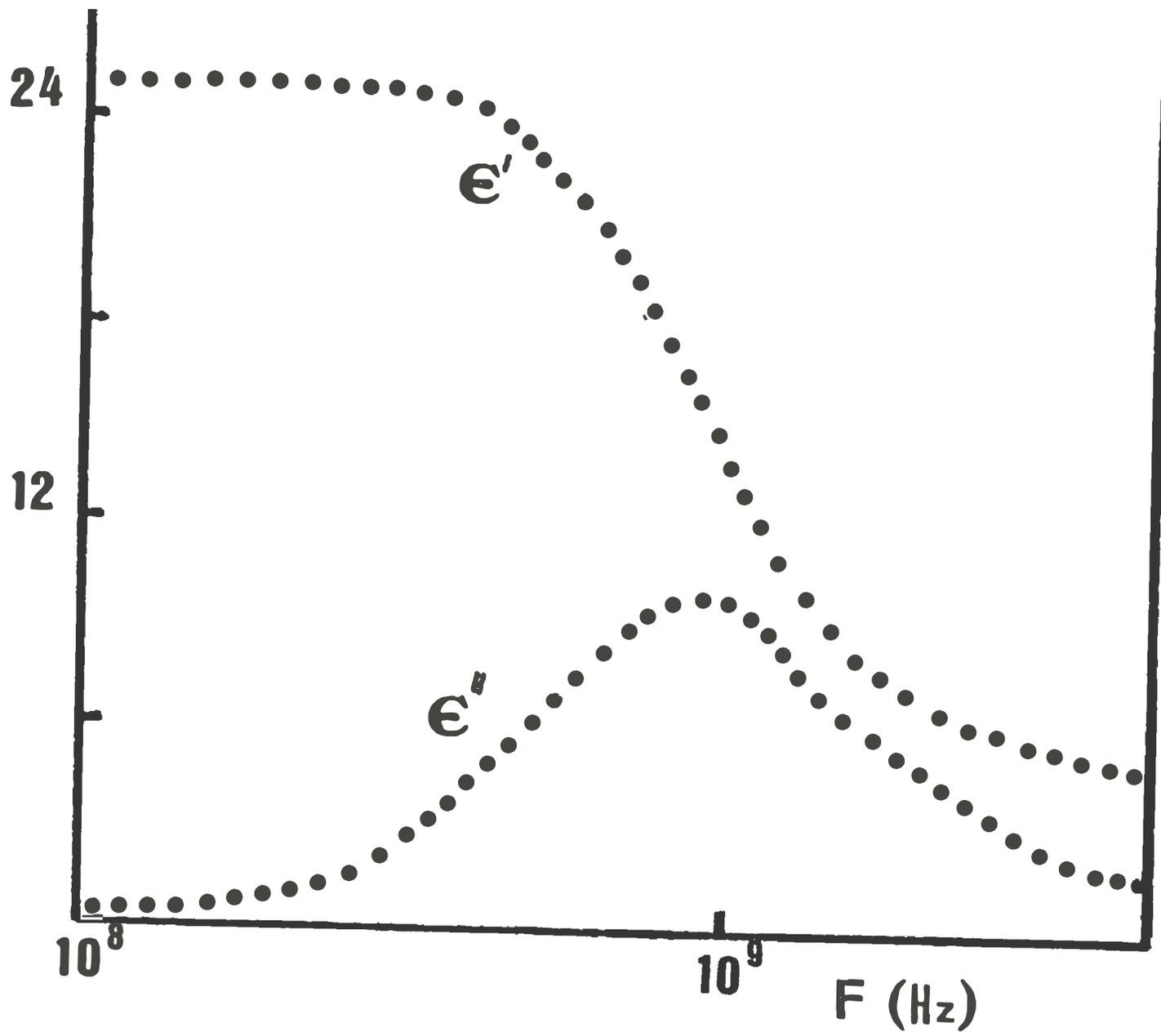


Figure 6.2a : dépendance fréquentielle de la permittivité de l'ethanol à 25 °C.

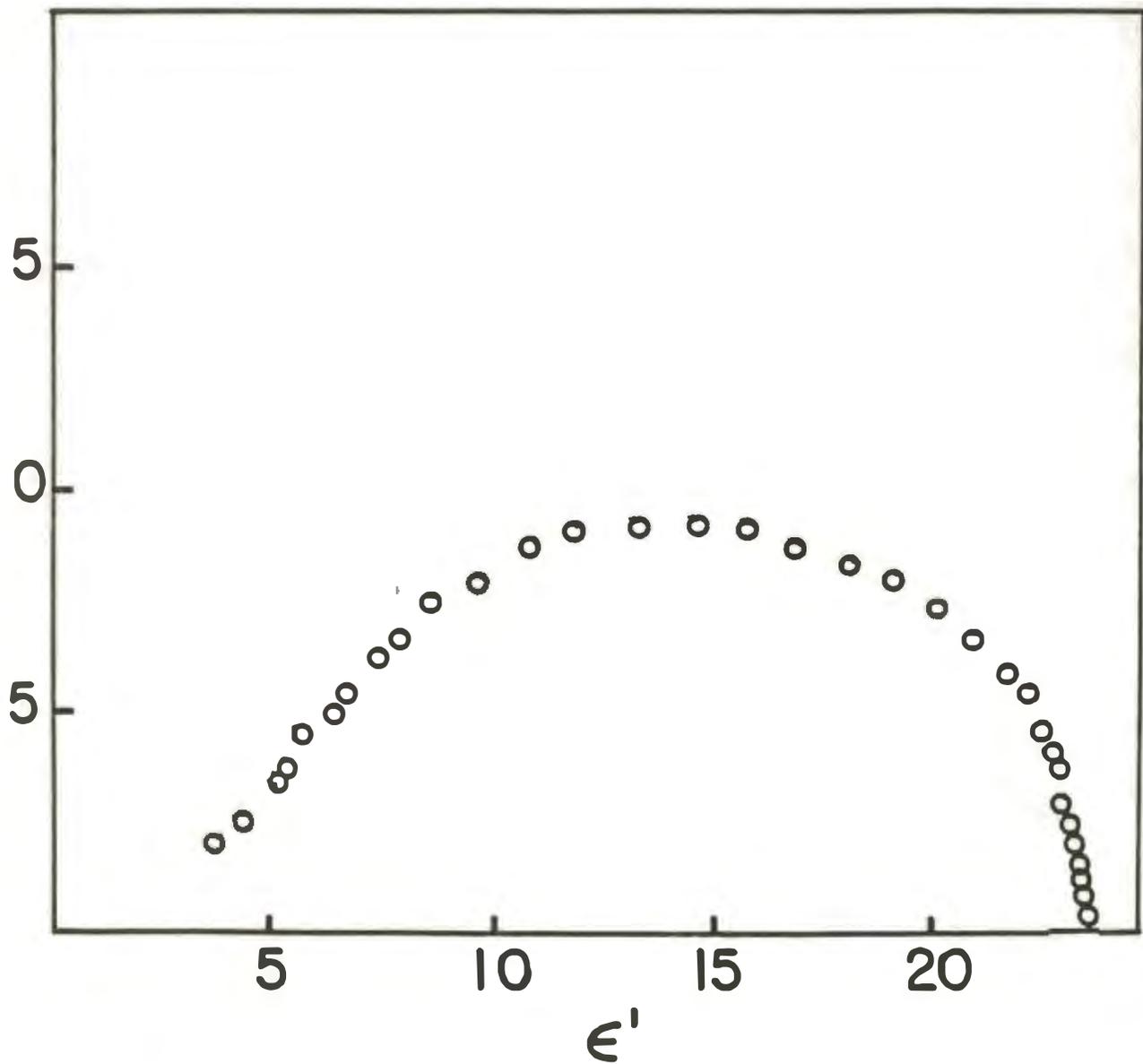


Figure 6.2b : diagramme d'Argand de l'ethanol à 25°C.

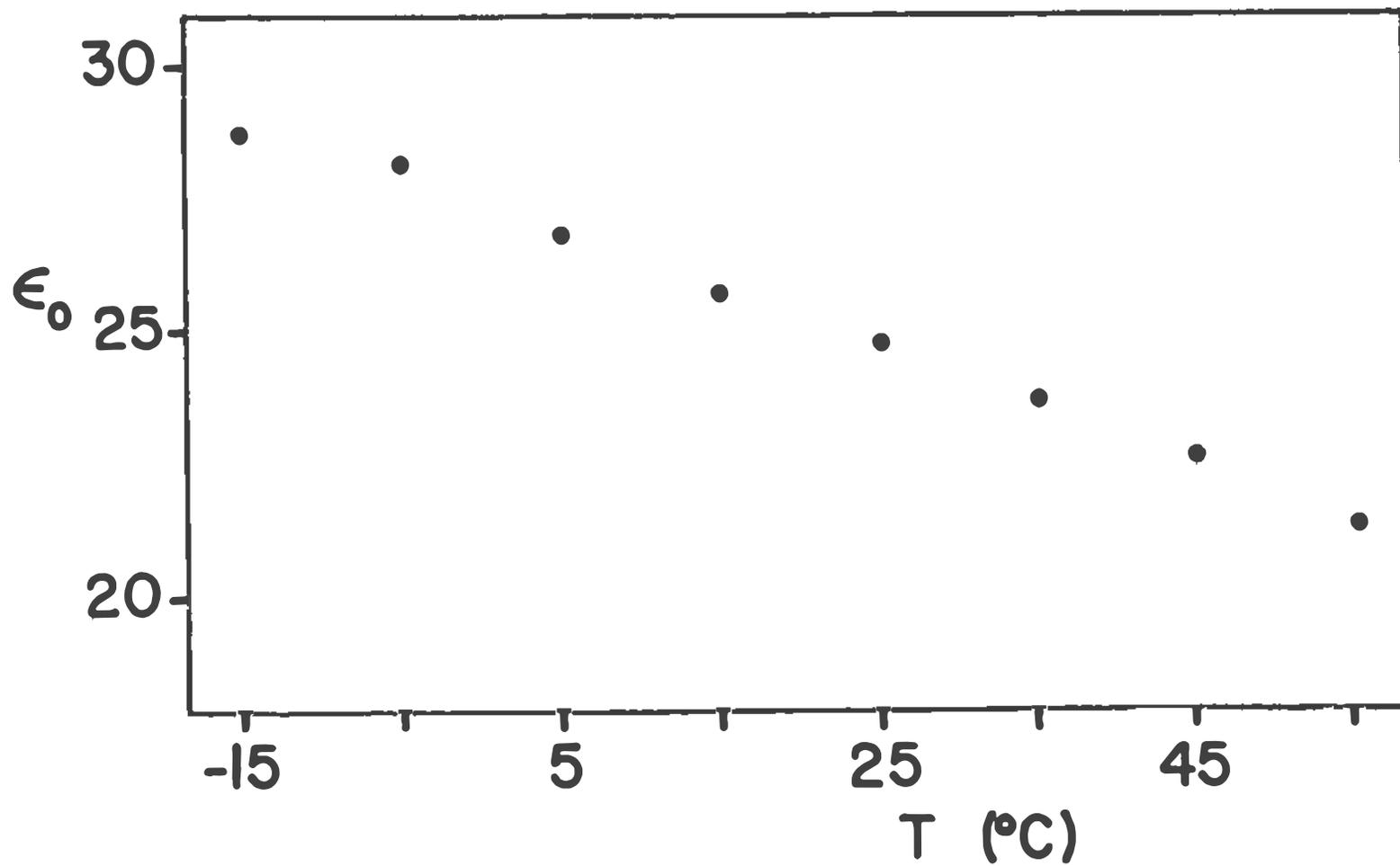


Figure 6.3 : dépendance en température de la permittivité statique de l'ethanol.

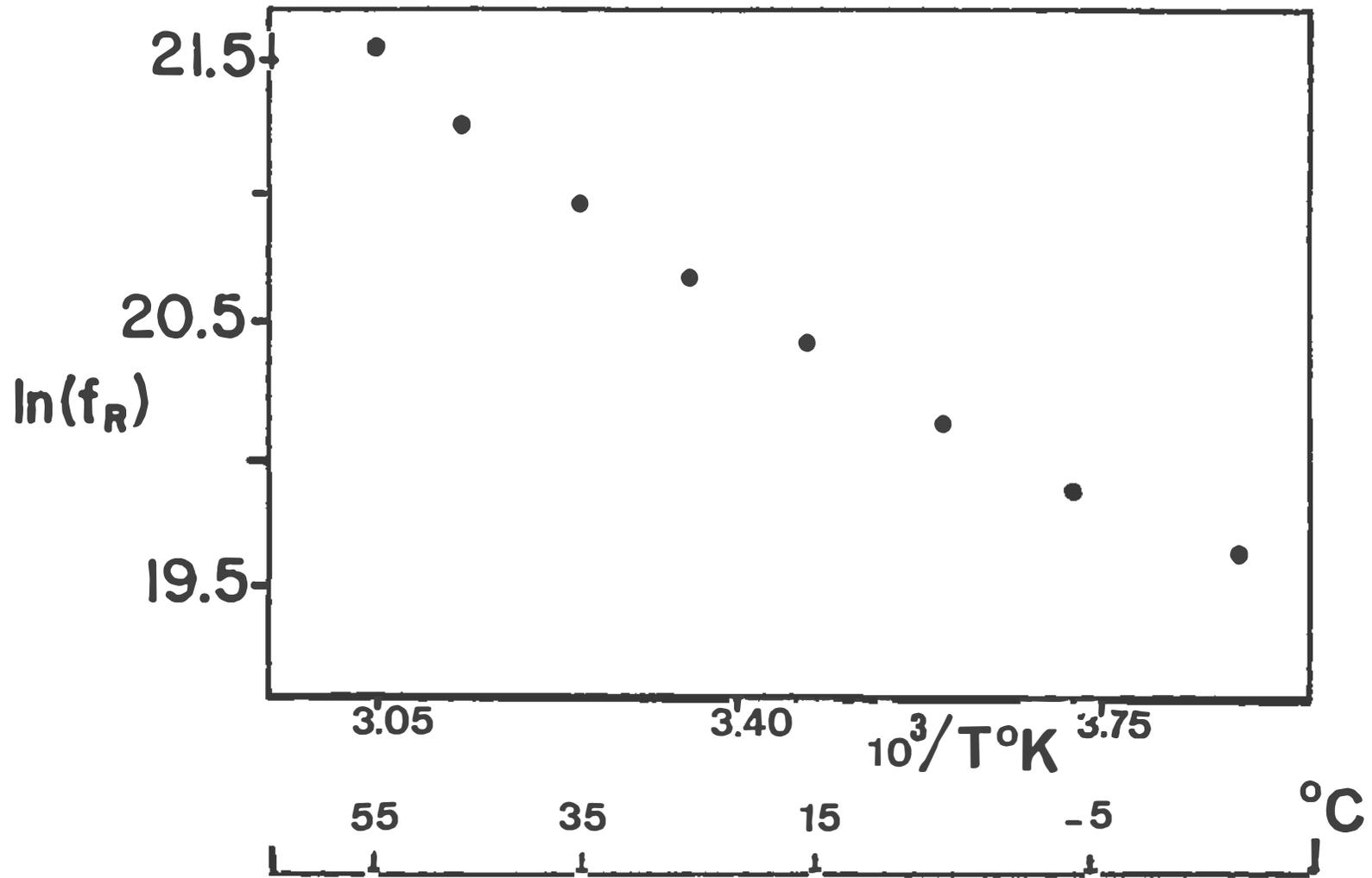


Figure 6.4 : dependance en température de la fréquence de relaxation de l'ethanol.

exprimant la variation de la fréquence de relaxation en fonction de la température, a été donnée précédemment (Eq. 5.3). La pente de la tangente de la droite de régression obtenue en éliminant les points extrêmes permet de déduire l'énergie d'activation d'après la loi d'Arrhenius. On obtient pour l'éthanol pur une énergie d'activation $\Delta E = 3.46$ Kcal . mole⁻¹. Dans le tableau 6.2 (a,b,c) sont présentés les paramètres diélectriques de solutions d'éthanol ayant différentes concentrations en NaI en fonction de la température. En plus de la permittivité statique ϵ_0 et de la fréquence de relaxation, la conductivité électrique K en mho.cm⁻¹ est indiquée.

A la figure 6.5, le comportement de la permittivité statique ϵ_0 en fonction de la température est montré pour les différentes concentrations en NaI dans l'éthanol et pour l'éthanol pur. Pour toutes les concentrations en NaI, la permittivité statique de la solution Ethanol-NaI est plus petite que celle de l'éthanol pur. Le décrement $\Delta\epsilon_0$ augmente avec la concentration. Pour les faibles concentrations (C = 0.06M, 0.1M et 0.2M) ainsi que pour l'éthanol, la permittivité statique décroît régulièrement avec la température. Pour C = 0.3M et C = 0.5M, ϵ_0 passe par un maximum et la variation avec la température est beaucoup moins prononcée que pour les faibles concentrations. Les fréquences de relaxation des solutions ethanol-NaI sont

TABLEAU 6.2a

PARAMETRES DIELECTRIQUES DE SOLUTIONS CONDUCTRICES

ETHANOL/NaI EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

T _o	c = 0.06 M			c = 0.1 M		
	ε _o	K (Ωcm ⁻¹)	f _R (GHz)	ε _o	K (Ωcm ⁻¹)	f _R (GHz)
5.0	25.57	.843x10 ⁻³	.374	24.80	.129x10 ⁻²	.385
5.0	25.09	.947x10 ⁻³	.446	24.34	.140x10 ⁻²	.410
5.0	24.92	.103x10 ⁻²	.658	23.87	.162x10 ⁻²	.636
5.0	23.93	.118x10 ⁻²	.824	22.89	.189x10 ⁻²	.790
5.0	23.29	.129x10 ⁻²	1.005	22.73	.212x10 ⁻²	.960
5.0	22.42	.145x10 ⁻²	1.207	21.52	.238x10 ⁻²	1.173
5.0	21.78	.159x10 ⁻²	1.409	20.87	.263x10 ⁻²	1.509
5.0	20.65	.177x10 ⁻²	1.693	20.24	.293x10 ⁻²	1.922

K represente la conductivité en mho.cm⁻¹

TABLEAU 6.2b

PARAMETRES DIELECTRIQUES DE SOLUTION CONDUCTRICES

ETHANOL/NaI EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

T°C	c = 0.2 M			c = 0.3 M		
	ϵ_0	$K(\text{Ωcm}^{-1})$	$f_R(\text{GHz})$	ϵ_0	$K(\text{Ωcm}^{-1})$	$f_R(\text{GHz})$
5.0	21.23	.227x10 ⁻²	.378	18.85	.32x10 ⁻²	.407
5.0	21.05	.250x10 ⁻²	.431	19.19	.35x10 ⁻²	.532
5.0	21.08	.289x10 ⁻²	.649	19.21	.40x10 ⁻²	.622
5.0	20.39	.337x10 ⁻²	.769	19.35	.45x10 ⁻²	.706
25.0	20.19	.383x10 ⁻²	1.019	19.03	.50x10 ⁻²	.982
35.0	19.92	.430x10 ⁻²	1.113	19.03	.57x10 ⁻²	1.173
45.0	19.64	.487x10 ⁻²	1.341	18.69	.64x10 ⁻²	1.370
55.0	18.95	.552x10 ⁻²	1.982	18.35	.73x10 ⁻²	1.949

TABLEAU 6.2c

PARAMETRES DIELECTRIQUES DE SOLUTIONS CONDUCTRICES
 ETHANOL/NaI EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

T°C	c = 0.5 M		
	ϵ_0	K(cm^{-1})	f _R (GHz)
-15.0	14.09	.44x10 ⁻²	.431
- 5.0	14.23	.51x10 ⁻²	.503
5.0	14.64	.59x10 ⁻²	.617
15.0	14.98	.67x10 ⁻²	.745
25.0	15.17	.78x10 ⁻²	1.093
35.0	15.37	.88x10 ⁻²	1.217
45.0	14.91	.1 x10 ⁻¹	1.502
55.0	13.19	.1 x10 ⁻¹	1.623

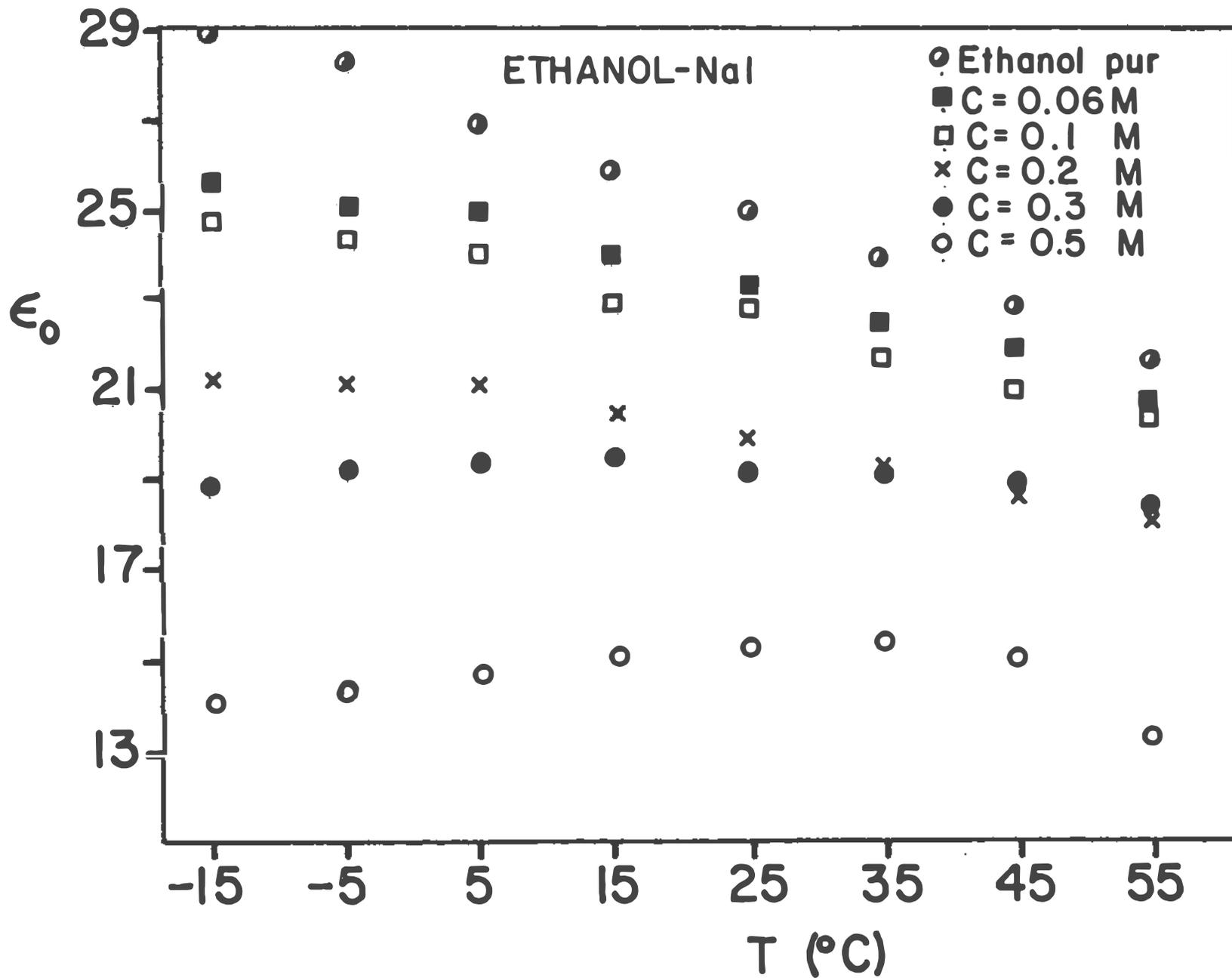


Figure 6.5 : dépendance en température de la permittivité statique de l'ethanol et de solutions ethanol-NaI.

similaires à celles de l'éthanol pur pour chaque température.

A la figure 6.6 correspondant à la loi d'Arrhenius, les valeurs de $\ln(f_R)$ sont portées en graphique en fonction de $1/T$ pour la concentration $C = 0.1M$ et pour $T = 25^\circ C$. La courbe résultante est similaire à celle correspondante à l'éthanol pur (fig. 6.4) et permet la déduction d'une énergie d'activation $\Delta E = 3.17 \text{ Kcal , mole}^{-1}$ comparable à celle de l'éthanol pur.

Dans les tableaux 6.3 (a,b), 6.4 (a,b) et 6.5 sont présentés les paramètres diélectriques de solutions d'éthanol avec différentes concentrations en LiCl, en KI et en NaCl. Pour les solutions de NaCl et de KI dans l'éthanol, nous nous sommes limités à de très faibles concentrations (la concentration maximum est de $0.047M$) à cause de leur très faible solubilité. Pour toutes les températures et concentrations, la permittivité de la solution conductrice est plus faible que celle de l'éthanol pur, quel que soit l'électrolyte. Ceci est indiqué dans les figures 6.7, 6.8 et 6.9 correspondantes aux variations de ϵ_0 en fonction de T pour les solutions d'éthanol-LiCl, d'éthanol-KI et d'éthanol-NaCl. Pour les solutions d'éthanol-NaCl, la fréquence de relaxation est indépendante de la composition et correspond à celle de l'éthanol pur pour les températures $T = 25^\circ C$ et $35^\circ C$. Pour les plus hautes températures ($45^\circ C$ et $55^\circ C$), la

TABLEAU 6.3a
 PARAMETRES DIELECTRIQUES DE SOLUTIONS CONDUCTRICES
 ETHANOL/LiCl EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

T°C	c = 0.01 M		c = 0.06 M		c = 0.1 M	
	ϵ_0	fr (GHz)	ϵ_0	fr (GHz)	ϵ_0	fr (GHz)
25.0	23.55	.910	22.55	.596	21.49	.518
35.0	22.92	1.207	21.95	.790	21.35	.686
45.0	21.70	1.439	21.06	1.207	20.94	.916
55.0	20.45	1.842	19.85	1.389	20.31	1.118

TABLEAU 6.3b
 PARAMETRES DIELECTRIQUES DE SOLUTIONS CONDUCTRICES
 ETHANOL/LiCl EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

T° C	c = 0.2 M		c = 0.3 M	
	ϵ_0	fr (GHz)	ϵ_0	fr (GHz)
25.0	19.93	.517	18.75	.509
35.0	19.63	.596	18.42	.579
45.0	19.48	.910	18.33	.910
55.0	19.14	1.048	17.98	1.023

TABLEAU 6.4a
 PARAMETRES DIELECTRIQUES DE SOLUTIONS CONDUCTRICES
 ETHANOL/KI EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

T°C	c = 0.005 M		c = 0.01 M		c = 0.02 M	
	ϵ_0	f _R (GHz)	ϵ_0	f _R (GHz)	ϵ_0	f _R (GHz)
25.0	24.14	0.910	23.63	0.910	23.58	0.892
35.0	22.08	1.207	22.72	1.207	22.99	1.207
45.0	21.29	1.600	21.80	1.560	21.86	1.390
55.0	20.72	1.842	20.96	1.842	20.88	1.842

TABLEAU 6.4b
 PARAMETRES DIELECTRIQUES DE SOLUTIONS CONDUCTRICES
 ETHANOL/KI EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

T °C	c = 0.03 M		c = 0.04 M	
	ϵ_0	f _R (GHz)	ϵ_0	f _R (GHz)
25.0	23.34	.715	23.62	.676
35.0	22.76	1.180	22.90	.790
45.0	21.71	1.321	21.91	1.240
55.0	20.74	1.798	21.32	1.523

TABLEAU 6.5
 PARAMETRES DIELECTRIQUES DE SOLUTIONS CONDUCTRICES
 ETHANOL/NaCl EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

T °C	c = 0.005 M		c = 0.025 M		c = 0.047 M	
	ϵ_0	f _R (GHz)	ϵ_0	f _R (GHz)	ϵ_0	f _R (GHz)
25.0	24.05	0.910	24.70	0.942	24.53	0.927
35.0	23.47	1.191	23.78	1.198	23.26	1.183
45.0	22.37	1.530	22.34	1.498	22.61	1.486
55.0	20.98	1.961	21.09	1.842	21.11	1.880

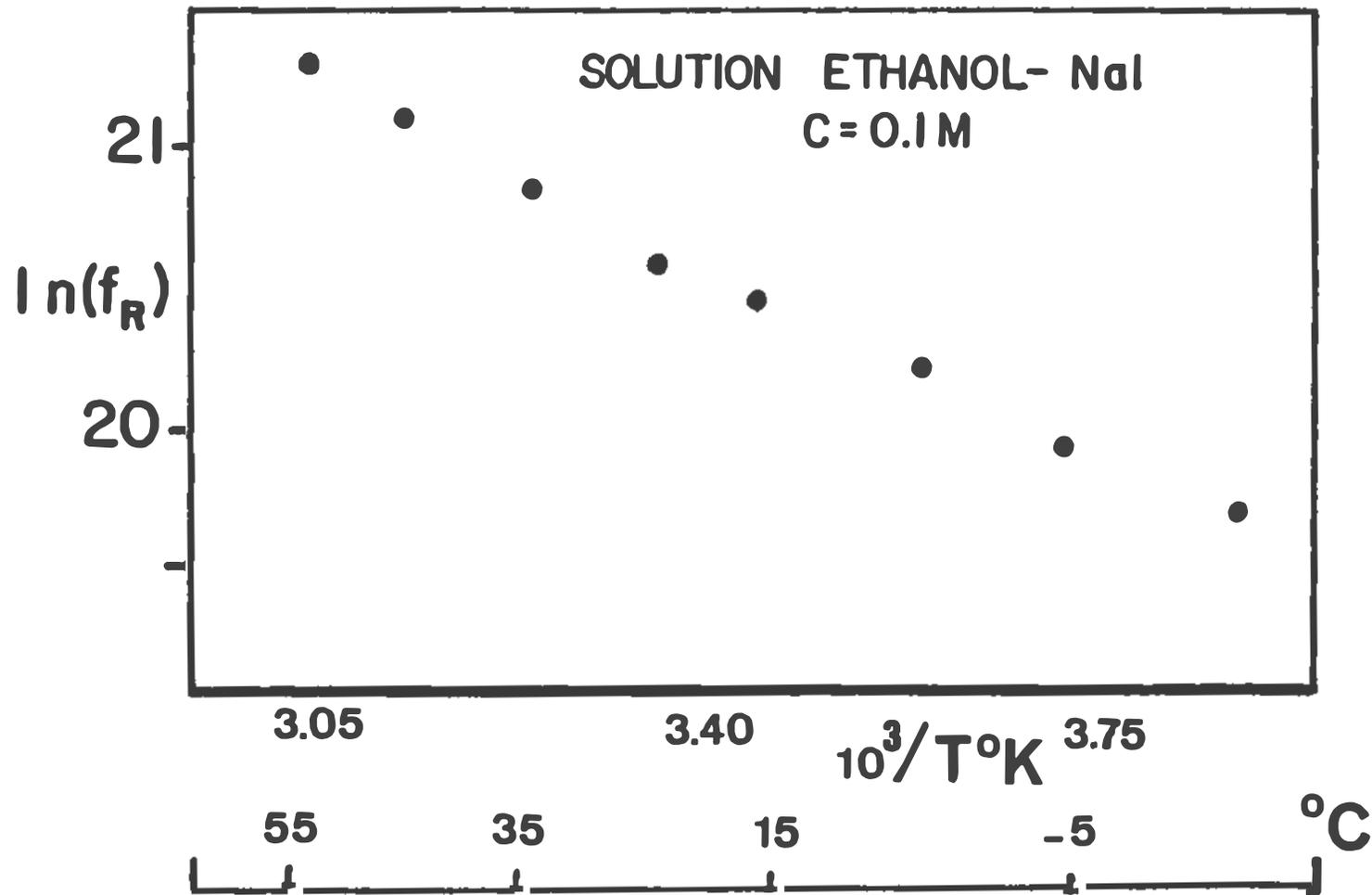


Figure 6.6 : variation de la fréquence de relaxation de la solution 0.1M ethanol-NaI en fonction de l'inverse de la température.

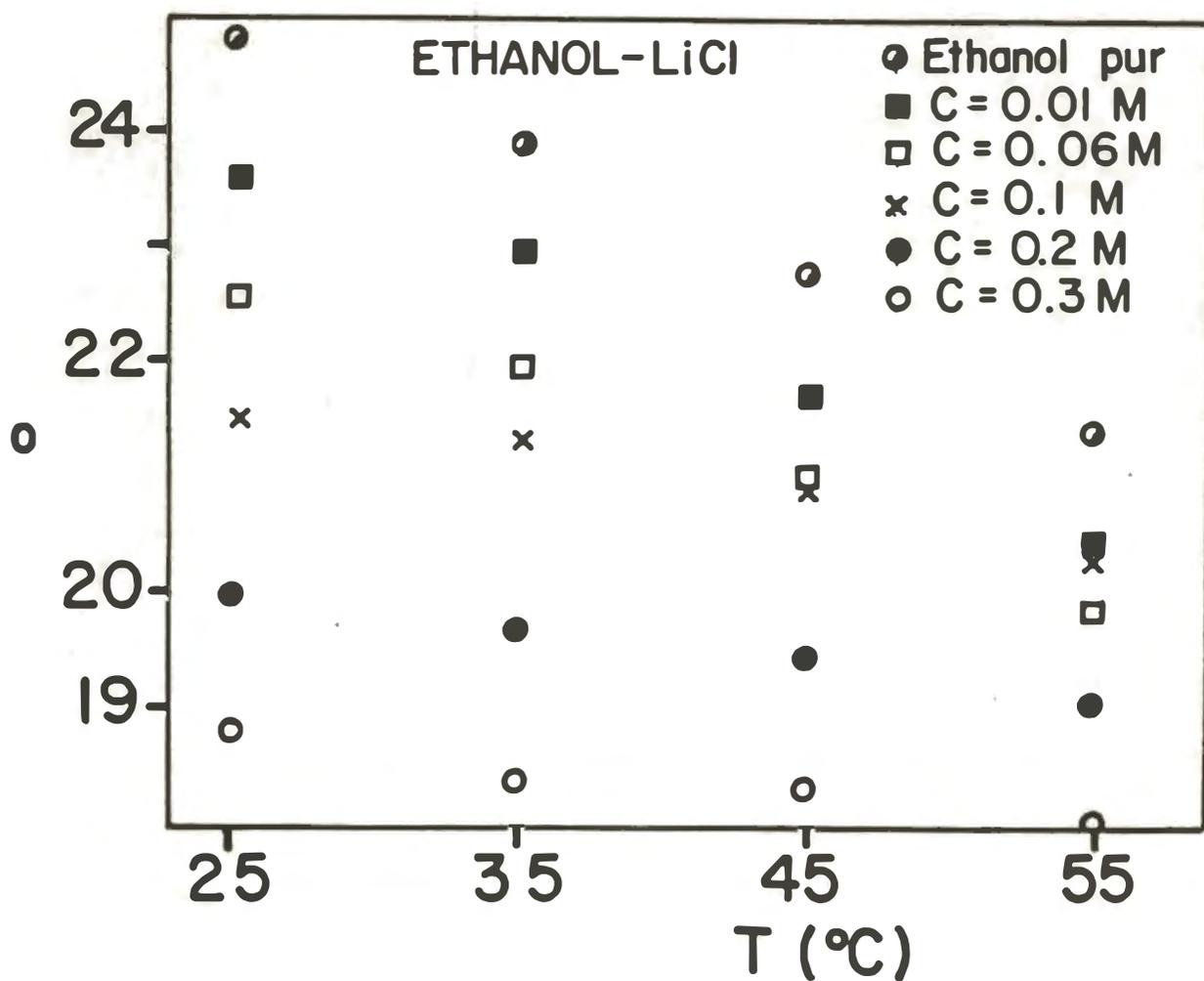


Figure 6.7 : dépendance en température et en concentration de la permittivité statique de solutions ethanol-LiCl.

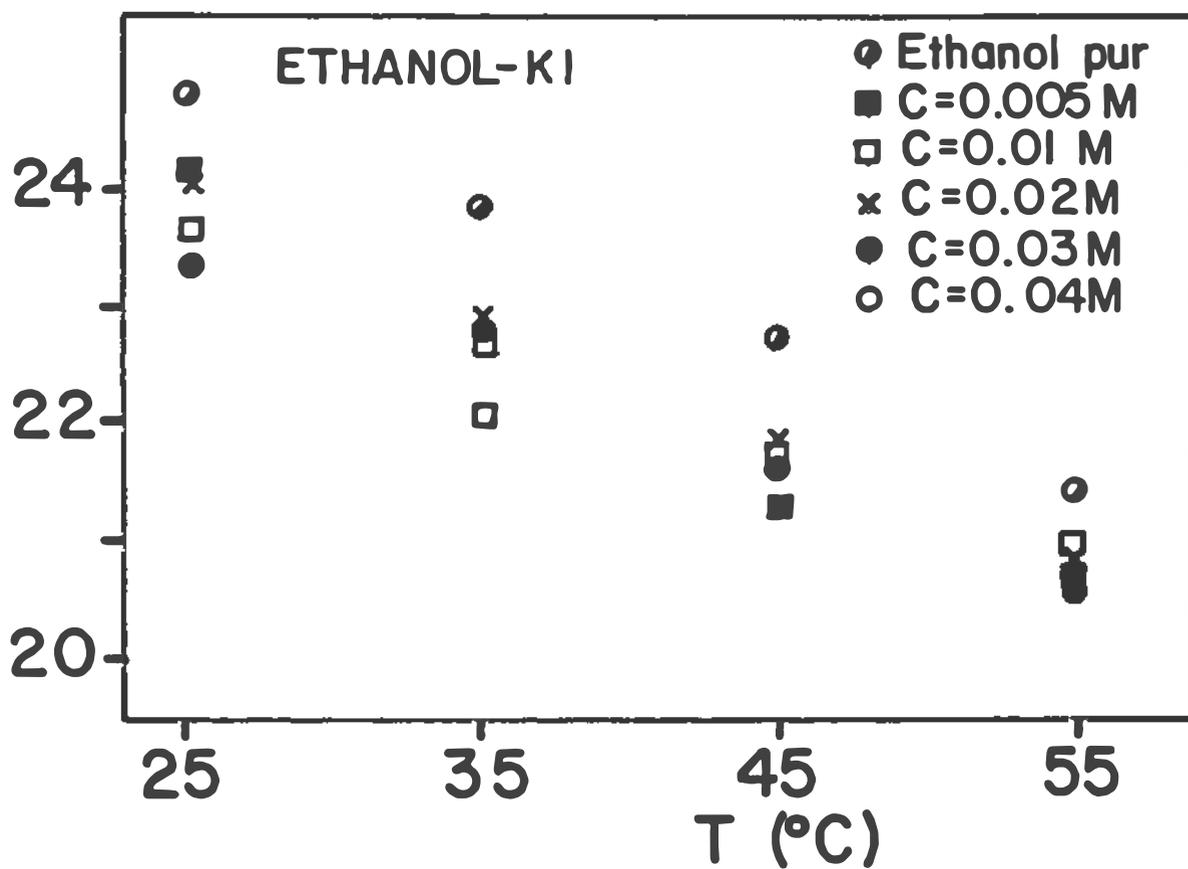


Figure 6.8 : dépendance en température et en concentration de la permittivité statique de solutions ethanol-KI.

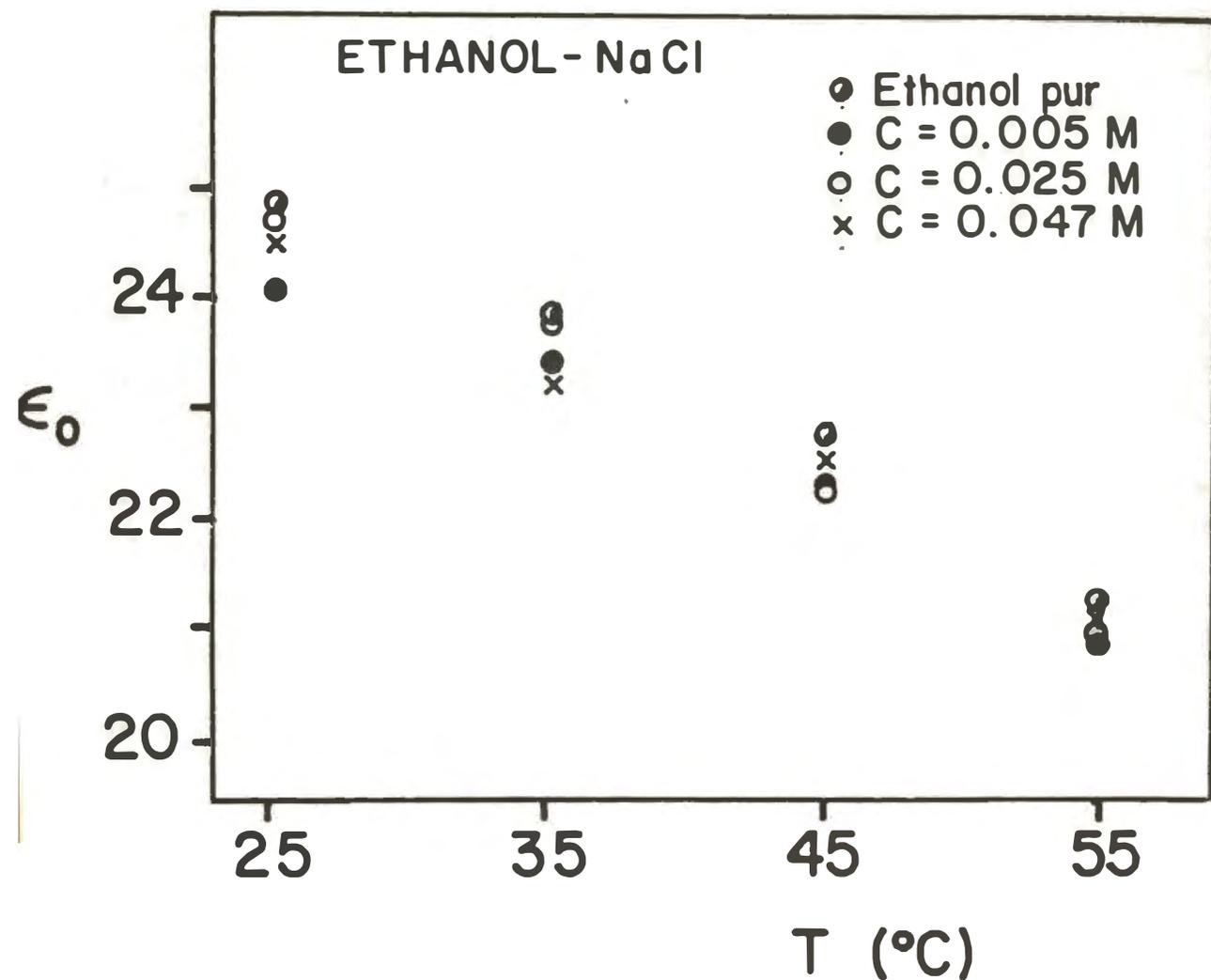


Figure 6.9 : dépendance en température et en concentration de la permittivité statique de solutions ethanol-NaCl.

fréquence de relaxation est nettement plus faible que celle de l'éthanol (figure 6.10).

Pour les solutions éthanol-KI et éthanol-LiCl, la fréquence de relaxation varie avec la concentration. Cette variation est systématique lorsque l'électrolyte est le LiCl tel qu'indiqué à la figure 6.11. Cependant même si les fréquences de relaxation sont nettement différentes de celles de l'éthanol pur, les taux de variation demeurent toutefois similaires. Ainsi l'énergie d'activation dans les solutions éthanol-LiCl est indépendante de la concentration et est comparable à celle de l'éthanol pur. Pour les solutions éthanol-KI, le comportement est nettement moins régulier (fig. 6.12). Pour les faibles concentrations (0.005M, 0.01M et 0.02M), le comportement est similaire à celui des autres solutions conductrices d'éthanol avec le LiCl ou le NaCl comme électrolyte. Il y a une légère déviation par rapport au comportement de l'éthanol. Cette déviation devient plus prononcée pour les températures élevées. Pour les concentrations plus élevées ($C = 0.03M$ et $0.04M$), la variation de $\ln(f_R)$ en fonction de $1/T$ s'écarte nettement des courbes correspondantes aux autres concentrations et à l'éthanol pur, et ne présente pas une forme linéaire telle qu'indiqué par la loi d'Arrhenius. La déduction d'une énergie d'activation dans un tel cas à partir de la pente de la courbe, n'a aucune validité ni justification physique.

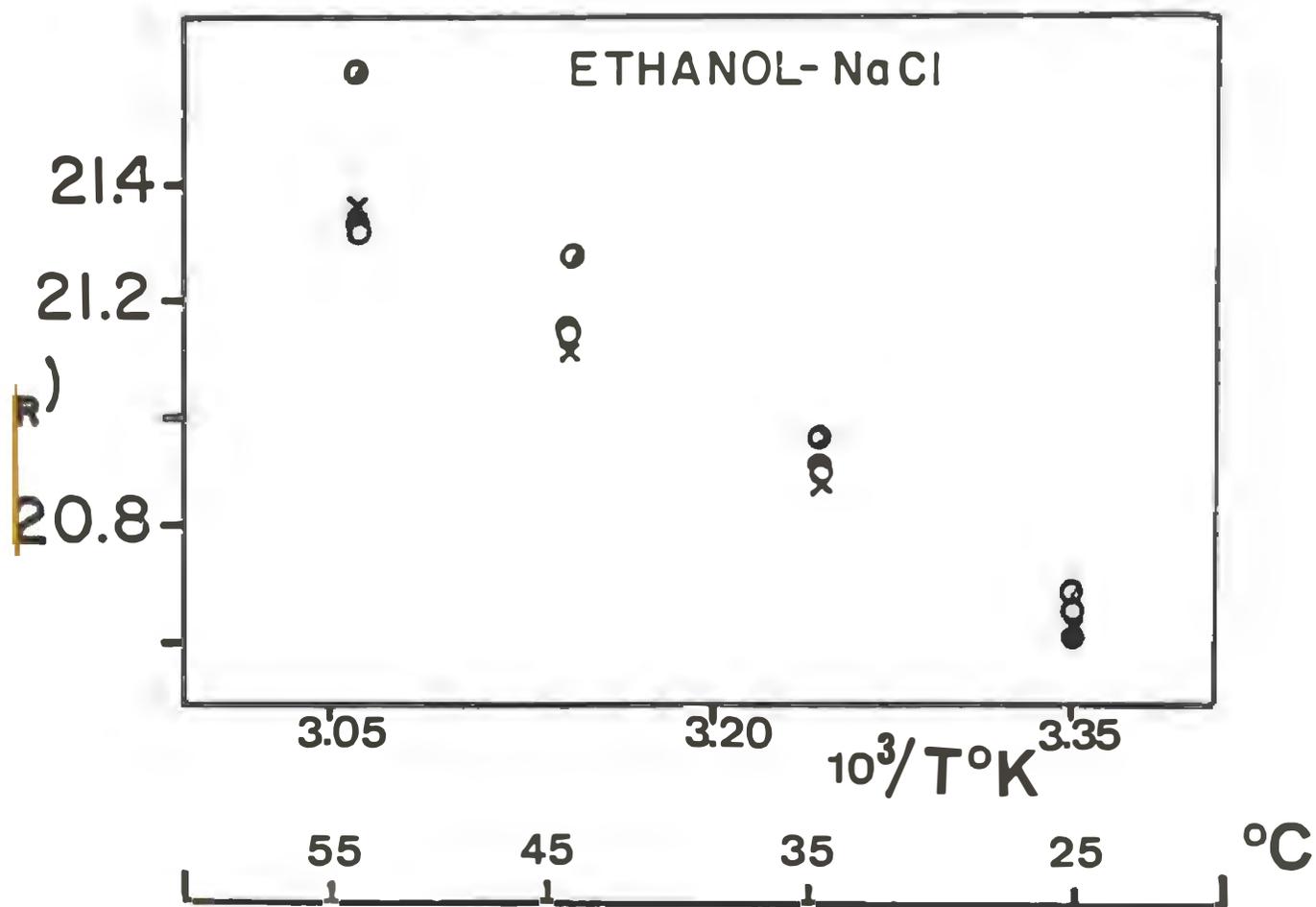


Figure 6.10 dépendance en température et en concentration de la fréquence de relaxation de solutions ethanol-NaCl. La signification des symboles est identique à celle de la figure 6.9 .

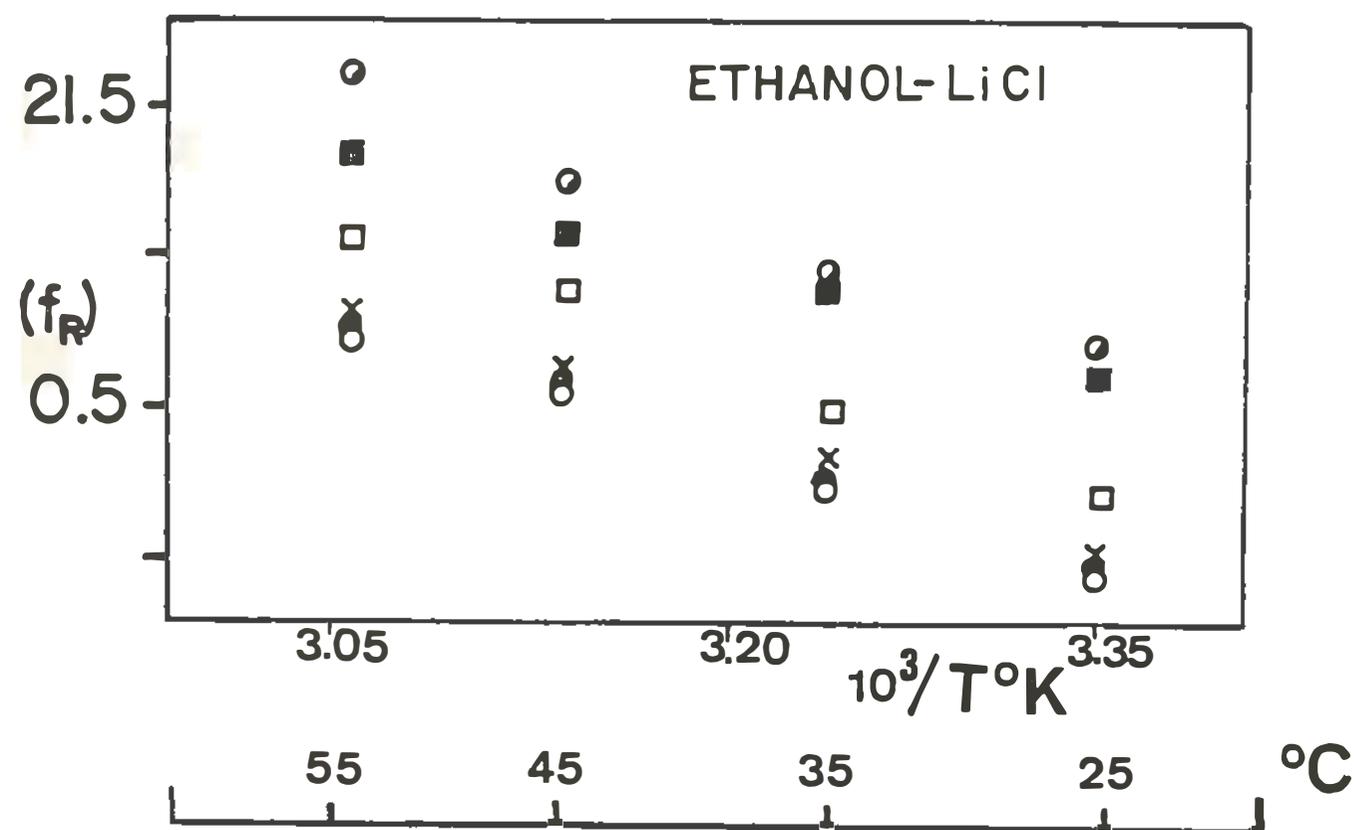


Figure 6.11 dépendance en température et en concentration de la fréquence de relaxation de solutions ethanol-LiCl. La signification des symboles est identique à celle de la figure 6.7

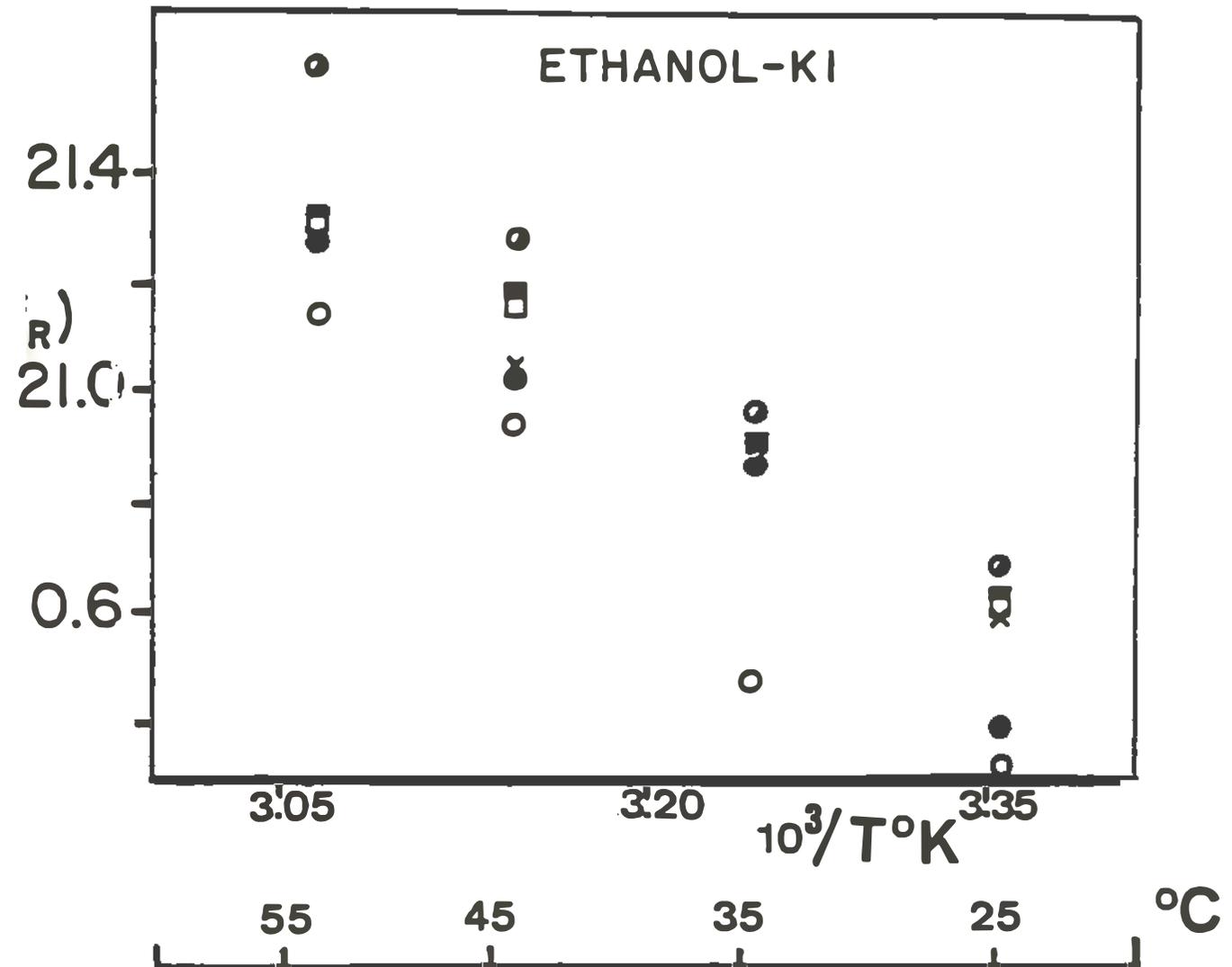


Figure 6.12 : dépendance en température et en concentration de la fréquence de relaxation de solutions ethanol-KI. La signification des symboles est identique à celle de la figure 6.8

6.2.2 Analyses et discussion

6.2.2.1 Comportement de la permittivité statique

Dans tous les résultats présentés dans la section précédente, la permittivité statique ϵ_0 de différentes solutions d'éthanol avec différents électrolytes, présente des valeurs réduites par rapport à celles du solvant pur. La présence des ions libérés par les électrolytes dans le solvant, résulte en une contribution négative à la permittivité de la solution.

Nous n'avons observé aucune contribution positive à ϵ_0 due à la présence des ions, contrairement à la prédiction de Debye-Falkenhagen [73]. Cette théorie devrait résulter en une dispersion de faible amplitude, donnée par l'équation (6.4) et centrée autour de la fréquence de relaxation de Maxwell donnée par:

$$f(\text{GHz}) = \frac{40\sigma}{\epsilon_0}$$

où σ est la conductivité en mho.m^{-1} et ϵ_0 est la permittivité statique de la solution. Pour les solutions éthanol-NaI étudiées, la dispersion prédite par Debye-Falkenhagen aurait une amplitude de 0.04 et serait centrée autour de 220 MHz pour la concentration $C = 0.06\text{M}$ et à la température $T = 25^\circ\text{C}$. La limite basses fréquences de

notre système SDT¹ de mesure étant de l'ordre du mégahertz pour le genre de cellules utilisées et couvrant donc largement le domaine de fréquences où une telle dispersion devrait se manifester pour toutes les concentrations étudiées des différentes solutions conductrices. D'après les mesures à très faibles concentrations on peut donc conclure que l'on n'observe aucun effet pouvant relever de la théorie de Debye-Falkenhagen, d'autant plus que l'amplitude de la dispersion serait de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales dans la détermination de la permittivité statique.

Pour des concentrations plus élevées, les interactions ion-solvant deviennent prépondérantes. Comme les décrements dans la permittivité statique augmentent avec la concentration, nous comparons nos résultats avec les prédictions de Hubbard-Onsager et de Felderhof qui tiennent compte des interactions ion-solvant. La prédiction du décrement $\Delta\epsilon_0$ dans la permittivité statique due à Hubbard-Onsager [17] et corrigée ultérieurement par Hubbard, Colonomos et Wolynes [79] est exprimée par:

$$\Delta\epsilon = - 2.4\pi p \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0} \right) K\tau \quad (6.28)$$

où ϵ_0 et ϵ_∞ sont les limites hautes et basses fréquences de la permittivité du solvant pur, K est la conductivité de la

solution en mho.cm^{-1} et τ est le temps de relaxation en picosecondes. Le paramètre P réfère aux conditions hydrodynamiques. Dans notre cas, nous considérons $P = 1$ caractéristique d'un écoulement avec glissement autour d'un ion de forme sphérique. D'un autre côté, Felderhof [75] prédit un décrement dans la permittivité statique donné par:

$$\Delta\epsilon = 3.6\pi \left[\frac{1}{4} - 0.866 \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon_0} \right] K\tau \quad (6.29)$$

où K est la conductivité en mho.cm^{-1} et τ le temps de relaxation en picosecondes.

Dans les deux expressions (Eq. 6.28 et 6.29) prédisant $\Delta\epsilon$, on a une forme linéaire selon la conductivité électrique K . Dans les figures 6.13, 6.14 et 6.15 nous portons en graphique les valeurs mesurées de la permittivité statique ϵ_0 en fonction de la conductivité ainsi que les prédictions de Hubbard-Onsager et de Felderhof correspondantes aux solutions éthanol-NaI à la température ambiante $T = 25^\circ\text{C}$ et aux températures extrêmes $T = -15^\circ\text{C}$ et $T = 55^\circ\text{C}$. Pour les trois températures, les prédictions de Hubbard-Onsager et de Felderhof sont plus faibles que les valeurs expérimentales. Pour les faibles concentrations, les prédictions de Hubbard-Onsager peuvent être considérées comme une bonne approximation de nos résultats expérimentaux, avec cependant une déviation croissante avec la conductivité basée sur un

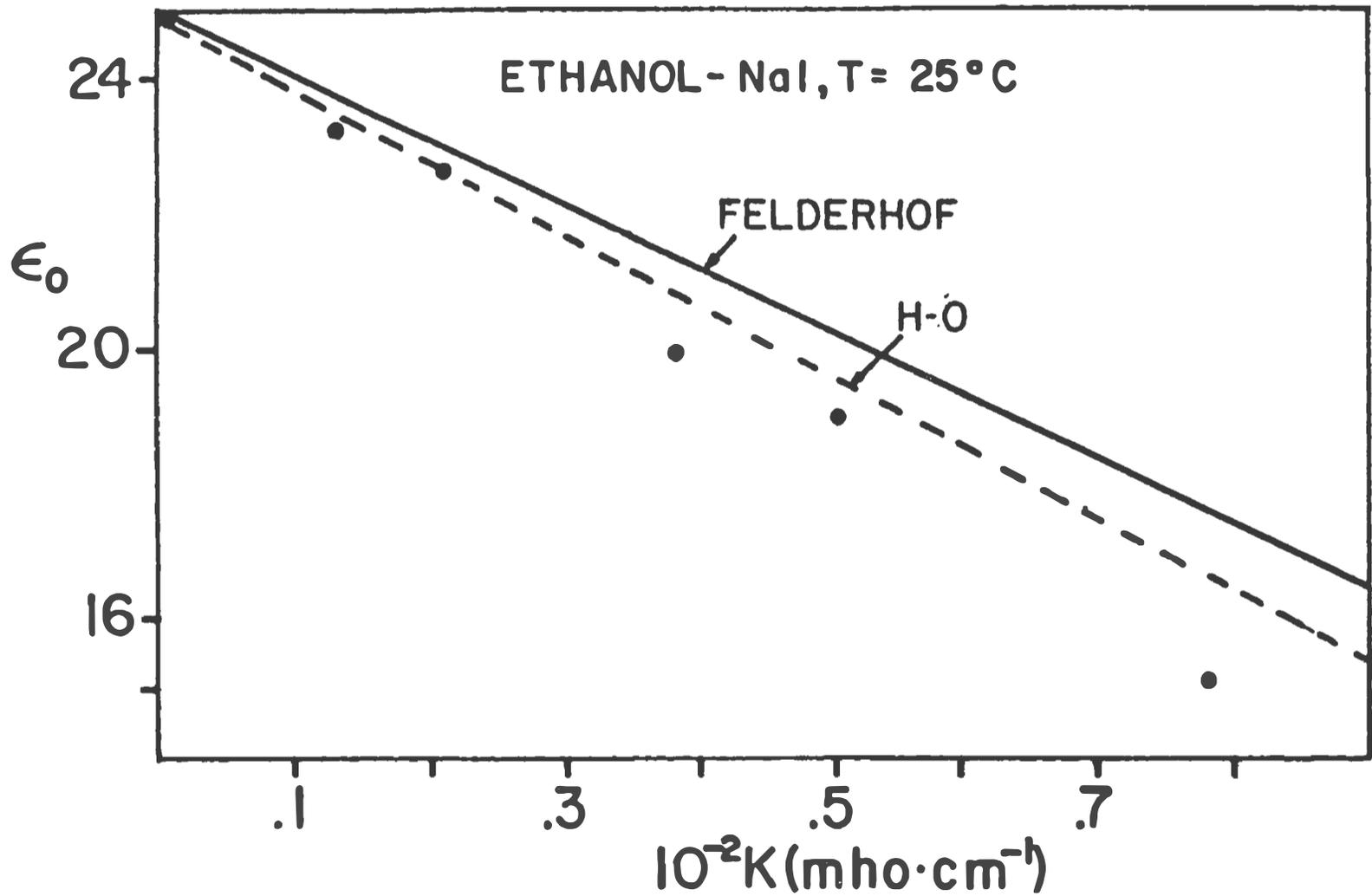


Figure 6.13 : dépendance de la permittivité statique de solutions ethanol-NaI, selon la conductivité à 25 °C. Nos résultats (●) sont comparés aux prédictions de H-O et de FELDERHOF.

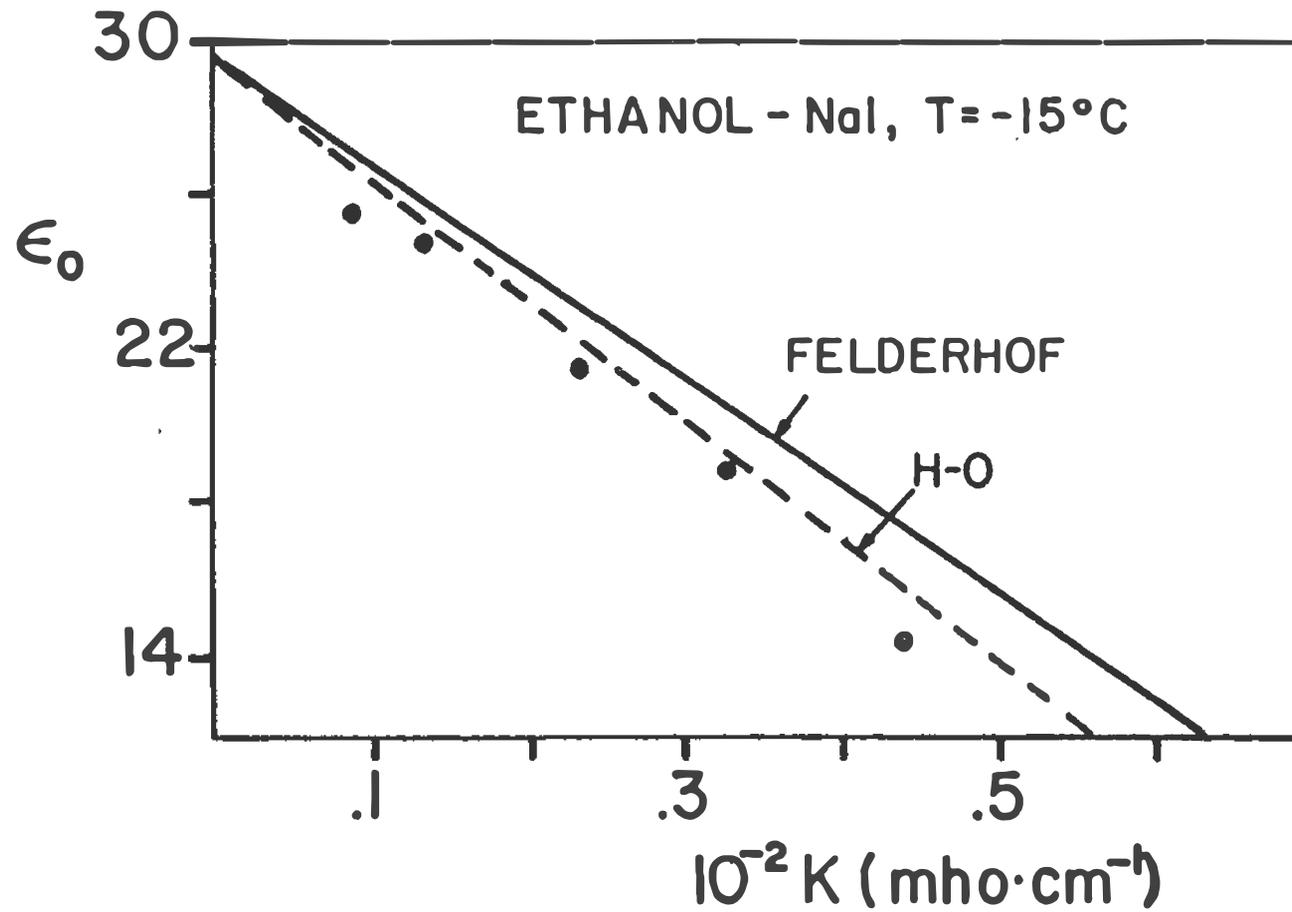


Figure 6.14 : dépendance de la permittivité statique de solutions ethanol-NaI, selon la conductivité à -15 °C. Nos résultats (●) sont comparés aux prédictions de H-O et de FELDERHOF.

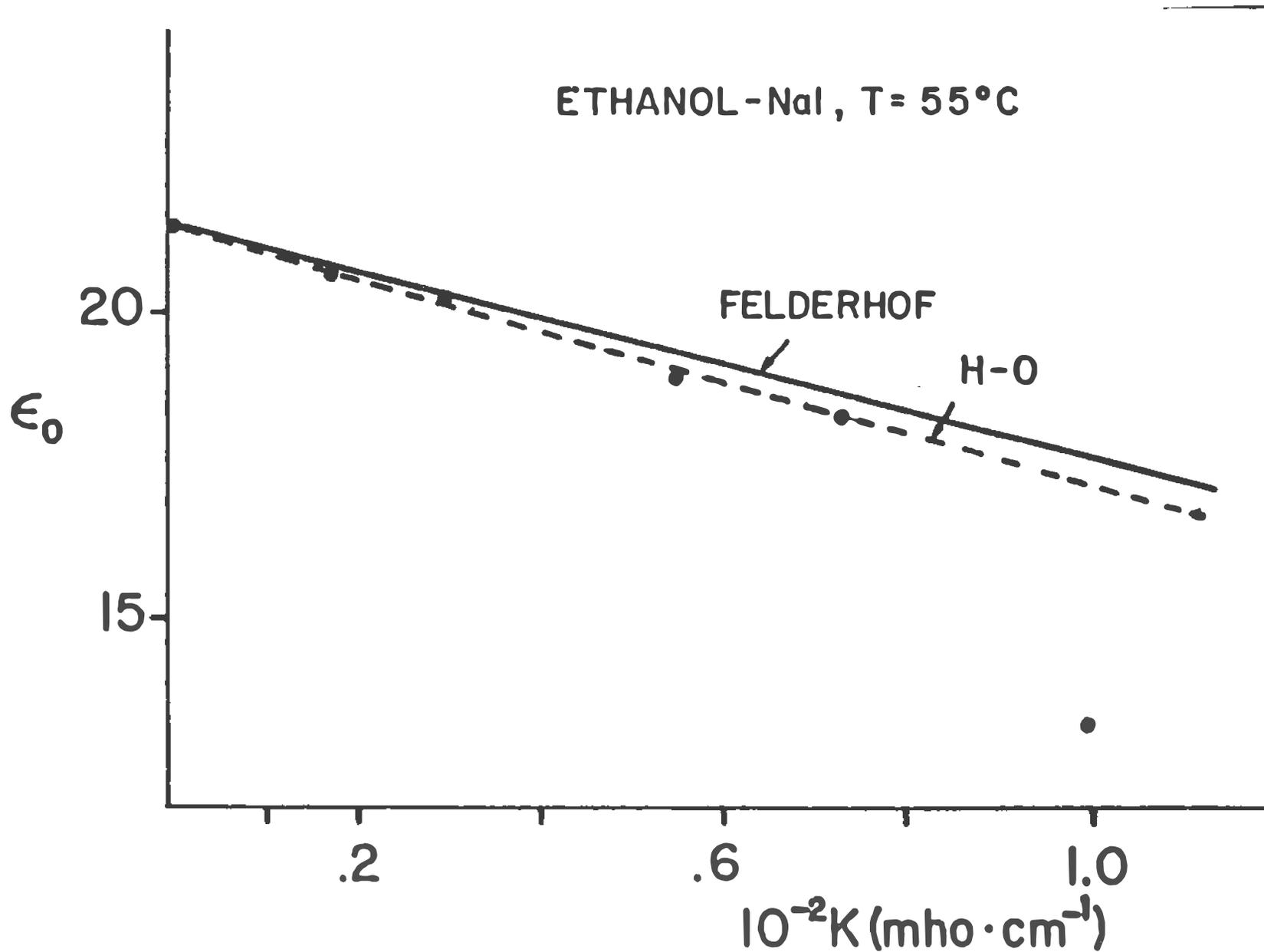


Figure 6.15 : dépendance de la permittivité statique de solutions ethanol-NaI selon la conductivité à 55 °C.

Nos résultats (●) sont comparés aux prédictions de H-O et de FELDERHOF.

effet de dépolarisation dynamique.

La théorie de Hubbard-Onsager ne peut à elle seule, expliquer et prédire complètement le décrement dans la permittivité statique. La partie restante peut être expliquée par un effet de "solvatation". Cet effet est lié à la structure de la solution au niveau microscopique et aux phénomènes physico-chimiques.

Autour d'un ion, l'espace est divisé en deux régions. Dans la région externe, les molécules de solvant se comportent comme si tout le milieu était constitué de solvant uniquement. Dans la région interne, les molécules de solvant sont affectées dans leur évolution par la présence de l'ion. Lorsque la concentration augmente la région externe diminue et il peut apparaître un phénomène associé à l'interpénétration des régions internes associées aux ions. Cependant les différents modèles décrivant un tel effet incluent nombre de paramètres à déterminer et qui soulèvent autant de questions. Dans l'état actuel, nous ne pouvons quantifier de façon raisonnable la diminution de la permittivité statique associée à la couche de "solvatation" autour de l'ion.

6.2.2.2 Relaxation diélectrique

Dans la figure 6.16 représentant les diagrammes

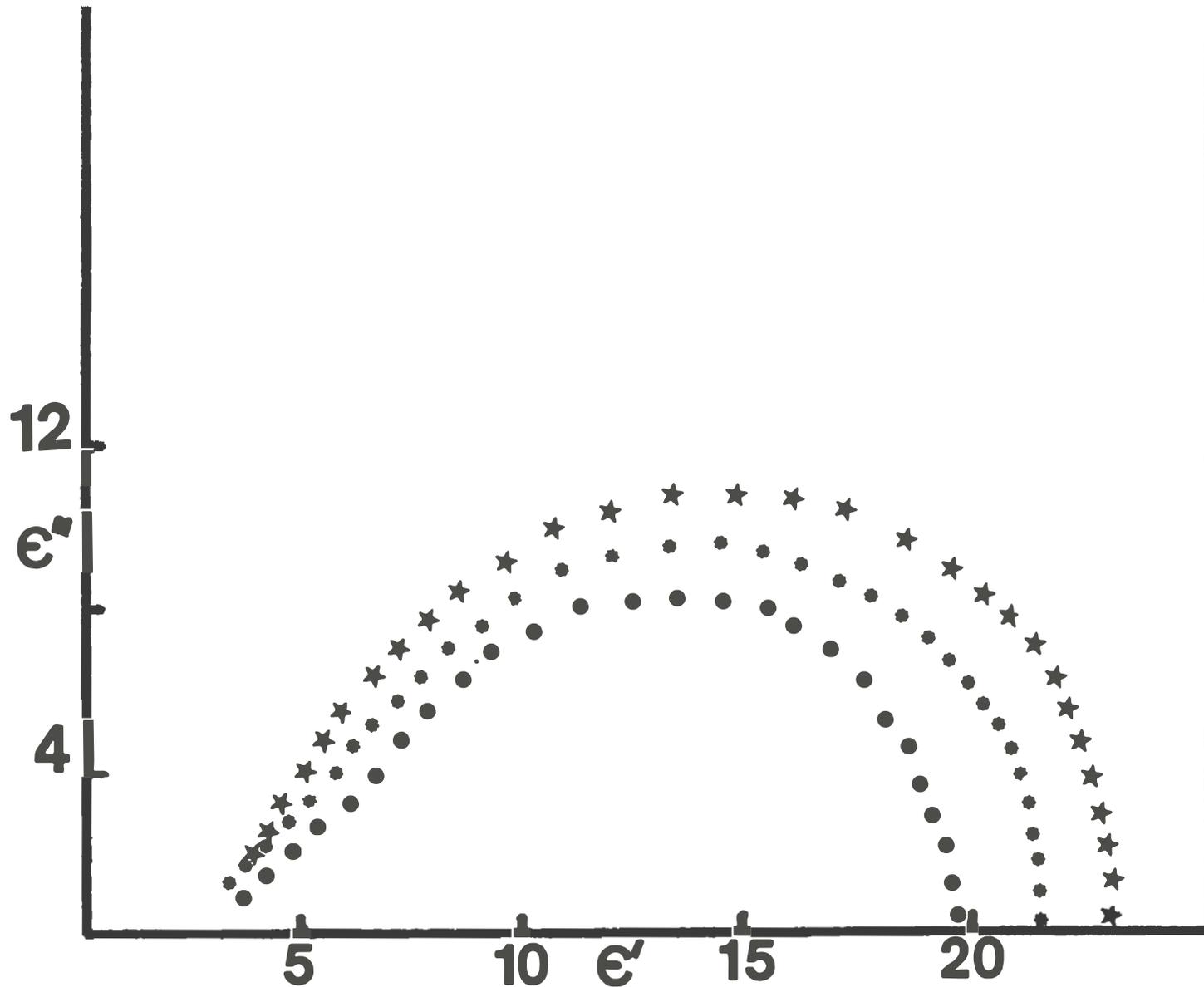


Figure 6.16 : diagrammes d'Argand correspondants à l'ethanol pur (\star) et aux solutions ethanol-NaI ayant 0.1M (\ast) et 0.3M (\bullet) en NaI à 25 °C.

d'Argand, de l'éthanol pur et de deux solutions conductrices éthanol-NaI correspondantes à $C = 0.1M$ et $0.3M$ pour une température $T = 25^{\circ}C$, la forme semi-circulaire caractéristique d'un type Debye est bien visible. Les déviations, si elles existent, sont trop faibles pour être significatives. Evidemment, dans ces diagrammes, nous n'avons considéré que la partie dipolaire de l'absorption en retranchant la conductivité dc de la permittivité diélectrique.

Pour toutes les autres concentrations étudiées, nous n'avons observé aucune déviation significative par rapport à une relaxation de type Debye. De plus, la fréquence de relaxation pour chaque concentration de NaI dans l'éthanol est comparable à celle de l'éthanol pur et ce pour chaque température sauf pour $T = 55^{\circ}C$. Ceci est contraire à la prédiction de Hubbard-Onsager de l'apparition d'un processus de relaxation très rapide. Si ce dernier ne peut être séparé du processus de relaxation principal du solvant plus lent, il en résulte une relaxation apparente caractérisée par un temps de relaxation plus court que celui du solvant pur, c'est-à-dire que la fréquence de relaxation de la solution devrait être plus grande que celle de l'éthanol pur. Toutes nos mesures montrent une fréquence de relaxation pour les solutions conductrices, qui est comparable sinon plus petite que celle de l'éthanol pur.

6.2.2.3 Compléments

Les mesures portant sur les solutions d'éthanol avec le LiCl, le KI et le NaCl comme électrolytes, montrent également des décrements négatifs dans la permittivité statique de la solution par rapport à celle de l'éthanol pur. Ces décrements sont plus importants que ceux prédits par Hubbard-Onsager et par Felderhof. De plus, les fréquences de relaxation sont comparables à celles de l'éthanol pur lorsque la concentration est faible, et nettement plus petites lorsque la concentration augmente, et ce contrairement aux prédictions de Hubbard-Onsager.

6.2.3 Conclusion

Nous trouvons que quelque soit l'électrolyte utilisé (NaI, LiCl, KI ou NaCl), la variation dans la permittivité statique de la solution conductrice par rapport à celle de l'éthanol pur, est toujours négative. Nous avons procédé à une comparaison de nos résultats avec les prédictions de Hubbard-Onsager et de Felderhof. Les décrements expérimentaux de ϵ_0 sont supérieurs à ceux prédits par les deux théories. De plus, nous observons des comportements de type Debye pour les solutions conductrices avec parfois de légères déviations qui ne peuvent être considérées comme significatives. Ceci indique que le comportement dynamique de la solution conductrice est essentiellement déterminé par

les propriétés diélectriques du solvant en l'occurrence l'éthanol.

6.3 APPLICATION AU CHAUFFAGE MICRO-ONDES

Le chauffage micro-ondes, de plus en plus répandu depuis le développement des générateurs à énergie micro-ondes (Magnétrons) plus puissants, est en fait un chauffage diélectrique. Ce chauffage utilise les propriétés de rotation des dipôles moléculaires sous l'action d'un champ électromagnétique variable. Par friction diélectrique, une partie de l'énergie transportée par le champ est dissipée sous forme de chaleur à l'intérieur du matériau. Contrairement au chauffage classique, ce sont les propriétés diélectriques du matériau qui déterminent la capacité et le taux d'absorption d'énergie. Les propriétés thermiques jouent essentiellement un rôle dans la diffusion d'énergie à l'intérieur du matériau en réduisant les gradients de température.

La dénomination "chauffage micro-ondes" provient de la gamme de fréquences dans la région des micro-ondes qui sont habituellement utilisées dans les systèmes de chauffage diélectrique d'usage courant. Les applications industrielles du chauffage diélectrique portent essentiellement sur le séchage et la deshydratation de produits agro-industriels, le traitement du caoutchouc et du cuir et les applications

agro-alimentaires incluant la cuisson, la décongélation, la deshydratation, la pasteurisation et la stérélisation de produits agricoles [84,85,86,87]. Dans toutes ces applications, c'est essentiellement l'eau que l'on veut éliminer ou réduire. La fréquence du chauffage diélectrique retenu pour la plupart de ces applications doit être située à l'intérieur du domaine fréquentiel à l'intérieur duquel l'eau relaxe. Pour cette raison et pour éviter tout risque d'embalement dû à une absorption accrue d'énergie électromagnétique, ainsi que les limitations liées au design des différents éléments de l'enceinte utilisée, les fréquences les plus couramment utilisées dans le chauffage diélectrique sont les fréquences micro-ondes $f_1 = 915 \text{ MHz}$ et $f_2 = 2.45 \text{ GHz}$ d'où la notion de chauffage micro-ondes.

6.3.1 Buts de la présente étude

Un matériau exposé aux ondes électromagnétiques, absorbe une partie de l'énergie radiée. Elle est diffusée à l'intérieur de l'échantillon en conjonction avec les propriétés thermiques du matériau.

Pour un matériau donné soumis au chauffage micro-ondes, nous devons connaître son élévation de température en fonction du temps d'exposition aux ondes électromagnétiques. Cette information ainsi que les données reliées à la qualité du produit après exposition, nous permettent de sélectionner

la fréquence et la puissance micro-ondes optimales requises pour le traitement envisagé. Elles peuvent éventuellement servir à planifier un processus de chauffage mixte combinant un chauffage classique avec un chauffage micro-ondes dont la fréquence reste à déterminer.

Les produits industriels d'intérêt contiennent souvent différentes quantités de minéraux sous forme de sels dissous, et ainsi sont caractérisées par une permittivité diélectrique ϵ^* incluant des pertes ohmiques dues à la conductivité dc en plus des pertes capacitatives d'origine dipolaire. L'efficacité du chauffage micro-ondes appliqué à de tels matériaux est grandement affectée par la présence de la conductivité, et est donc différente de celle du chauffage de produits n'ayant que des pertes capacitatives. Le comportement diélectrique d'une substance purement capacitive soumise au chauffage micro-ondes a été étudié antérieurement dans notre laboratoire [79]. La fréquence du chauffage utilisée étant de 2.45 GHz et le produit à étudier est constitué d'éthanol pur. Le choix de l'éthanol comme substance expérimentale s'explique par le fait que sa fréquence de relaxation autour de 1 GHz à 25°C augmente jusqu'à 2 GHz à 55°C.

Dans la présente étude, nous voulons étudier l'effet de la conductivité dc sur l'absorption d'énergie micro-ondes, et

ainsi simuler le chauffage diélectrique de matériaux pouvant représenter adéquatement les produits industriels pouvant éventuellement être soumis à un tel chauffage. Cette étude est réalisée en investiguant le comportement diélectrique de solutions d'éthanol où différentes quantités de iodure de sodium (NaI) sont dissoutes, en fonction de la température. Les paramètres diélectriques qui en sont déduits nous permettent de déterminer le patron de chauffage à l'intérieur du matériau conducteur par simulation sur un ordinateur (C.D.C. 174).

Comme les résultats, reflétant le comportement en fonction de la température de la permittivité ϵ'' de solutions éthanol - NaI, ont été présentés dans la section précédente, nous indiquerons et analyserons dans ce qui suit les paramètres intimement liés au chauffage micro-ondes seulement. Avant d'y procéder, une rapide présentation des principes de base du chauffage micro-ondes est proposée.

6.3.2 Principes de base du chauffage micro-ondes

La puissance d'énergie électromagnétique par unité de volume absorbée par un matériau est donnée par

$$P = 55.63 \cdot 10^{-12} f \cdot E_{loc}^2 \cdot \epsilon''_{eff} \text{ Watt/m}^3 \quad (6.30)$$

La fréquence f est en Hertz, E_{loc} est l'intensité du champ local en Volt.m^{-1} et ϵ''_{eff} est l'absorption effective

incluant les pertes ohmiques en plus des pertes dipolaires. Cette absorption effective est donnée par:

$$\epsilon''_{\text{eff}} = \epsilon''_{\text{dip}} + \frac{1.8 \times 10^{10} \sigma}{f} \quad (6.31)$$

où σ est la conductivité spécifique en mho.m^{-1} . D'après cette relation, la présence de la conductivité ohmique change radicalement la quantité d'énergie absorbée par unité de temps.

Dans les différents processus d'utilisation du chauffage micro-ondes, le produit à traiter est souvent pulvérisé sous forme de petites sphères de matériau. Dans un tel cas d'une symétrie sphérique, l'intensité du champ local E_{loc} est reliée au champ appliqué E par:

$$E_{\text{loc}} = \left| \frac{3 \epsilon^*}{2 \epsilon^* + 1} \right| E \quad (6.32)$$

où ϵ^* est la permittivité dynamique du matériau. Pour les utilisations courantes, le module de la permittivité est approximé par la valeur de la partie réelle de la permittivité ($|\epsilon^*| \approx \epsilon'$).

Du fait de l'évolution de la permittivité ϵ^* en fonction de la fréquence et de la température, cette relation (6.32)

permettant le calcul de E_{10c} doit être effectuée pour la fréquence micro-ondes de chauffage.

6.3.3 Analyse des résultats de permittivité

La simulation du chauffage micro-ondes requiert la connaissance de l'absorption effective ϵ_{eff}'' et de la partie réelle ϵ' de la permittivité à la fréquence de chauffage, ainsi que de leur évolution en fonction de la température.

A partir des résultats présentés à la section précédente et portant sur le comportement diélectrique de cinq solutions d'éthanol-NaI, nous donnons aux figures 6.17 et 6.18 les dépendances en température de l'absorption effective ϵ_{eff}'' aux deux fréquences micro-ondes les plus couramment utilisées: 915 MHz et 2.45 GHz, et ce pour les 5 concentrations: 0.06, 0.1, 0.2, 0.3 et 0.5M de NaI dans de l'éthanol. L'absorption ϵ_{eff}'' augmente avec la température à la fréquence M-O de 2.45 GHz, avec un taux de variation croissant avec la conductivité. Ceci s'explique par le fait que pour toutes les températures étudiées (-15°C à 55°C), la fréquence de relaxation est inférieure à la fréquence de chauffage (2.45 GHz). De plus pour chaque température, la fréquence de relaxation est indépendante de la conductivité et est similaire à celle de l'éthanol pur. Pour $f = 915$ MHz, l'absorption effective passe par un maximum pour les deux plus faibles concentrations en NaI. Comme la fréquence de

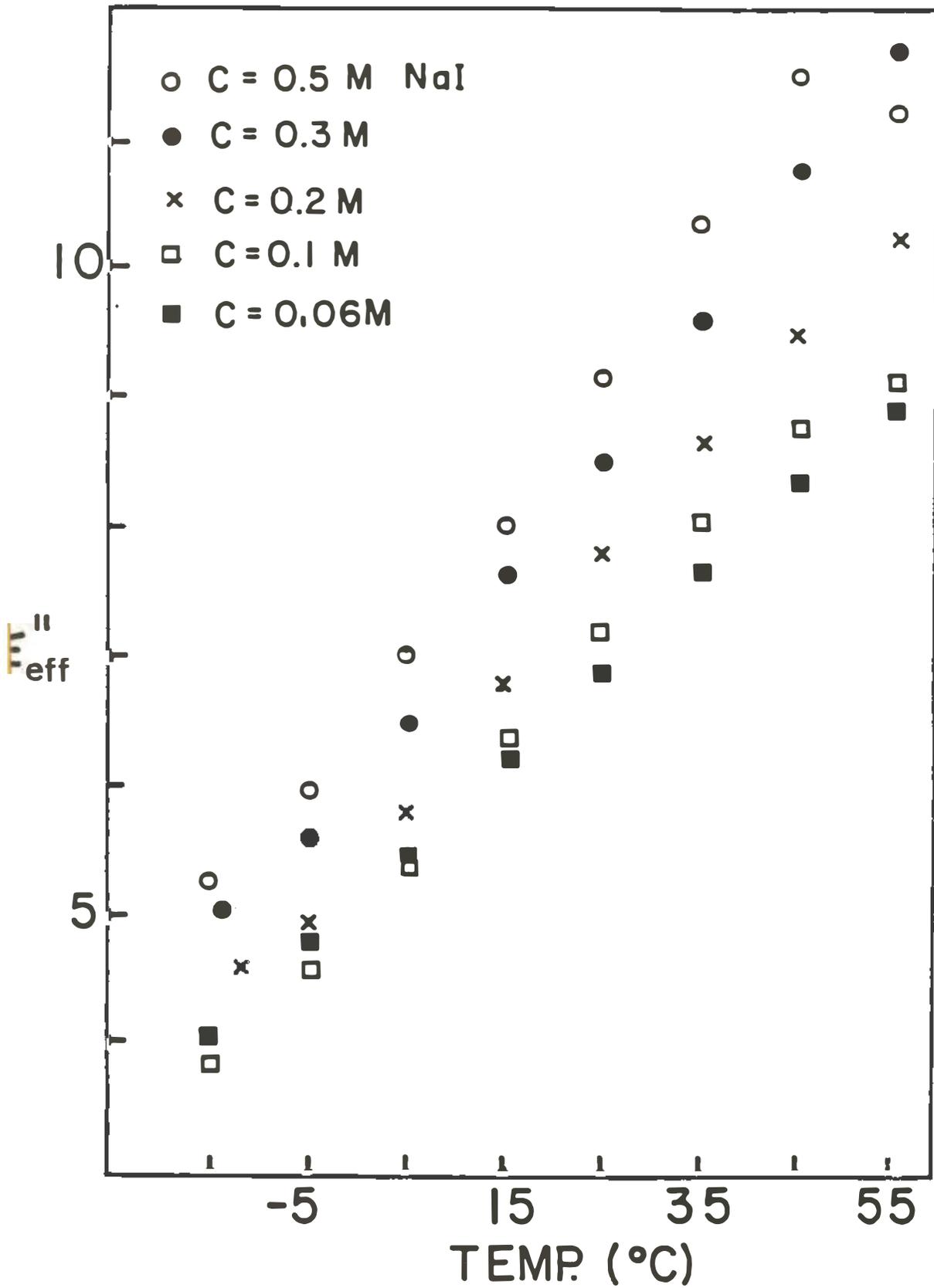


Figure 6.17 dépendance en température et en composition de l'absorption effective de solutions ethanol-NaI à 2.45GHz.

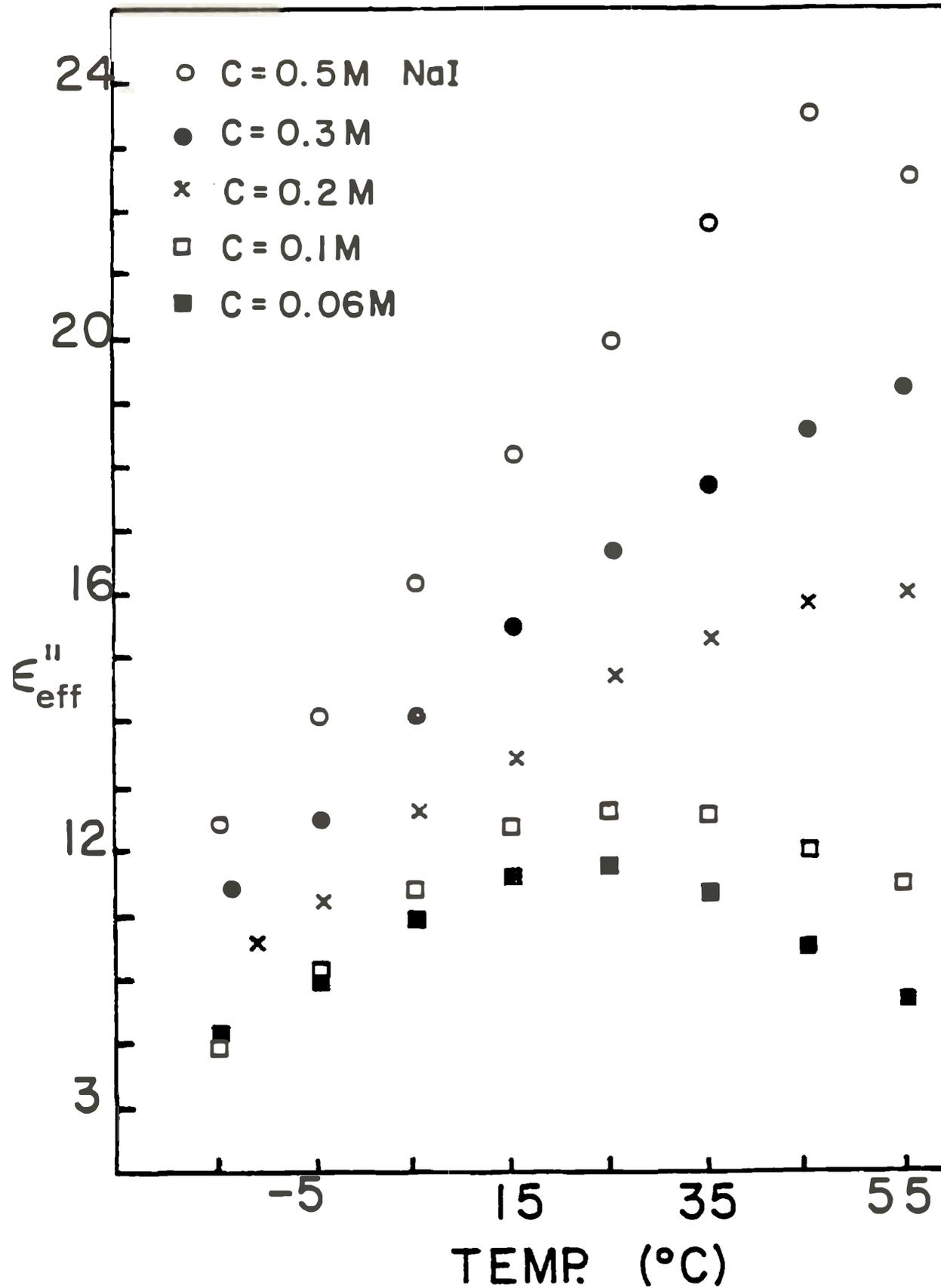


Figure 6.18 : dépendance en température et en composition de l'absorption effective de solutions ethanol-NaI à 915MHz.

relaxation de l'éthanol est autour de 1 GHz à 25°C, il est justifié de constater que l'absorption maximum apparait entre 25°C et 35°C pour les faibles concentrations. Pour les fortes concentrations en NaI, la contribution de la conductivité ohmique masque complètement la contribution dipolaire.

Les figures 6.19 et 6.20 montrent les dépendances en température de la partie réelle ϵ' de la permittivité ϵ^* des 5 solutions éthanol-NaI étudiées, aux deux fréquences micro-ondes 915 MHz et 2.45 GHz. La connaissance du comportement de ϵ' est requise pour le calcul du champ local et pour l'estimation de l'atténuation de l'énergie à l'intérieur du matériau.

A la figure 6.21, les diagrammes d'Argand correspondants à l'éthanol pur et aux 5 solutions éthanol-NaI étudiées sont indiqués pour $T = 25^\circ\text{C}$. Les diagrammes des solutions conductrices montrent une divergence de l'absorption effective ϵ_{eff}'' à basses fréquences. Pour des fréquences supérieures à 3 GHz, le comportement de la permittivité ϵ^* est similaire pour toutes les solutions, indiquant ainsi que la contribution de la conductivité ohmique est négligeable après 3 GHz.

6.3.4 Patron d'échauffement dans un matériau conducteur

Si nous supposons que toute l'énergie électromagnétique

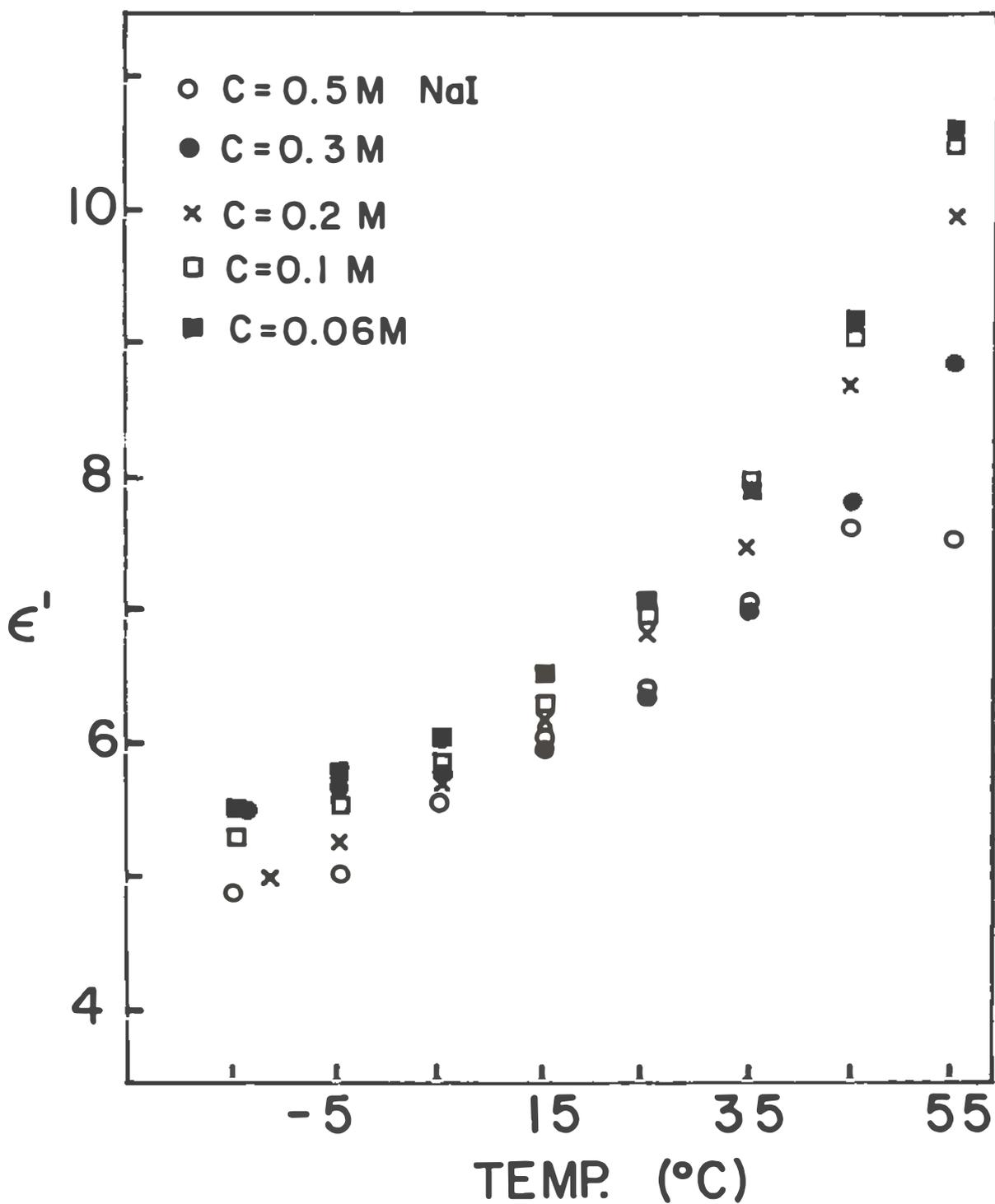


Figure 6.19 : dépendance en température et en composition de la partie réelle de la permittivité de solutions ethanol-NaI à 2.45GHz.

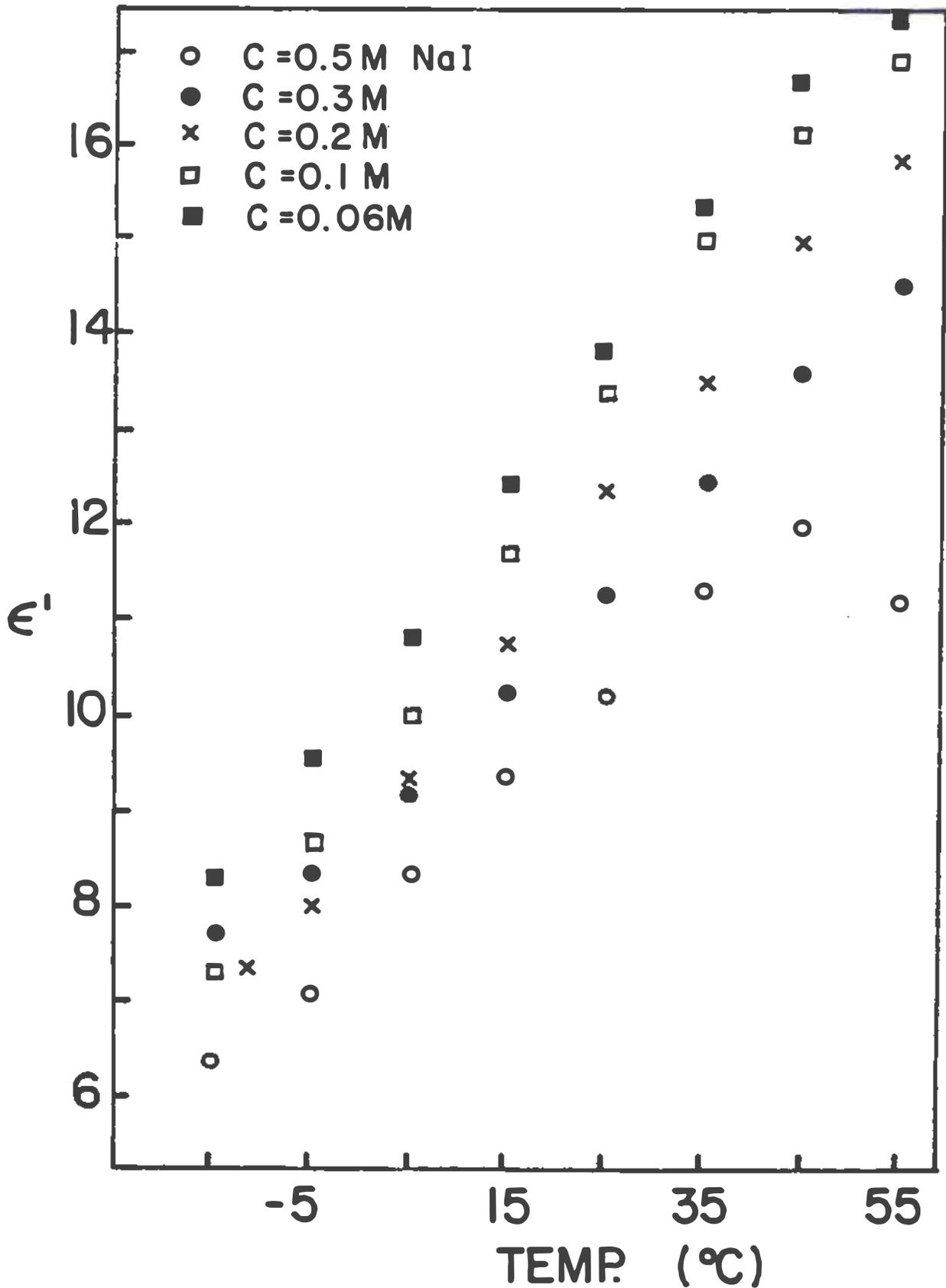


Figure 6.20 : dépendance en température et en composition de la partie réelle de la permittivité de solutions ethanol-NaI à 915MHz.

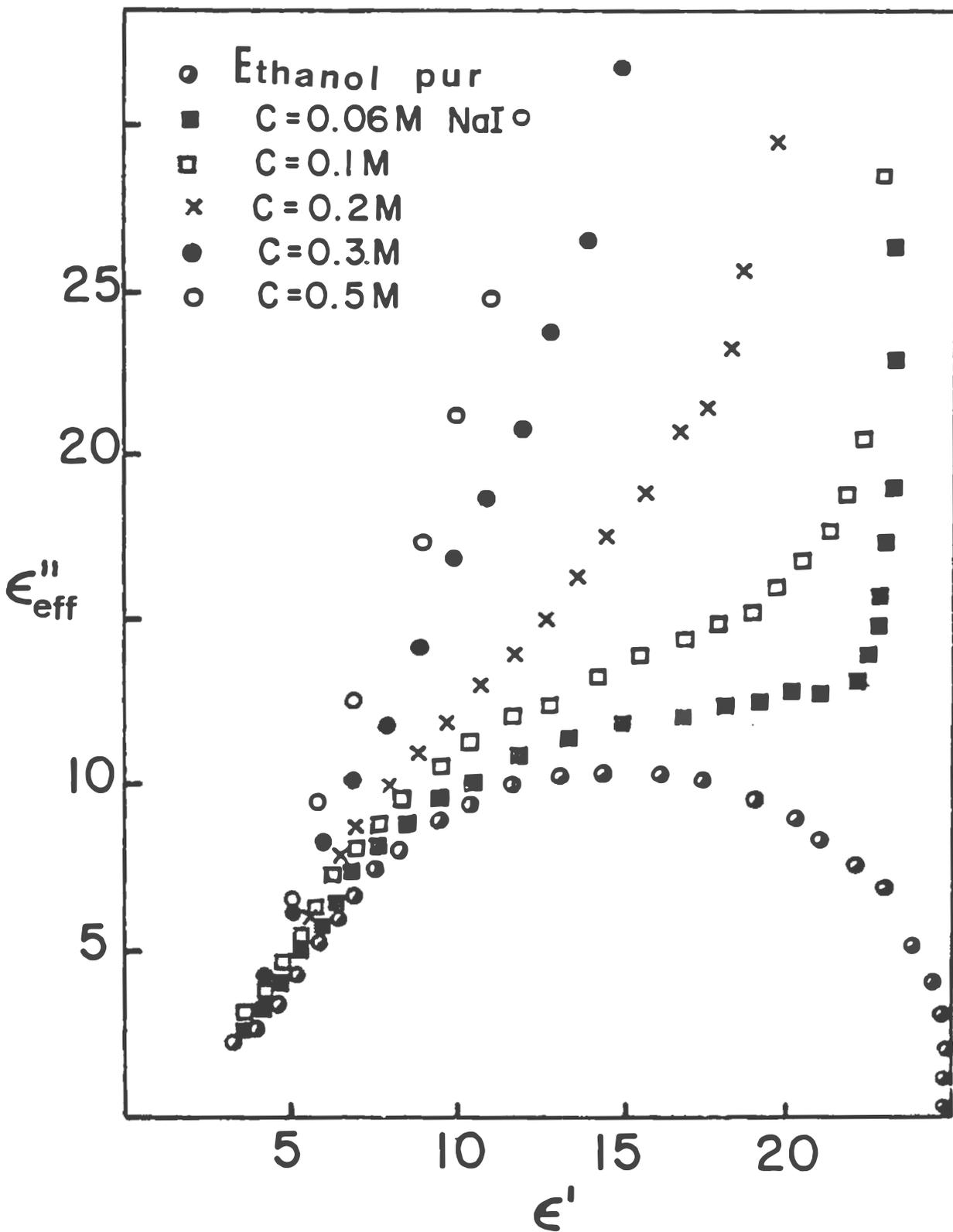


Figure 6.21 : diagramme d'Argand pour l'ethanol pur et pour des solutions ethanol-NaI à 25°C .

absorbée par le milieu résulte intégralement en un échauffement du matériau, et en négligeant toutes les pertes par rayonnement et par convection, la variation de température T du matériau en fonction du temps d'exposition est donnée par:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{P}{C\rho} \quad ^\circ\text{K sec}^{-1} \quad (6.33)$$

où C est la chaleur spécifique en $\text{Joule.Kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$, ρ est la densité en Kg.m^{-3} et P est la puissance absorbée en Watt. Dans cette expression, nous avons postulé une diffusion instantannée de l'énergie à travers le matériau.

A partir de nos données expérimentales de permittivité et de l'expression 6.33, nous avons évalué l'augmentation de température d'un échantillon d'éthanol ayant différentes concentrations en NaI, et soumis à un chauffage micro-ondes dont les fréquences d'opération sont 915 MHz et 2.45 GHz. L'échantillon est de forme semi-infinie et est exposé selon une face perpendiculairement à la source. On considère que l'intensité du champ électrique incident est de 10 Vm^{-1} à la surface de l'échantillon. Les patrons d'échauffement résultant dans l'éthanol et dans deux solutions éthanol-NaI ($C = .06\text{M}$ et $C = .5\text{M}$) sont donnés dans les figures 6.22, 6.23 et 6.24 pour les deux fréquences micro-ondes 915 MHz et 2.45 GHz. Ces patrons sont évalués pour différentes

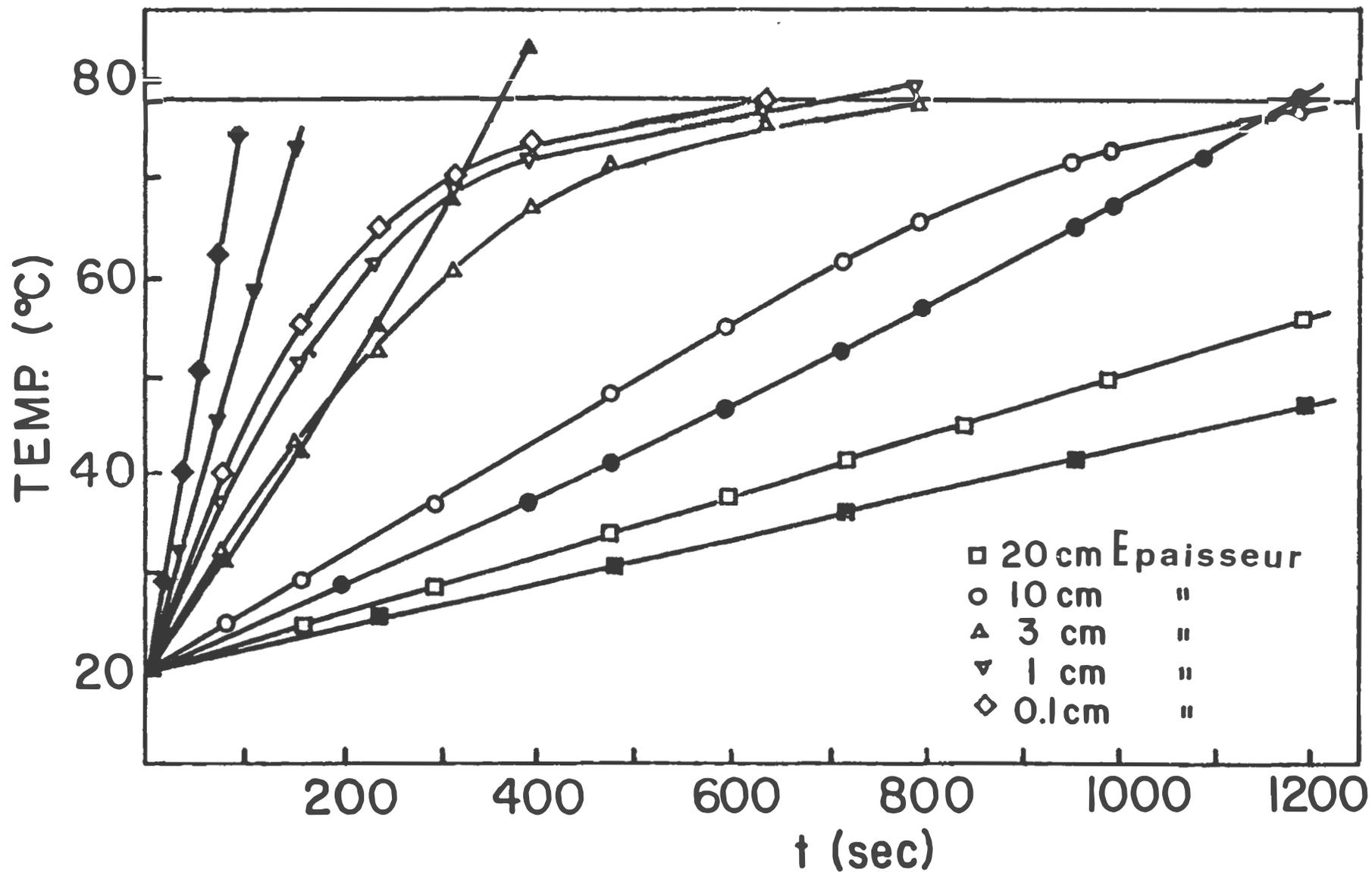


Figure 6.22 : patron d'échauffement de l'ethanol pur en fonction du temps et de l'épaisseur.
 Les symboles pleins correspondent à 2.45 GHz, les vides à 915 MHz.

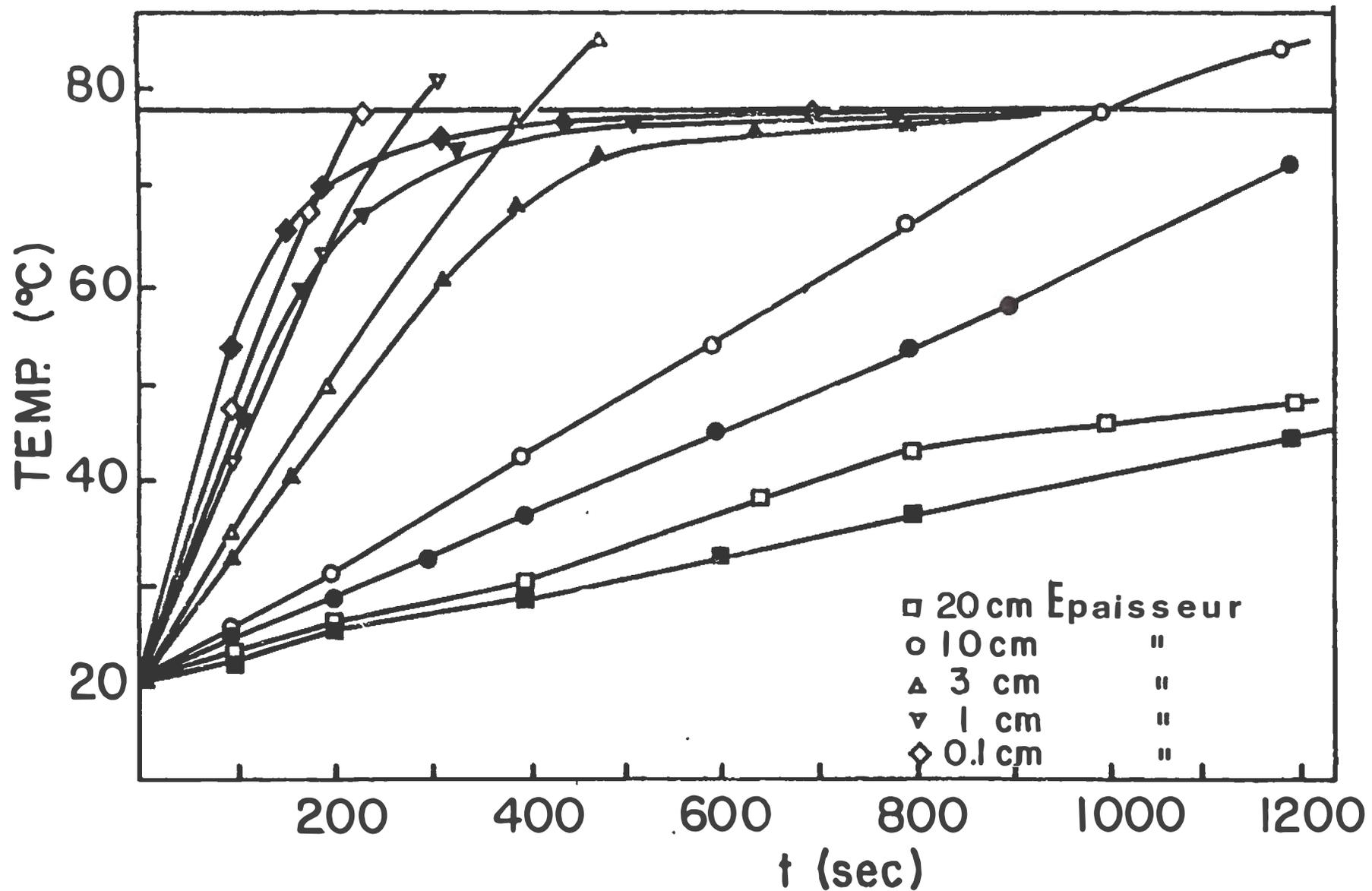


Figure 6.23 : patron d'échauffement d'une solution ethanol-NaI avec 0.06M de NaI en fonction du temps et de l'épaisseur. Les symboles pleins correspondent à 2.45 GHz, les vides à 915 MHz.

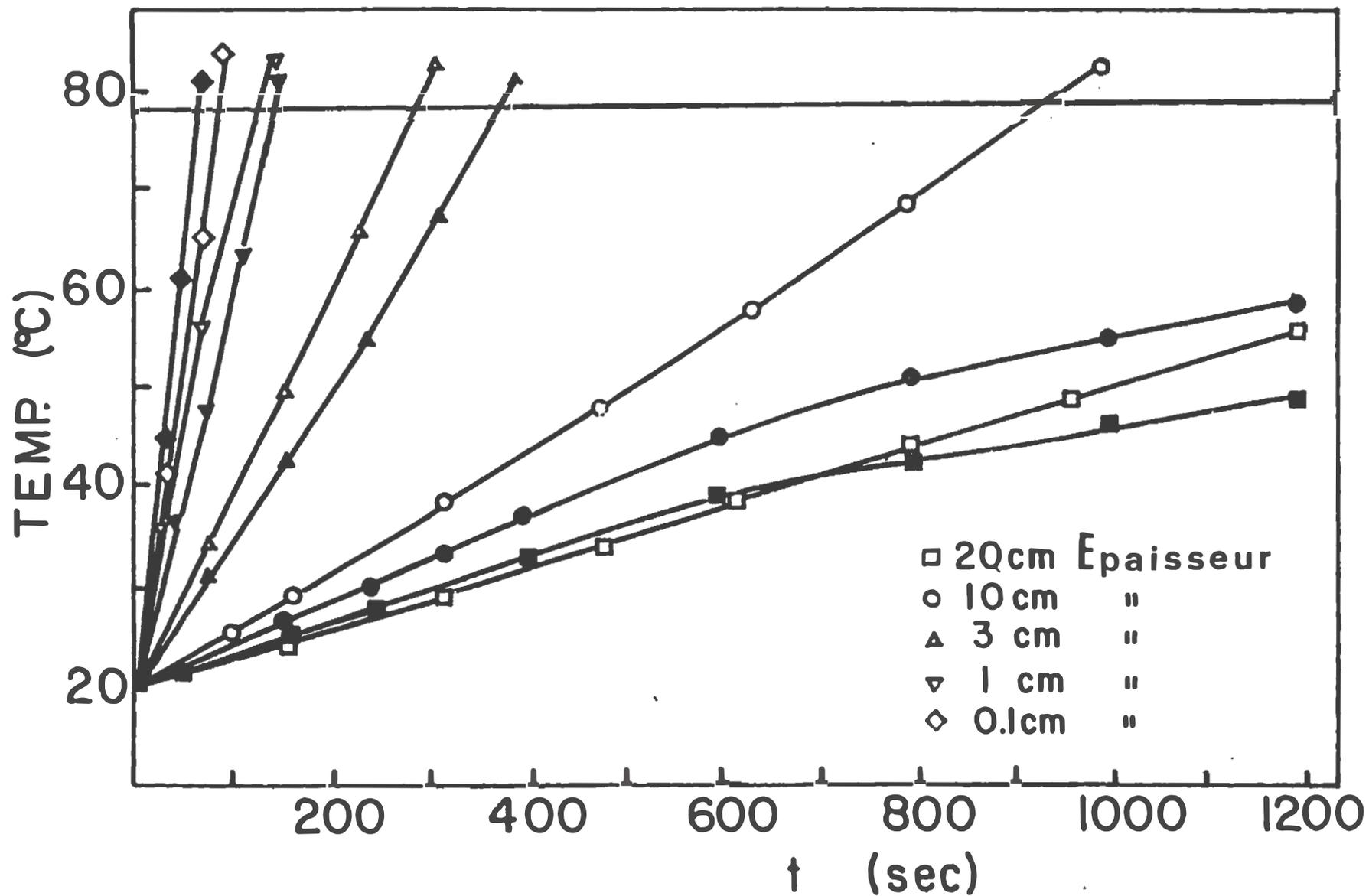


Figure 6.24 : patron d'échauffement d'une solution ethanol-NaI avec 0.5M de NaI en fonction du temps et de l'épaisseur. Les symboles pleins correspondent à 2.45 GHz, les vides à 915 MHz.

épaisseurs de l'échantillon. L'échauffement est beaucoup plus rapide lorsque l'échantillon est fin. Dans toutes les figures, la droite horizontale correspondante à 78.2°C indique la température d'ébullition. Les patrons d'échauffement de l'éthanol et de la solution ayant la concentration la plus faible, sont similaires. Pour des épaisseurs inférieures à environ 3 cm, la fréquence micro-ondes la plus efficace est 2.45 GHz. Pour des épaisseurs supérieures à 3 cm, c'est 915 MHz qui est la plus appropriée. Pour le patron d'échauffement de la solution ayant la plus forte concentration en NaI (fig. 6.24), on ne peut séparer des domaines d'application d'une fréquence de chauffage plutôt que l'autre, de façon aussi nette. L'effet de la conductivité ohmique sur l'absorption effective ainsi que le décrement dans la partie réelle ϵ' de la permittivité expliquent une telle situation.

Il est clair que le critère de sélection d'une fréquence de chauffage est basé uniquement sur la rapidité du chauffage de l'échantillon dans le cas présent. D'autres considérations telle la qualité du produit après chauffage peuvent modifier le choix accompli selon le critère précédent.

Cette variation du patron d'échauffement en fonction de l'épaisseur est exprimée quantitativement en fonction de la

profondeur de pénétration. En effet, l'énergie absorbée par unité de temps et de volume à une profondeur x est d'après (6.30) et d'après la variation de l'intensité du champ en fonction de la profondeur, donnée par:

$$P(x) = 55.63 \cdot 10^{-12} f \cdot \epsilon''_{\text{eff}} \cdot E_0^2 e^{-2\alpha x} \text{ Watt/m}^3 \quad (6.34)$$

où $E(x) = E_0 e^{-\alpha x}$, E_0 étant l'intensité du champ à la surface de l'échantillon et α est le facteur d'atténuation.

La profondeur de pénétration δ correspond à l'inverse du facteur d'atténuation α , est définie comme la distance depuis la surface exposée à une profondeur où l'énergie absorbée est réduite d'un facteur e . La profondeur de pénétration δ est donnée par:

$$\delta = \frac{c}{2\pi f} \cdot \frac{1}{\left[\frac{(\epsilon'{}^2 + \epsilon''{}^2)_{\text{eff}}{}^{1/2} - \epsilon'}{2} \right]^{1/2}} \quad (6.35)$$

Dans la figure (6.25), la profondeur de pénétration est indiquée en fonction de la fréquence pour les cinq solutions éthanol-NaI étudiées à $T = 25^\circ\text{C}$. La profondeur δ décroît avec la fréquence et on observe qu'à basses fréquences, δ dépend fortement de la conductivité ohmique. Dans la figure (6.26) la profondeur de pénétration est indiquée en fonction de la concentration aux deux fréquences micro-ondes 915 MHz

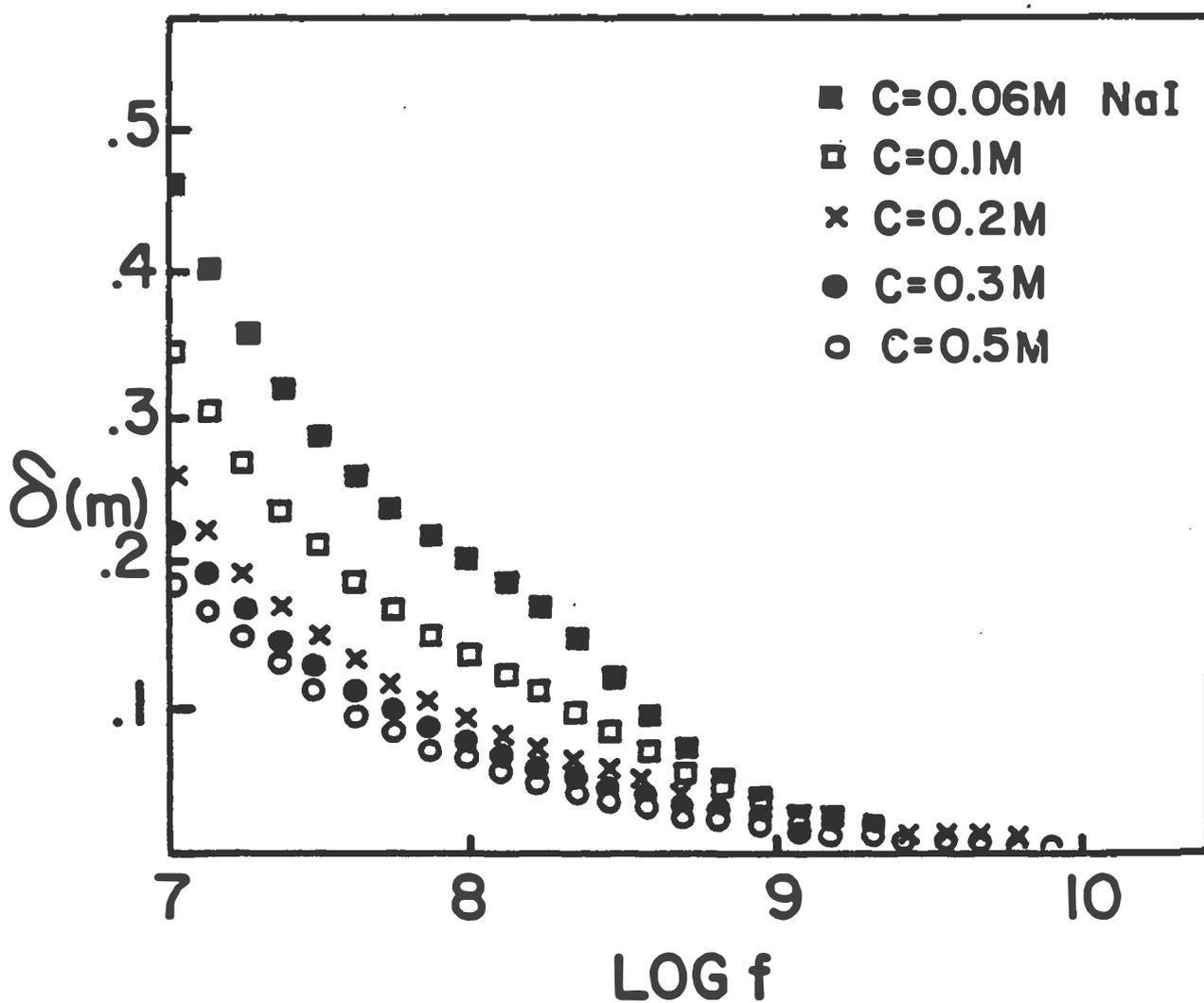


Figure 6.25 : dépendance en fréquence et en composition de la profondeur de pénétration pour des solutions ethanol-NaI.

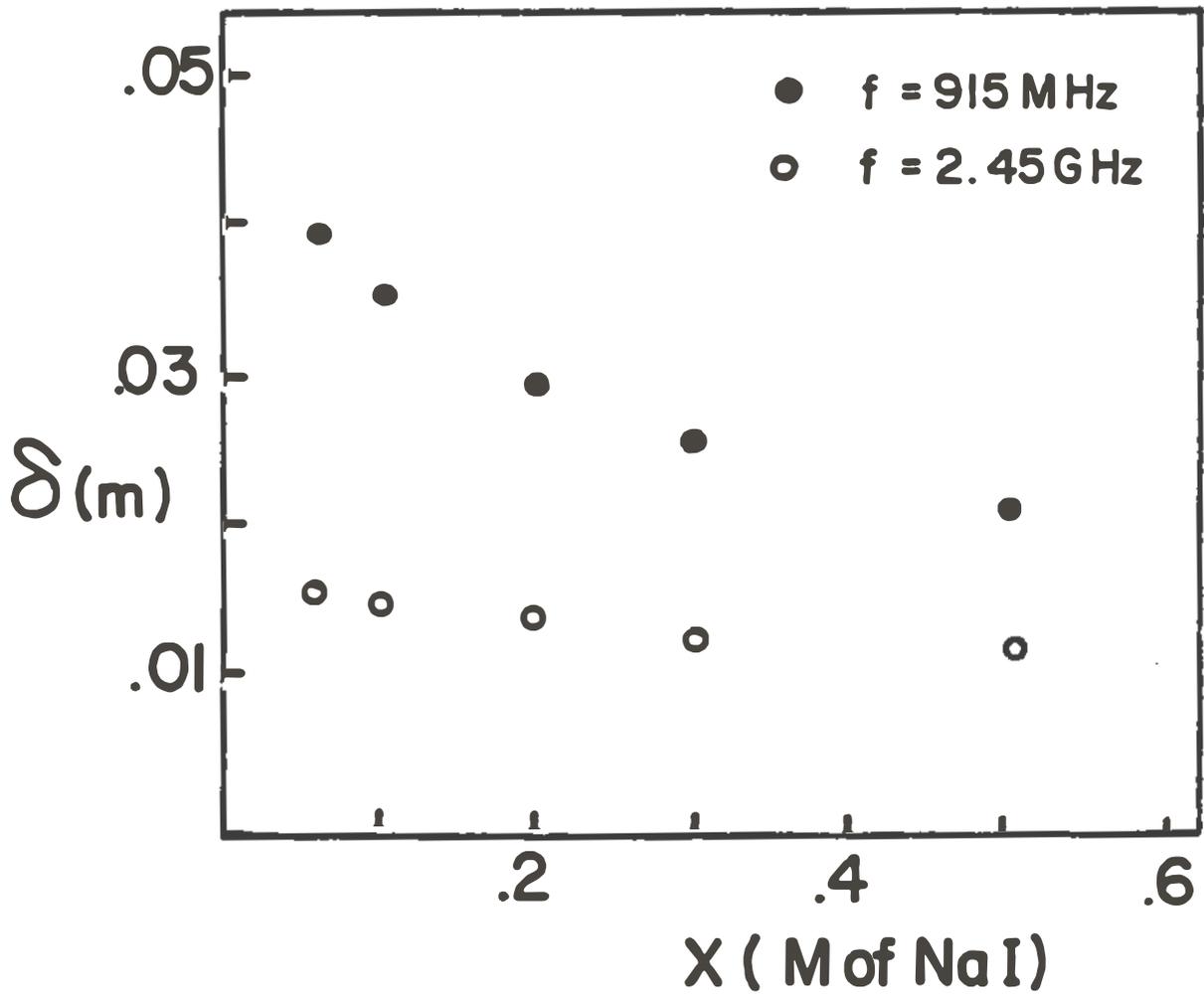


Figure 6.26 : dépendance en concentration de la profondeur de de pénétration aux fréquences M-0 de chauffage.

et 2.45 GHz. La profondeur de pénétration décroît avec la concentration. A la plus forte concentration étudiée ($C = 0.5M$ de NaI), la profondeur correspondante à 915 MHz est double de celle correspondante à 2.45 GHz. Ceci indique que la fréquence de chauffage affecte grandement la qualité du chauffage. Dans le cas présent, la fréquence de 915 MHz permet une meilleure répartition de l'énergie à l'intérieur du matériau du fait que la profondeur de pénétration qui lui correspond est supérieure à celle de 2.45 GHz. Pour cette dernière fréquence, la profondeur de pénétration est quasi-indépendante de la conductivité éliminant ainsi la possibilité d'optimiser le patron d'échauffement en ajoutant au besoin des électrolytes sous forme de sels dissous aux matériaux à chauffer. Ceci est dû au fait qu'à 2.45 GHz, l'effet de la conductivité est faible et diminue continuellement lorsque la température du matériau augmente.

6.3.5 Conclusion

La simulation d'un patron d'échauffement d'un matériau en vue de l'optimisation des paramètres du four micro-ondes utilisé requiert la connaissance des propriétés diélectriques du matériau. Nous avons observé que l'échauffement du matériau est différent selon la fréquence utilisée. L'échauffement varie en fonction de la conductivité électrique et en fonction de l'épaisseur du matériau. Plus spécifiquement en ne considérant que les fréquences

micro-ondes les plus utilisées, on remarque que pour une épaisseur d'échantillon plus petite que la profondeur de pénétration, la température de l'échantillon augmente plus rapidement pour une fréquence de 2.45 GHz que pour 915 MHz. Pour les échantillons dont l'épaisseur est supérieure à la profondeur de pénétration, le temps d'exposition aux ondes électromagnétiques requis pour atteindre la température d'ébullition, augmente de façon drastique avec l'épaisseur. L'augmentation de température est cependant plus prononcée pour 915 MHz que pour 2.45 GHz. L'augmentation de conductivité rend la fréquence de chauffage de 915 MHz encore plus efficace que la fréquence de 2.45 GHz.

Une étude plus détaillée de ces patrons d'échauffement de matériaux soumis au chauffage micro-ondes devrait inclure les propriétés de diffusion de l'énergie à l'intérieur du matériau. Nous projetons dans un très proche avenir d'effectuer des études plus complètes du chauffage micro-ondes en incluant les propriétés thermiques du matériau.

REFERENCES

- R. Chahine, Thèse, Univ. du Québec à Trois-Rivières, Québec, Canada, 1981.
- R. Chahine et T.K. Bose, J. Chem. Phys., 65, 2211, 1976 et 66, 1764, 1977.
- R. Chahine et T.K. Bose, J. Chem. Phys., 72, 808, 1980.
- R.H. Cole, J. Phys. Chem., 79, 1459, 1975.
- R.H. Cole, J. Phys. Chem., 79, 1469, 1975.
- R.H. Cole, S. Mashimo et P. Winsor, J. Phys. Chem., 84, 786, 1980.
- J. Thoen et G. Menu, Mol. Cryst. liq. Cryst., 97, 163, 1983.
- C. Druon et J.M. Wacrenier, J. Physique, 38, 47, 1977.
- C. Druon et J.M. Wacrenier, Ann. Physi., 3, 199, 1978.
- J.M. Wacrenier, C. Druon et D. Lippens, Mol. Phys., 43, 97, 1981.
- T.K. Bose, R. Chahine, M. Merabet, et J. Thoen, J. Physique, 45, 1329, 1984.
- J.B. Hasted, "Aqueous Dielectrics", Chapman Hall, London, 1973.
- U. Kaatze et V. Uhlendorf, Z. Phys. chem., 1265, 151, 1981.
- J.M. Moreau, Thèse, Université de Bordeaux I, France, 1984.
- D.O. Shah Ed., "Surface phenomena in Enhanced Oil Recovery", Plenum Press, New-York, 1981.
- R.H. Cole, G. Delbos, P. Winsor, T.K. Bose et J.M. Moreau, J. Phys. chem., 89, 3338, 1985.
- J. Hubbard et L. Onsager, J. Chem. Phys., 67, 4850, 1977.
- B.U. Felderhof, Mol. Phys., 51, 3, 1984.

19. T.K. Bose, R. Chahine, M. Merabet, C. Akyel et R.G. Bosisio, IEEE Elect. Insulation, accepté pour publication.
20. N.E. Hill, W.E. Waughan, A.H. Price et M. Davies, "Dielectric properties and molecular behavior", Van Nostrand, London, 1969.
21. P. Debye, "Polar molecules", chemical catalog, New-York, 1929.
22. K.S. Cole et R.H. Cole, J. Chem. Phys., 9, 341, 1949.
23. D.W. Davidson et R.H. Cole, J. Chem. Phys., 18, 1417, 1951.
24. R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan, 6, 570, 1957.
25. S.H. Glarum, J. Chem. Phys., 33, 1371, 1960.
26. R.H. Cole, J. Chem. Phys., 42, 637, 1965.
27. U.M. Titulaer et J.M. Deutch, J. Chem. Phys., 60, 1502, 1974.
28. J.G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 7, 911, 1939.
29. E. Fatuzzo et P.R. Mason, Proc. Phys. Soc. London, 90, 741, 1967.
30. H. Fellner-Feldegg, J. Phys. Chem., 73, 616, 1969.
31. H. Fellner-Feldegg, J. Phys. Chem., 76, 2116, 1972.
32. Y. Dutuit, Thèse, Université de Bordeaux I, France, 1980.
33. K. Giese et R. Tiemann, Adv. Mol. Relax. Processes, 7, 45, 1975.
34. A.H. Clark, P.A. Quickenden et A. Suggett, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 70, 1847, 1974.
35. B.E. Springett et T.K. Bose, Can. J. Phys., 52, 2463, 1974.
36. A. Suggett, P.A. Mackness, M.J. Tait, H.W. Loeb et G.M. Young, Nature, 228, 456, 1970.
37. H.W. Loeb, G.M. Young, P.A. Quickenden et A. Suggett, Ber. Bunsenges, 75, 1155, 1971.
38. A. Suggett, Diel. Relat. Mol. Process, London Chem. Soc., 1, 100, 1972.

39. R.H. Cole, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 28, 283, 1977.
40. R. Chahine et T.K. Bose, *Rev. Sci. Inst.*, 54, 1243, 1983.
41. M.J.C Van Gemert, Thesis, Univ. of Leiden, The Netherlands, 1972.
42. R. Chahine et T.K. Bose, *IEEE*, IM-32, 360, 1983.
43. T.K. Bose et R. Chahine, *IEEE*, EI-20, 935, 1985.
44. J.R. Andrews, *IEEE Trans*, IM-21, 275, 1975.
45. W. Gans, *IEEE Trans*, IM-32, 129, 1983.
46. P.G. De Gennes, "The Physics of liquid crystals", Clarendon, Oxford, 1974.
47. W.H. De Jeu, "Physical properties of liquid crystalline materials", Gordon and Breach, New-York, 1980.
48. J.P. Parneix, A. Chapoton et E. Constant, *J. Physique*, 36, 1143, 1975.
49. D. Lippens, J.P. Parneix et A. Chapoton, *J. physique*, 38, 1465, 1977.
50. J.P. Parneix, Thèse, Univ. de Lille, France, 1982.
51. C.J.F. Böttcher et P. Bordewijk, "Theory of electric polarisation", Elsevier, Amsterdam, New-York, 1978.
52. I.D. Robb Ed., "Microemulsions", Plenum Press, New-York, 1982.
53. St. Müller, Diplom-arbeit, Göttingen, West Germany, 1975.
54. O. Lossen, Diplom-arbeit, Göttingen, West Germany, 1966.
55. D. Adolph, Diplom-arbeit, Göttingen, West Germany, 1969.
56. A.M. Bottau, J.M. Moreau, L.M. Laurent et C. Marzat, *J. Chem. Phys.*, 62, 360, 1975.
57. J.H. Shulman et J.A. Friend, *J. Colloid, Sci.*, 4, 497, 1949.

58. W. Stoeckenius, J.H. Shulman et I.M. Prince, *Kolloid-Z*, 169, 170, 1960.
59. J. Jouffroy, P. Levinson et P.G. DeGennes, *J. Phys.*, 43, 1241, 1982.
60. P.G. DeGennes et C. Taupin, *J. Phys. Chem.*, 86, 2294, 1982.
61. A. Capelle, in "Surface Phenomena in enhanced Oil Recovery", D.O. Shah Ed., Plenum Press, New-York, 1981.
62. H.F. Eicke, in "Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery", D.O. Shah Ed., Plenum Press, New-York, 1981.
63. J. Peyrelasse, C. Boned, P. Xans et M. Clause, 51th National Colloid Symp. Grand Island, New-York, Juin 1977.
64. J. Peyrelasse, C. Boned, P. Xans et M. Clause, *C.R. Acad. Sc. Paris*, B284, 235, 1977.
65. J. Peyrelasse, C. Boned, P. Xans et M. Clause, "Emulsions, Lattices and dispersions", Paul Becher Ed., Marcel Dekker, 1978.
66. C. Boned et J. Peyrelasse, 7e colloque OHD, Bordeaux, France, 1984.
67. S.I. Chou et D.O. Shah, *J. Phys. Chem.*, 85, 1480, 1981.
68. M. Clause, "Encyclopedia of Emulsion Technology", P. Marcel Dekker, New-York, Vol.1, 481, 1981.
69. A. Bellocq, J. Blais, B. Clin, P. Lalanne et B. Lemanceau, *J. Colloid.Interface Sci.*, 70, 524, 1979.
70. G. Schwarz, *J. Phys. Chem.*, 66, 2636, 1962.
71. Conway et Bockris Ed., "Modern aspects of electrochemistry", 11, 1975.
72. P.G. Wolynes, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 31, 345, 1980.

73. "Diels and related molecular processes", Chem. Soc. Ed., 2, 1975.
74. J. Hubbard, J. Chem. Phys., 68, 1649, 1978.
75. B.U. Felderhof, Mol. Phys., 49, 2, 1983.
76. B.U. Felderhof, Mol. Phys., 51, 2, 1984.
77. P.D. McCormack, et L. Crane "Physical fluid dynamics", Academic Press, New-York, 1973.
78. J.B. Hubbard, P. Colonomos et P.G. Wolynes, J. Chem. Phys. 71, 2652, 1979.
79. R. Chahine, T.K. Bose, C. Akyl et R.G. Bosisio, J. Microwave Power, 19, 127, 1984.
80. "Organic solvents: Physical properties and methods of purification", J.A. Riddick and W.B. Bunger éditeurs, 3^o édition, Wiley-Interscience, 1970.
81. H.A. Samulon, Proc. IRE, 39, 175, 1951.
82. C. Shannon, Proc. IRE, 37, 10, 1949.
83. M. Kadiri, J.P. Parneix et C. Legrand, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 124, 259, 1985.
84. "Microondes et leurs effets sur la matière", J. Thuery, Technique et Documentation, Paris, 1983.
85. "Microwave power engineering", I et II, C. Okress éditeur, Academic Press, NY, 1968.
86. "Microwave heating", D. Copson, Avi Publishing Cie, Conn. 1975.
87. "Industrial microwave heating", I.E.E. Power Engineering, serie 4, Peter Peregrinus, 1983.

88. "Les techniques nouvelles pour l'exploration et l'exploitation des ressources de pétrole et de gaz", I et II, commission des communautés européennes, édition Technip, France, 1979.
89. "Colloides et Interfaces", Ecole d'été, Aussois, France, édition de physique, 1983.
90. "J.P. Perl, D.T. Wasan, P. Winsor IV et R.H. Cole, J. Mol. Liq., 28, 103, 1984.