

UNIVERSITE DU QUEBEC

THESE

PRESENTÉE A

L'UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES
COMME EXIGENCE PARTIELLE POUR L'OBTENTION
DU DOCTORAT ES SCIENCES (ENERGIE)

PAR

RICHARD CHAHINE

Ing. & B. Sc. App. (PHYSIQUE)

M. Sc. (PHYSIQUE)

MISE EN OEUVRE D'UN SPECTROMÈTRE EN DOMAINE TEMPOREL
POUR L'ÉTUDE DU COMPORTEMENT DIÉLECTRIQUE

Septembre 1981

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 mes parents

REMERCIEMENTS

Les travaux expérimentaux reliés à cette thèse furent réalisés dans les locaux du Laboratoire sur les Diélectriques sis au département de Physique de l'Université du Québec à Trois-Rivières.

Je désire remercier mon directeur, Docteur Tapan K. Bose, professeur au département de physique, pour son dévouement manifesté dans la direction de ce travail. Ses conseils, suggestions et son soutien m'ont guidé et encouragé tout au long des travaux expérimentaux et de la rédaction de la thèse.

Mes remerciements s'adressent également au professeur R.H. Cole de l'Université Brown (E.U.), au professeur R. Bosisio de l'Ecole Polytechnique de Montréal, au professeur A. Bottreau du CNRS de l'Université de Bordeaux I (France) et au professeur B. Terneaut de l'INRS-Energie qui ont bien voulu faire partie de mon jury de thèse.

Je veux exprimer ma reconnaissance pour l'intérêt spécial porté par le professeur Adel F. Antippa et l'en remercier ainsi que tous les professeurs du département de physique à Trois-Rivières pour l'aide précieuse qu'ils m'ont toujours accordée.

Le personnel de l'atelier de mécanique et celui de l'atelier d'électronique de l'université du Québec à Trois-Rivières méritent mes remerciements les plus sincères. En plus d'exécuter un ouvrage de

haute qualité, ils n'ont pas hésité à me dépanner dans les cas urgents. Je veux remercier aussi le personnel du centre de calcul, en particulier le Docteur Jerzy Sochanski pour l'aide fournie dans la programmation.

Je désire aussi remercier la direction de l'INRS-Energie et la Direction Générale de l'Enseignement Supérieur pour m'avoir donné la possibilité de poursuivre mes études de doctorat. Mes remerciements s'adressent aussi à tous les membres de l'équipe de recherche du Laboratoire sur les Diélectriques, et plus particulièrement au Docteur J.M. St-Arnaud pour sa patience dans la révision de ce travail et à monsieur Raymond Courteau pour la réalisation des dessins.

Les budgets nécessaires au maintien de l'équipe de recherche et à l'apport de nouveau matériel furent fournis par le Conseil de la Recherche en Sciences Naturelles et en Génie, par le Ministère de l'Education du Québec (FCAC) et par l'université du Québec à Trois-Rivières (FIR). Je désire témoigner de ma gratitude à ces organismes.

Mon amicale reconnaissance va enfin à tous ceux qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail, et plus particulièrement à Monsieur Remy Simard du département d'ingénierie pour son aide en électronique.

RESUME

La Spectroscopie dans le Domaine du Temps (SDT) est une technique qui permet d'observer la réponse temporelle d'un système physique soumis à un champ électromagnétique variable. La mesure dans le domaine du temps peut être interprétée dans le domaine de la fréquence en utilisant les propriétés des transformées de Fourier.

L'attrait majeur de cette méthode réside dans sa capacité de couvrir une large bande de fréquence avec une seule mesure, car l'impulsion d'excitation qu'on applique sur le système étudié contient simultanément toutes les fréquences intéressantes.

Avec les nombreuses améliorations logicielles et matérielles que nous avons apportées à la méthode tant du point de vue de l'analyse et de l'acquisition que du point de vue du traitement des signaux, il nous est maintenant possible d'obtenir des résultats très précis entre 100 KHz et 10 GHz.

Nous appliquons cette méthode à l'étude du comportement diélectrique de quelques alcools normaux et à la mesure de petites quantités d'eau émulsionnée dans de l'huile (~1%).

TABLE DES MATIERES

| | PAGE |
|--|------|
| REMERCIEMENTS | iii |
| RESUME | v |
| TABLE DES MATIERES | vi |
| INTRODUCTION | 1 |
| | |
| CHAPITRE I: <u>THEORIE DES DIELECTRIQUES</u> | 5 |
| 1.1 Théorie macroscopique de la relaxation diélectrique . . . | 5 |
| 1.1.1 Définition de la polarisation diélectrique | 5 |
| 1.1.2 Fonction de réponse diélectrique | 6 |
| 1.1.3 Relation entre la fonction de réponse temporelle et la permittivité complexe. | 8 |
| 1.1.4 Relaxation diélectrique. | 9 |
| 1.1.5 Théorie de la dispersion diélectrique. | 13 |
| 1.2 Théorie microscopique de la dispersion diélectrique . . . | 17 |
| Liste des ouvrages cités dans le chapitre I. | 25 |

| | |
|--|----|
| CHAPITRE II: <u>SPECTROSCOPIE DANS LE DOMAINE DU TEMPS</u> | 26 |
| Introduction | 26 |
| 2.1 Systèmes de spectroscopie dans le domaine du temps (SDT). | 35 |
| 2.1.1 Principe de base | 35 |
| 2.1.2 Effets des propriétés diélectriques de l'échantillon. | 40 |
| 2.1.3 Effets de la longueur de l'échantillon | 41 |
| 2.1.4 Effets de la terminaison | 43 |
| 2.1.5 Configurations expérimentales du système SDT | 45 |
| 2.1.6 Méthodes d'analyses temporelle et fréquentielle. | 48 |
| 2.1.7 Méthode de la simple réflexion | 52 |
| 2.2 Relations de base | 58 |
| 2.2.1 Réflexions multiples d'un échantillon dans une ligne adaptée. | 58 |
| 2.2.2 Réflexion totale d'un échantillon placé à l'extrémité d'une ligne ouverte. | 61 |
| 2.2.3 Réflexion totale d'un échantillon court-circuité | 63 |
| 2.2.4 Méthodes de transmission | 64 |
| 2.3 Théorie détaillée des méthodes expérimentales | 65 |
| 2.3.1 Méthode d'évaluation directe de la fonction de réponse diélectrique d'un échantillon mince inséré dans une ligne adaptée | 65 |
| 2.3.2 Comportement à court terme | 76 |
| 2.3.3 Méthodes fréquentielles. | 80 |
| 2.3.4 Terminaison adaptée. | 86 |
| 2.3.5 Terminaison circuit ouvert | 87 |
| 2.3.6 Forme fréquentielle de la solution temporelle. | 88 |
| 2.3.7 Interprétation physique de la solution temporelle. | 90 |

| | |
|--|-----|
| 2.3.8 Comparaison des méthodes directes et indirectes. | 91 |
| 2.3.9 Limites théoriques des méthodes d'analyses | 94 |
| Liste des ouvrages cités dans le chapitre II | 97 |
| | |
| CHAPITRE III: <u>PROCEDURE EXPERIMENTALE & PROBLEMES INHERENTS</u> | |
| <u>A LA SDT.</u> | 98 |
| INTRODUCTION | 98 |
| 3.1 Procédure expérimentale | 98 |
| 3.1.1 Equipement de base | 98 |
| 3.1.2 Prise des signaux et traitement des données. | 101 |
| 3.1.3 Système d'acquisition de données | 104 |
| 3.1.4 Problèmes inhérents à la méthode SDT | 104 |
| 3.2 Erreurs aléatoires. | 105 |
| 3.2.1 Erreurs aléatoires à court terme | 105 |
| 3.2.2 Erreurs aléatoires à long terme. | 114 |
| 3.3 Erreurs systématiques | 119 |
| 3.3.1 Réflexions parasites | 119 |
| 3.3.2 Non-linéarités du système | 122 |
| 3.3.3 Calibration erronée de l'échelle du temps | 123 |
| 3.3.4 Distortion des signaux observés. | 124 |
| 3.4 Logiciel pour l'analyse des données expérimentales. | 128 |
| 3.5 Modèles empiriques des signaux mesurés en SDT | 131 |
| Liste des ouvrages cités dans le chapitre III. | 135 |
| | |
| CHAPITRE IV: <u>EQUIPEMENT EXPERIMENTAL.</u> | 136 |
| Introduction | 136 |
| 4.1 Montage expérimental. | 137 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 4.2 | Générateur d'impulsion à diode tunnel | 141 |
| 4.2.1 | Définition et caractérisation de l'impulsion . . . | 141 |
| 4.2.2 | La diode tunnel. | 144 |
| 4.2.3 | Le générateur d'impulsion hp-1105A/1106B | 149 |
| 4.2.4 | Problèmes associés au déclenchement de la diode tunnel | 155 |
| 4.2.5 | Solutions partielles des problèmes de déclenchement. | 161 |
| 4.3 | Mesure de l'impulsion | 163 |
| 4.3.1 | Caractérisation d'un appareil de mesure dans le domaine du temps | 163 |
| 4.3.2 | Oscilloscope à échantillonnage | 168 |
| 4.3.3 | Circuits de base d'un oscilloscope à échantillonnage. | 170 |
| 4.3.4 | Tête d'échantillonnage modèle hp-1430C | 176 |
| 4.3.5 | Caractéristiques techniques de l'amplificateur vertical et de la base de temps modèle hp-1181A. . | 183 |
| 4.3.6 | Caractéristiques techniques de l'oscilloscope modèle hp-181A | 185 |
| 4.4 | Charges adaptées, atténuateurs et lignes à air coaxiales. | 186 |
| 4.5 | Cellule de mesure et contrôle de la température | 187 |
| 4.6 | Acquisition des données | 191 |
| 4.6.1 | Unité de contrôle ND-4420. | 192 |
| 4.6.2 | Le calculateur central (CC) ND-812 | 194 |
| 4.6.3 | Convertisseur analogique/numérique (CAN) ND-560. . | 194 |
| 4.6.4 | Périphériques du système d'acquisition | 195 |
| 4.6.5 | Interface mini-ordinateur/ordinateur-central . . . | 195 |
| 4.7 | Problèmes associés à l'acquisition des données. | 197 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.7.1 | Méthode d'échantillonnage successif et synchronisé | 198 |
| 4.8 | Réalisation pratique de la méthode ESS. | 202 |
| 4.8.1 | Contrôle de la base du temps | 202 |
| 4.8.2 | Circuits auxiliaires de déclenchement. | 204 |
| 4.8.3 | Interface analogique et circuits de traitement . . | 213 |
| 4.8.4 | Alimentation | 214 |
| 4.8.5 | Réalisation pratique des circuits. | 214 |
| 4.8.6 | Procédure de mise en route des circuits de déclenchement. | 214 |
| | Liste des ouvrages cités dans le chapitre IV | 221 |
| | CHAPITRE V: <u>ETUDES EXPERIMENTALES: RESULTATS & DISCUSSION</u> . . | 222 |
| | Introduction | 222 |
| 5.1 | Méthodes utilisées. | 223 |
| 5.1.1 | Configuration expérimentale. | 223 |
| 5.1.2 | Méthodes d'analyses. | 224 |
| 5.1.3 | Définition de l'origine des temps. | 225 |
| 5.2 | Comparaison des résultats des différentes analyses. . . . | 230 |
| 5.2.1 | Analyses fréquentielles. | 232 |
| 5.2.2 | Analyse directe dans l'espace des temps. | 242 |
| 5.2.3 | Comparaison et choix d'une méthode d'analyse . . . | 245 |
| 5.3 | Application de la méthode SDT au dosage de petites quantités d'eau émulsionnée dans l'huile. | 255 |
| 5.3.1 | Propriétés diélectriques d'une émulsion de type eau/huile. | 256 |
| 5.3.2 | Méthode expérimentale différentielle | 260 |
| 5.3.3 | Préparations des émulsions d'eau saline dans l'huile. | 265 |

| | |
|--|-----|
| 5.3.4 Résultats expérimentaux. | 266 |
| Liste des ouvrages cités dans le chapitre V. | 284 |
| CONCLUSION | 285 |
| ANNEXE DU CHAPITRE V | 288 |
| APPENDICE: <u>DEVELOPPEMENT DETAILLE DE LA METHODE TEMPORELLE.</u> . | 432 |

INTRODUCTION

La "spectroscopie dans le domaine du temps" (SDT) est un terme qu'on utilise pour indiquer une technique d'observation de la réponse temporelle d'un système physique après l'application d'un champ électromagnétique variable. Qu'elle soit mesurée sous forme de courant, charge ou autres quantités observables connexes, la réponse caractéristique est une quantité réelle fonction du temps réel.

Ceci est à l'opposé des techniques de mesure en régime permanent d'une quantité complexe exprimant des relations d'amplitude et de phase en réponse à un champ électromagnétique sinusoïdal de fréquence spécifique.

Pour un système linéaire, les deux approches sont capables, en principe, de donner la même information mais exprimée différemment. La relation entre les deux expressions étant donnée par la transformée de Fourier ou son inverse.

L'attrait majeur des mesures dans le domaine du temps réside dans le fait qu'avec une seule mesure rapide, ces méthodes fournissent des informations continues sur une large bande de temps ou de fréquence. Ce qui présente un grand avantage sur les méthodes fréquentielles de point par point, car l'information qu'on en déduit n'est valable que pour la fréquence d'excitation.

Pour des raisons purement techniques, l'étude du comportement diélectrique au moyen des méthodes temporelles fut limitée dans le passé aux processus de relaxation lents, de quelques secondes à quelques millisecondes. Pour l'étude des processus de relaxation rapides, tels ceux qui apparaissent dans le domaine des hyperfréquences, on avait recours aux techniques fréquentielles nécessitant de nombreuses mesures souvent laborieuses et un investissement important en matériel car spécifique pour chaque bande de fréquence, surtout dans la région des micro-ondes.

Les progrès réalisés au milieu des années soixante dans la technologie de génération et d'observation de forme d'onde rapide, notamment les générateurs à diode tunnel et les détecteurs d'échantillonnage, ont conduit au développement d'un système commercial qui, en principe, permet la mesure dynamique des processus de relaxation rapides tels ceux apparaissant à des fréquences micro-ondes. Mais à cause des erreurs associées d'une part au système expérimental comme tel et d'autre part aux méthodes d'analyse et de traitement des données transitoires, les premiers résultats obtenus par ces nouvelles méthodes furent plutôt qualitatifs que quantitatifs.

En conséquence, l'objectif principal de ce travail consiste à étudier les aspects théoriques des méthodes d'analyse d'une part, et d'autre part à résoudre les problèmes expérimentaux afin de mettre au point un ensemble compact de spectrométrie capable de couvrir avec précision la totalité de la bande fréquentielle de l'appareil.

Nous montrons qu'avec les améliorations logicielles et

matérielles que nous apportons à la méthode SDT tant sur le plan du système de mesures que sur le plan de traitement et d'analyse des données expérimentales, on peut couvrir avec une très bonne précision la bande passante allant de 100 KHz à 10 GHz qui est disponible avec le système actuel.

De plus, nous comparons les méthodes d'analyse fréquentielle et temporelle des réponses observées et nous montrons que la méthode d'analyse temporelle que nous avons développée offre une bonne alternative aux méthodes d'analyse fréquentielle.

Finalement, étant données la rapidité et la précision du système SDT tel que nous l'avons mis au point, son application industrielle devient très prometteuse pour la caractérisation des matériaux diélectriques (application énergétique des micro-ondes, calculs et réalisations d'applicateurs). Nous avons en outre proposé un dispositif différentiel qui permet de mettre en évidence de faibles quantités d'impuretés dans un matériau, problème également très intéressant dans le domaine industriel quand il est nécessaire (pour diverses applications) de conserver les propriétés intrinsèques d'un matériau (présence d'eau saline dans les hydrocarbures, qualités d'un semi-conducteur, présence d'eau dans les isolants ...).

Dans ce travail, après avoir étudié l'influence de traces de PVAc dans le toluène, nous avons effectué l'étude de l'influence de petites quantités d'eau émulsionnée dans de l'huile ($\sim 1\%$). Ces études nous ont permis de montrer la sensibilité de notre dispositif.

Le présent travail comprend 5 chapitres. Les théories

macroscopique et microscopique des diélectriques font l'objet du chapitre I. Dans le chapitre II, nous exposons la méthode SDT et nous donnons un aperçu des différentes configurations expérimentales. Ensuite, nous développons en détail les méthodes d'analyse utilisées dans ce travail. Dans le chapitre III, nous décrivons la procédure expérimentale et nous présentons des solutions aux problèmes inhérents à la SDT. Dans le chapitre IV, nous expliquons les diverses composantes de notre montage alors que le chapitre V a pour objet la présentation et la discussion de nos résultats expérimentaux.

Le travail est complété par une annexe au chapitre V et par l'appendice. Dans l'annexe nous donnons des résultats expérimentaux additionnels tandis que dans l'appendice A, nous présentons en détail notre méthode d'analyse temporelle développée au 3ième ordre.

CHAPITRE I

THEORIE DES DIELECTRIQUES

1.1 THEORIE MACROSCOPIQUE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE

1.1.1 DEFINITION DE LA POLARISATION DIELECTRIQUE

Dans un diélectrique, l'application d'un champ électrique \underline{E} est associée à un déplacement électrique \underline{D} qui satisfait les équations fondamentales de Maxwell:

$$\underline{D} = \underline{E} + 4\pi \underline{P} \quad (1.1)$$

où la polarisation \underline{P} représente la densité volumique du moment électrique. Dans le cas d'un champ statique \underline{E} appliqué sur un diélectrique isotrope, la polarisation statique d'équilibre \underline{P}_0 est proportionnelle à \underline{E} (champ macroscopique) et le déplacement \underline{D} devient alors:

$$\underline{D} = (1 + 4\pi \chi) \underline{E} = \epsilon_0 \underline{E} \quad (1.2)$$

où χ représente la susceptibilité diélectrique et ϵ_0 donnée par la deuxième égalité est appelée constante diélectrique statique.

Deux types de polarisation se manifestent normalement dans un diélectrique apolaire sous l'action d'un champ électrique; la polarisation électronique et la polarisation atomique qui sont ordinairement appelées polarisation induite. Cette polarisation suit les variations du champ appliqué dans un temps négligeable devant les périodes des fréquences utilisées dans les mesures électriques. Quand les molécules du diélectrique possèdent un moment dipolaire permanent, un troisième processus de polarisation orientationnelle vient s'ajouter à la polarisation induite.

1.1.2 FONCTION DE REPONSE DIELECTRIQUE

Sous l'action d'un champ électrique variable $E(t)$, le déplacement $D(t)$ à un instant donné est généralement différent de celui d'équilibre. La relaxation diélectrique implique l'approche de $D(t)$ vers l'équilibre, la nature de cette approche étant décrite par une fonction de réponse $\Phi(t)$ du diélectrique. Pour un diélectrique linéaire et isotrope, le principe de superposition s'applique et on peut écrire $D(t)$ comme la somme des réponses aux petites variations du champ électrique:

$$D(t) = \epsilon_{\infty} E(t) + \int_0^t \Phi(t-u) \cdot E(u) du \quad (1.3)$$

Le déplacement contient une partie, en phase avec le champ, décrivant la réponse quasi-instantanée de la polarisation induite aux variations du champ électrique; elle est caractérisée ici par une constante diélectrique à l'infini, ϵ_{∞} ; l'autre partie est due à la polarisation d'orientation et est représentée ici par la fonction $\Phi(t)$ qui décrit la réponse engendrée par le champ $E(u)$ durant l'intervalle

$(u, u+du)$. Expérimentalement, $\Phi(t)$ peut être déterminée soit directement dans le domaine du temps soit dans le domaine de la fréquence.

Pour dériver l'équation (1.3) nous supposons que durant un intervalle de temps $(u, u+du)$ une tension $V(u)$ est appliquée à un échantillon diélectrique situé entre les deux électrodes d'un condensateur de capacitance géométrique C ; la tension étant nulle à l'extérieur de cet intervalle de temps. Il en résulte que des charges $\pm Q(t)$ apparaissent sur les électrodes du condensateur. On suppose en plus que le changement de la réponse $dQ(t)$ durant un intervalle de temps dt , pour tout $t > u$, est linéairement proportionnel à $dV(u)$; la proportionnalité étant en général dépendante du temps. On peut alors écrire la réponse à $dV(u)$ comme:

$$dQ(t) = C \Phi(t-u) dV(u) \quad (1.4)$$

où $\Phi(t-u)$ est la fonction de réponse du diélectrique à un échelon linéaire.

Pour une tension dépendante du temps $V(u)$, qui peut être considérée comme étant la superposition de plusieurs fonctions échelons commençant à différents temps $u < t$, le principe de superposition dit que la résultante est égale à la somme des réponses $dQ(t)$ à chaque échelon ou dans le cas d'une fonction continue $V(u)$, à l'intégrale:

$$Q(t) = C \int_0^t du \Phi(t-u) \cdot [dV(u)/du] \quad (1.5)$$

où on a supposé que $V(u)$ était appliquée à partir de l'instant $u = 0$. On peut résoudre l'équation (1.5) par une intégration par parties:

$$Q(t) = C [V(u)\Phi(t-u)]_0^t + \int_0^t du V(u) d/du \Phi(t-u) \quad (1.6)$$

Au temps $u = t$, il y a une réponse instantanée $\dot{\Phi}(0)$ correspondant à la partie de la charge Q qui suit la tension quasi-immédiatement, et qui, compte tenu de la signification physique donnée à la permittivité limite à haute fréquence, est supposée égale à $\epsilon_{\infty} CV(t)$. L'expression (1.6) devient alors (puisque $V(0) = 0$):

$$Q(t) = C [\epsilon_{\infty} V(t) + \int_0^t du \dot{\Phi}(t-u) V(u)] \quad (1.7)$$

1.1.3 RELATION ENTRE LA FONCTION DE REPONSE TEMPORELLE ET LA PERMITTIVITE COMPLEXE

Lorsqu'on applique une tension sinusoïdale de pulsation ω , la charge électrique de l'état permanent devient:

$$Q(t) = C (\epsilon_{\infty} V_0 \exp(j\omega t) + \int_0^t V_0 \exp[j\omega(t-x)] \dot{\Phi}(x) dx) \quad (1.8)$$

d'après l'équation (1.7) dans laquelle nous avons effectué le changement de variable $x = t-u$ à l'intérieur de l'intégrale qui s'étend maintenant jusqu'à l'infini. Le développement de l'intégrale donne alors:

$$\begin{aligned} Q(t) &= C [\epsilon_{\infty} V_0 \exp(j\omega t) + V_0 \exp(j\omega t) \int_0^{\infty} \exp(-j\omega x) \dot{\Phi}(x) dx] \\ &= C V_0 \exp(j\omega t) [\epsilon_{\infty} + \mathcal{L}(\dot{\Phi}(t))] \end{aligned} \quad (1.9)$$

où l'opérateur \mathcal{L} désigne la transformation de Laplace. Ceci nous amène à définir une nouvelle quantité complexe d'état permanent telle que :

$$Q(t) = C [\epsilon^* V_0 \exp(j\omega t)] \quad (1.10)$$

La substitution de l'équation (1.10) dans (1.9) nous donne la relation suivante entre ϵ^* et $\dot{\Phi}(t)$:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \mathcal{L}(\dot{\Phi}(t)) \quad (1.11)$$

La valeur complexe $(\epsilon^* - \epsilon_\infty)$ est donc la transformée de Laplace de la dérivée de la fonction de réponse temporelle $\dot{\Phi}(t)$. ϵ^* est appelée permittivité diélectrique complexe et dépend de la fréquence spécifique de la tension appliquée.

1.1.4 RELAXATION DIELECTRIQUE

Prenons comme hypothèse de base que la fonction de réponse diélectrique est une exponentielle négative en fonction du temps. Ainsi, pour un diélectrique assujetti à un échelon de tension d'amplitude V_0 et appliqué à l'instant $t=0$ (voir figure 1.1), la position d'équilibre de la charge $Q(t)$ est atteinte de façon exponentielle :

$$\dot{\Phi}(t) = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (1.12)$$

Les paramètres ϵ_∞ et ϵ_0 sont ceux définis plus haut et représentent

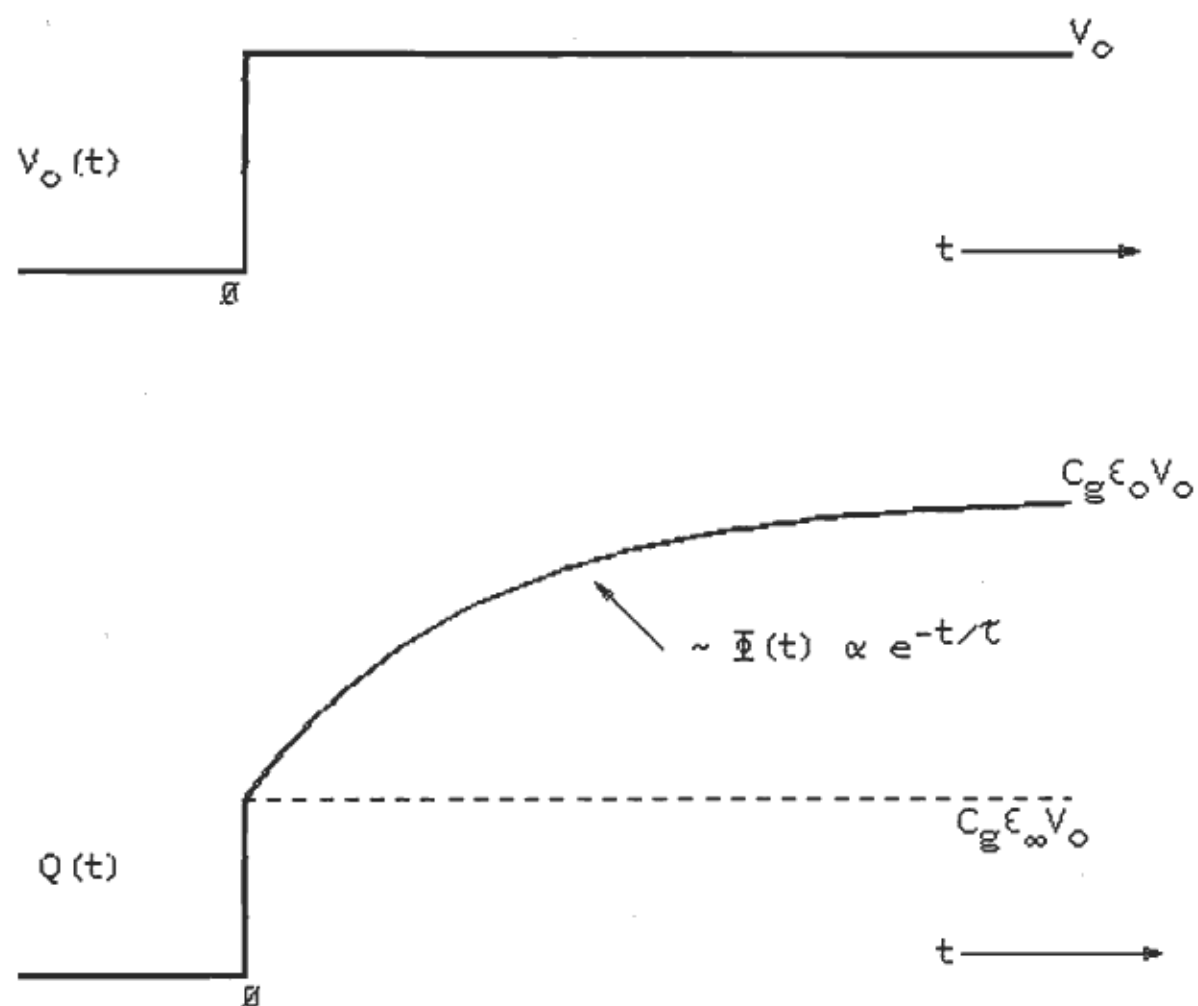


Figure 1.1: La charge $Q(t)$ suivant l'application d'un échelon de tension idéal $V_o(t)$ à $t = \emptyset$.

respectivement les valeurs limites, instantanée et à l'équilibre de la permittivité diélectrique; le nouveau paramètre T caractérise la vitesse d'approche vers l'équilibre des dipôles du milieu diélectrique et est appelé temps de relaxation macroscopique.

En substituant l'équation (1.12) dans (1.11), nous trouvons une expression correspondante pour la permittivité complexe:

$$\begin{aligned}\epsilon(j\omega) &= \epsilon_{\infty} + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \mathcal{L}((1/T) \exp(-t/T)) \\ &= \epsilon_{\infty} + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) / (1 + j\omega T)\end{aligned}\quad (1.13)$$

et en séparant $\epsilon(j\omega)$ en parties réelle et imaginaire:

$$\epsilon(j\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \quad (1.14)$$

nous obtenons:

$$\begin{aligned}\epsilon'(\omega) &= \epsilon_{\infty} + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) / [1 + (\omega T)^2] \\ \epsilon''(\omega) &= (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \omega T / [1 + (\omega T)^2]\end{aligned}\quad (1.15)$$

Cette équation est souvent appelée équation de Debye puisque c'est P. Debye [1] qui donna le premier cette expression analytique de $\epsilon(j\omega)$.

Dans la représentation graphique de Cole-Cole [2] (ϵ'' en fonction de ϵ'), on obtient un cercle de rayon $(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})/2$ et centré sur l'axe des ϵ' au point d'abscisse $(\epsilon_0 + \epsilon_{\infty})/2$. Une forme typique des courbes représentatives de $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$ et $\epsilon''(\epsilon')$ est montrée sur la figure 1.2.

Le temps de relaxation macroscopique T , caractérise les dipôles

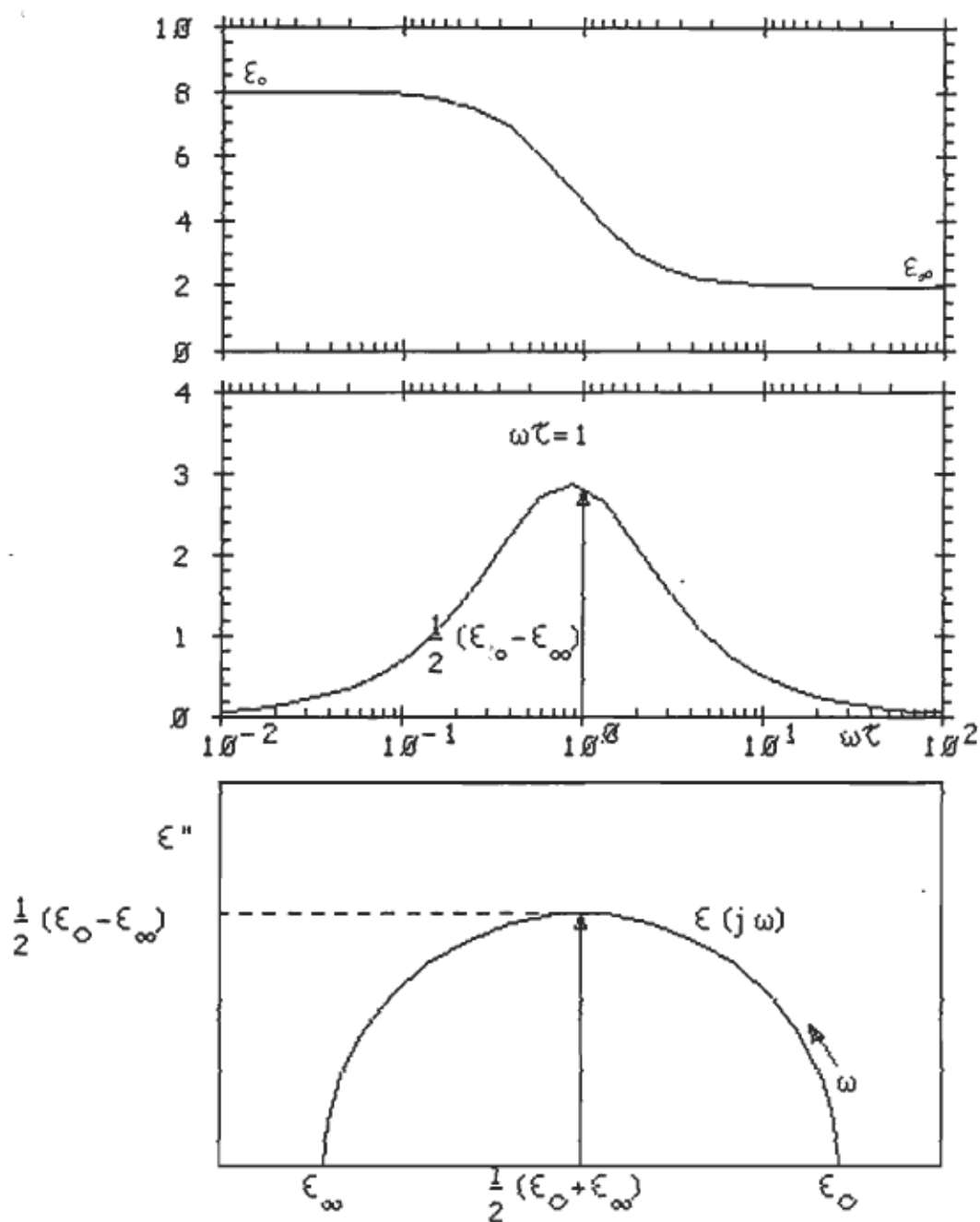


Figure 1.2: Courbes représentatives de $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$ et $\epsilon''(\epsilon')$ pour un diélectrique de type Debye.

du milieu diélectrique lorsqu'ils sont tous identiques. En admettant différentes catégories de dipôles caractérisées par des temps de relaxation T_i , nous avons la forme généralisée des équations de Debye:

$$\epsilon(j\omega) = \epsilon_{\infty} + \int_0^{\infty} dT g(T) / (1 + j\omega T) \quad (1.16)$$

avec $\int_0^{\infty} g(T) dT = \epsilon_0 - \epsilon_{\infty}$.

où la fonction $g(T)$, appelée fonction de distribution, caractérise la distribution des temps de relaxation.

1.1.5 THEORIE DE LA DISPERSION DIELECTRIQUE

Jusqu'à maintenant, nous avons examiné le comportement global de la polarisation en nous basant sur le modèle empirique de la décroissance exponentielle en fonction du temps. Nous examinons dans cette section le comportement temporel de la polarisation basé sur la théorie électrostatique et la théorie des processus irréversibles de Kubo [3] qui a été appliquée pour la première fois aux études diélectriques par Glarum [4].

L'Hamiltonien d'un système isolé est donné par H . Si une petite force externe $F(t)$ est appliquée sur ce système, son effet est représenté par l'énergie de perturbation $\Delta H = - A \Delta F(t)$. Dans l'approximation linéaire, la réponse du système à la force est observée à travers le changement d'une propriété physique $B(t)$. Kubo a prouvé que, pour $F(-\infty) = 0$, nous avons la relation suivante:

$$B(t) = B(\text{équilibre}) + \int_{-\infty}^t du F(u) \beta(t-u) \quad (1.17)$$

La fonction de réponse $\beta(t)$ dépend des fluctuations corrélatives dans le temps de A et B en équilibre. L'équation (1.17) exprime le principe de superposition des rétroactions. La force appliquée dans les mesures diélectriques est normalement un champ de force électrique, $F(t) = E(t)$, de sorte que la dimension de A est celle d'un moment électrique. Si le champ électrique est appliqué le long de l'axe-z du système [$E(t) = E_z(t)$], A devient la composante du moment électrique \underline{M} dans la direction de l'axe-z (\underline{M}_z). Sachant qu'à l'équilibre \underline{M}_z est nulle, l'équation (1.17) devient:

$$\underline{M}_z(t) = \int_{-\infty}^t du E_z(u) \Phi(t-u) \quad (1.18)$$

ou alternativement:

$$\underline{M}_z(t) = \int_0^{\infty} du E_z(t-u) \Phi(u) \quad (1.19)$$

Kubo [5] a prouvé que $\Phi(t)$ satisfait la relation:

$$\Phi(t) = - (1/kT) d/dt \langle \underline{M}_z(t) . \underline{M}_z(0) \rangle \quad (1.20)$$

$\langle \underline{M}_z(t) . \underline{M}_z(0) \rangle$ étant la fonction d'auto-corrélation d'équilibre. Les crochets indiquent une moyenne de phase prise sur le système entier, k est la constante de Boltzman et T est la température absolue en degrés Kelvin. Ces équations résultent de l'approximation de réponse linéaire de la mécanique statistique irréversible. L'identification de $\Phi(t)$ avec le moment constitue le théorème de fluctuation-dissipation. Les fluctuations de $\underline{M}_z(t)$ donnent une corrélation en fonction du temps.

Ici nous pouvons utiliser la mécanique classique parce que la quasi-totalité des molécules, dont on veut étudier le mouvement d'orientation et leur absorption dipolaire, possèdent une masse

moléculaire relativement grande et les corrections quantiques peuvent être omises.

La fonction d'auto-corrélation d'équilibre dépend de la forme de l'échantillon diélectrique. Ceci est dû à l'interaction à longue distance des forces dipolaires. Il faut en conséquence tenir compte des conditions aux frontières. Dans le cas d'un échantillon sphérique contenant N molécules et soumis à l'action d'un champ \underline{E} dû aux charges externes et constant dans la direction \underline{e} , nous savons que la composante moyenne du moment \underline{M} de la sphère dans la direction du champ s'exprime par la relation:

$$\langle \underline{M} \cdot \underline{e} \rangle = N [\alpha + (1/3kT) \langle \underline{\mu}_i \cdot \underline{M} \rangle_0] E_i \quad (1.21)$$

\underline{M} étant le moment de la sphère entière, α la polarisabilité caractérisant le moment dipolaire induit, et $\underline{\mu}_i$ le moment dipolaire permanent de la i ème molécule.

Si le champ appliqué varie avec le temps, le terme $\alpha N E_i(t)$ atteint l'équilibre quasi-instantanément, mais l'évolution du deuxième terme de l'équation (1.21) sera contrôlée par la fonction:

$$\Psi(t) = \langle \underline{M}(t) \cdot \underline{M}(0) \rangle / \langle \underline{M}(0) \cdot \underline{M}(0) \rangle \quad (1.22)$$

$\Psi(t)$ étant la fonction d'auto-corrélation normalisée de la sphère et que l'on peut aussi exprimer par:

$$\Psi(t) = \langle \underline{M}(t) \cdot \underline{\mu}(0) \rangle / \langle \underline{M}(0) \cdot \underline{\mu}(0) \rangle \quad (1.23)$$

si on considère l'identité de toutes les molécules, $\underline{M}(0) = N\mu(0)$.

Si le champ macroscopique appliqué est sinusoïdal, $E(t) = E_0 \exp(j\omega t)$, l'équation (1.21) devient:

$$\langle \underline{M} \cdot \underline{e} \rangle = N\alpha \underline{E}_i(t) + [N\langle \underline{M}(0) \cdot \underline{\mu}(0) \rangle / 3kT] \mathcal{L}\{-\dot{\Psi}(t)\} \underline{E}_i(t) \quad (1.24)$$

Par définition, nous avons:

$$\langle \underline{M} \cdot \underline{e} \rangle = (\epsilon^* - 1) v E(t) \quad (1.25)$$

où v représente le volume de l'échantillon diélectrique et le champ macroscopique appliqué $E(t)$ est lié au champ dû aux charges externes $E_i(t)$ par la relation de Lorentz:

$$E(t) = [3 / (\epsilon^* + 2)] E_i(t) \quad (1.26)$$

La substitution respective des équations (1.25) et (1.26) dans (1.24) nous mène à la relation suivante:

$$(\epsilon^* - 1) / (\epsilon^* + 2) = N\alpha / 3v + N\langle \underline{M}(0) \cdot \underline{\mu}(0) \rangle / 9kTv \mathcal{L}\{-\dot{\Psi}(t)\} \quad (1.27)$$

Si la pulsation ω du champ appliqué est assez élevée pour qu'il n'y ait plus de contribution de la part des dipôles permanents, seule la polarisation induite est présente et ϵ^* devient ϵ_∞ (constante diélectrique à l'infini). Par conséquent, nous pouvons écrire:

$$(\epsilon_\infty - 1) / (\epsilon_\infty + 2) = N\alpha / 3v \quad (1.28)$$

Pour une pulsation nulle $\omega = 0$, ϵ^* devient ϵ_0 (constante diélectrique statique), $\mathcal{L} \{-\dot{\Psi}(t)\}$ est égale à $\Psi(0) = 1$ et alors:

$$(\epsilon_0 - 1)/(\epsilon_0 + 2) = (\epsilon_\infty - 1)/(\epsilon_\infty + 2) + N\langle \underline{M}(0) \cdot \underline{\mu}(0) \rangle / 9kTv \quad (1.29)$$

En introduisant les équations (1.28) et (1.29) dans (1.27), nous obtenons la relation suivante pour la fonction de décroissance de la sphère:

$$\mathcal{L} \{-\dot{\Psi}(t)\} = [(\epsilon^* - \epsilon_\infty)(\epsilon_0 + 2)/(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)(\epsilon^* + 2)] \quad (1.30)$$

En supposant que la fonction d'auto-corrélation est une exponentielle nous obtenons:

$$\epsilon(j\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) / [1 + (\epsilon_0 + 2)/(\epsilon_\infty + 2) j\omega \tau_s] \quad (1.31)$$

Cette expression est de la même forme que la relation de Debye, équation (1.13), dérivée d'une façon phénoménologique pour une capacitance plane parallèle; mais ici, τ_s représente le temps de relaxation macroscopique de l'échantillon, le facteur $(\epsilon_0 + 2)/(\epsilon_\infty + 2)$ provenant de la géométrie sphérique.

1.2 THEORIE MICROSCOPIQUE DE LA DISPERSION DIELECTRIQUE

Le but de cette section est de souligner le lien existant entre les caractéristiques diélectriques macroscopiques et les propriétés moléculaires. Nous avons vu, dans la section précédente, que le terme relaxation diélectrique implique un changement de la polarisation d'un

échantillon assujéti à un champ électrique. Au niveau moléculaire, la relaxation diélectrique décrit 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 relaxation diélectrique, exprimant à la fois le mécanisme d'orientation et le mécanisme du mouvement Brownien, possède donc une signification physique très importante.

Nous avons examiné les relations qui existent entre la fonction d'auto-corrélation dipolaire macroscopique et la permittivité complexe. Etudions maintenant la relation qui existe entre la fonction d'auto-corrélation macroscopique et celle d'un seul dipôle. Plusieurs modèles sont proposés pour décrire cette relation. Parmi eux nous examinerons rapidement ceux de Glarum [4] - Cole [6], Fatuzzo & Mason [7], et Titulaer & Deutch [8].

Les deux premiers modèles se basent sur la théorie de Kirkwood [9] qui a divisé le moment instantané $\underline{M}(0)$ d'un échantillon macroscopique sphérique en deux parties. Une partie $\underline{m}(0)$ qui représente le moment d'une sphère microscopique entourant un dipôle de moment $\underline{\mu}(0)$, et une seconde partie \underline{X}_0 qui représente la somme de tous les moments à l'extérieur de la région micro-sphérique. Cette dernière est suffisamment grande pour que l'on puisse la considérer comme un corps ayant un comportement diélectrique macroscopique. En conséquence, définissons deux autres fonctions d'auto-corrélation:

$\theta(t)$ de la petite sphère:

$$\theta(t) = \langle \underline{m}(t) \cdot \underline{m}(0) \rangle / \langle \underline{m}(0) \cdot \underline{m}(0) \rangle \quad (1.32)$$

et $\gamma(t)$ du dipôle:

$$\gamma(t) = \langle \underline{\mu}(t) \cdot \underline{\mu}(0) \rangle / \langle \underline{\mu}(0) \cdot \underline{\mu}(0) \rangle \quad (1.33)$$

aussi appelée fonction de corrélation microscopique.

Le modèle de type Glarum- Cole applique le formalisme de Kubo sur la théorie de Kirkwood et donne la relation suivante entre $\Psi(t)$ et la permittivité complexe:

$$(\epsilon^* - \epsilon_\infty) / (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) = 1 / \{1 + [9\epsilon_0 / (2\epsilon_0 + 1)(\epsilon_\infty + 2)] [1 / \mathcal{L}\{-\dot{\Psi}(t)\} - 1]\} \quad (1.34)$$

Le modèle de type Fatuzzo & Mason se base sur des arguments électrostatiques pour étendre la théorie statique de Kirkwood au cas dynamique. Remplaçant ϵ_0 par ϵ^* et considérant les conditions aux limites, le modèle donne la relation suivante entre $\Psi(t)$ et la permittivité complexe $\epsilon(j\omega)$:

$$\mathcal{L}\{-\dot{\Psi}(t)\} = [(\epsilon^* - \epsilon_\infty)\epsilon_0(2\epsilon^* + 1)] / [(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\epsilon^*(2\epsilon_0 + 1)] \quad (1.35)$$

Pour obtenir une relation qui implique la fonction de corrélation du dipôle, on réduit les dimensions de la région micro-sphérique, ayant un comportement diélectrique macroscopique et un moment \underline{m} , jusqu'au point où elle ne contient qu'une seule molécule de moment dipolaire $\underline{\mu}$. Dans ce cas, la petite région peut être représentée par une cavité sphérique contenant une molécule polarisable et immergée dans un milieu continu. En utilisant la théorie d'Onsager pour le champ de réaction dans la cavité et en appliquant le principe de superposition nous obtenons les relations

suivantes:

type Glarum- Cole

$$\mathcal{L}\{-\dot{\gamma}(t)\} = [3\epsilon_0(\epsilon^* - \epsilon_\infty)] / [(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)(\epsilon^* + 2\epsilon_0)] \quad (1.36)$$

type Fatuzzo & Mason

$$\mathcal{L}\{-\dot{\gamma}(t)\} = [(\epsilon^* - \epsilon_\infty)(2\epsilon^* + \epsilon_\infty) \epsilon_0] / [(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)(2\epsilon_0 + \epsilon_\infty) \epsilon^*] \quad (1.37)$$

Il y eu beaucoup de discussions sur le traitement du champ interne agissant au niveau de la molécule et en conséquence sur la validité de l'une ou l'autre de ces équations. Selon Glarum [10], la différence entre les deux formulations est due aux écarts de traitement de l'interface entre l'échantillon sphérique et le milieu diélectrique qui l'entoure. Quand l'interface est traitée comme une surface physique réelle plutôt qu'une construction mathématique, on obtient le résultat (1.37). Cependant Titulaer & Deutch [8] refutent la prédiction de Glarum sur la base d'une analyse intensive de la relation entre $\Psi(t)$ et ϵ^* ; ils ont fait un calcul général en utilisant la théorie de réponse linéaire et quelques résultats pré-établis pour les systèmes de molécules isotropes et non-polarisables.

Considérons une sphère de permittivité diélectrique $\epsilon_2(j\omega)$ et située dans un milieu infini de permittivité $\epsilon_1(j\omega)$ (figure 1.3). Un champ électrique est présent dans le milieu et il approche une valeur constante $E_0(t)$ à de grandes distances de la sphère. Le calcul de Titulaer & Deutch se déroule comme suit:

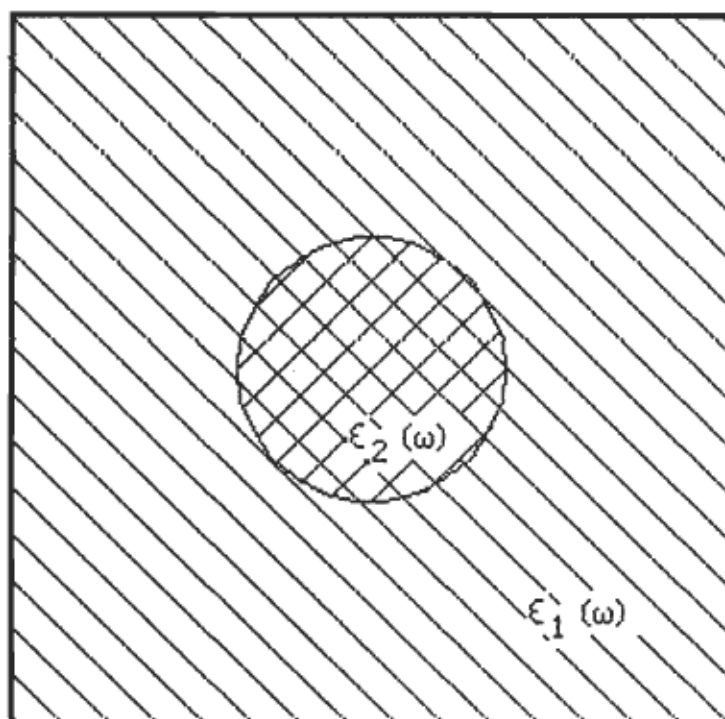


Figure 1.3: Une sphère de permittivité diélectrique $\epsilon_2^*(\omega)$ située dans un milieu infini de permittivité $\epsilon_1^*(\omega)$.

- a) Le moment dipolaire de la sphère en présence du champ est écrit en termes du moment en l'absence du champ, c'est-à-dire:

$$\langle m_z(t) \rangle = (-1/kT) \int_0^\infty du E_{cz}(t-u) d/du \langle m_z(0)m_z(u) \rangle \quad (1.38)$$

$E_{cz}(t)$ est le champ qui existerait dans la cavité sphérique si le diélectrique était enlevé.

- b) Lorsque $E_0(t) = E_0 z \exp(j\omega t)$, le champ de cavité et le champ $E_0 z(t)$ sont liés par les conditions aux frontières:

$$E_{cz}(t) = [3\epsilon_1^* / (2\epsilon_1^* + 1)] E_0 z(t) \quad (1.39)$$

- c) En termes du champ de Maxwell, $E_z(t)$ dans la sphère, la relation $\underline{D} = \underline{E} + 4\pi \underline{P}$ se modifie comme suit:

$$\langle m_z(t) \rangle = [(\epsilon_2^* - 1) / 4\pi] (4\pi a^3 / 3) E_z(t) \quad (1.40)$$

où a est le rayon de la sphère.

- d) Un calcul de la valeur aux frontières, comme dans b), donne:

$$E_z(t) = [3\epsilon_1^* / (2\epsilon_1^* + \epsilon_2^*)] E_0 z(t) \quad (1.41)$$

- e) L'introduction des résultats (1.40) et (1.41) dans l'équation (1.38) conduit à:

$$\begin{aligned} (-1/kT) \int_0^\infty du \exp(-j\omega u) d/du \langle m_z(0)m_z(u) \rangle \\ = [(\epsilon_2^* - 1) (2\epsilon_1^* + 1) / 3 (2\epsilon_1^* + \epsilon_2^*)] a^3 \end{aligned} \quad (1.42)$$

f) En écrivant l'équation (1.41) pour $w = 0$ et en divisant pour éliminer le terme a^3 , nous obtenons la relation désirée entre $\epsilon_1(j\omega)$ et $\epsilon_2(j\omega)$ d'une part et $\Psi(t)$ d'autre part:

$$\mathcal{L}\{-\dot{\Psi}(t)\} = (\epsilon_2^* - 1)(2\epsilon_1^* + 1)(2\epsilon_0 + \epsilon_2) / (\epsilon_0 - 1)(2\epsilon_0 + 1)(2\epsilon_1^* + \epsilon_2^*) \quad (1.43)$$

Le cas où $\epsilon_2(j\omega) = \epsilon_1(j\omega) = \epsilon(j\omega)$ est d'un intérêt très particulier. En effet, nous avons:

$$\mathcal{L}\{-\dot{\Psi}(t)\} = (\epsilon^* - 1)(2\epsilon^* + 1)\epsilon_0 / (\epsilon_0 - 1)(2\epsilon_0 + 1) \quad (1.44)$$

Ce résultat est le même que celui de Fatuzzo & Mason. Cette analyse montre aussi que la relation de Glarum-Cole s'applique au cas où $\epsilon_1(j\omega) = \epsilon_0$ et $\epsilon_2(j\omega) = \epsilon(j\omega)$.

En conclusion, l'expression donnée par Fatuzzo & Mason s'applique au cas d'une sphère entourée par un milieu ayant la même permittivité diélectrique $\epsilon(j\omega)$; ceci est le cas des liquides polaires purs. La relation de Glarum-Cole décrit correctement la fonction d'auto-corrélation dipolaire quand le milieu entourant la sphère possède une permittivité diélectrique indépendante de la fréquence et qui est égale à la constante diélectrique statique de la sphère. Ceci est le cas d'une solution diluée d'un soluté polaire dans un solvant non polaire, figure 1.4.

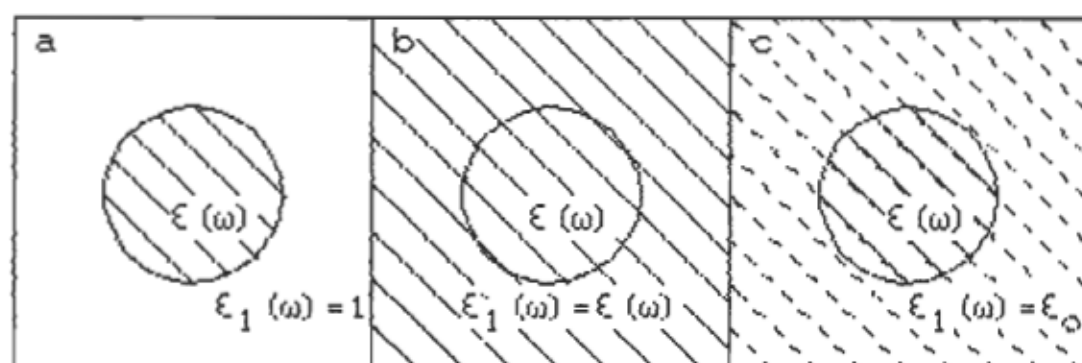


Figure 1.4: Trois cas spéciaux de la situation décrite dans la figure 1.3; a) Le milieu infini est remplacé par le vide; b) Le milieu diélectrique infini est le même que celui de la sphère; c) Le milieu diélectrique infini a une constante diélectrique indépendante de la fréquence et égale à la constante diélectrique statique de la sphère.

LISTE DES OUVRAGES CITES DANS LE CHAPITRE I

- 1- P. Debye, Polar Molecules, Chemical Catalog, New-york (1929)
- 2- K.S. Cole & R.H. Cole, J. Chem. Phys., 9, 341 (1941)
- 3- R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan, 6, 570 (1957)
- 4- S.H. Glarum, J. Chem. Phys., 33, 1371 (1960)
- 5- R. Kubo, Lectures in Theoretical Physics, Vol 1, Interscience Publ., New-York (1969)
- 6- R.H. Cole, J. Chem. Phys., 42, 637 (1965)
- 7- E. Fatuzzo & P.R. Mason, Proc. Phys. Soc. London, 90, 741 (1967)
- 8- U.M. Titulaer & J.M. Deutch, J. Chem. Phys., 60, 1502 (1974)
- 9- J.G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 7, 911 (1939)
- 10- S.H. Glarum, Mol. Phys., 24, 1327 (1972)

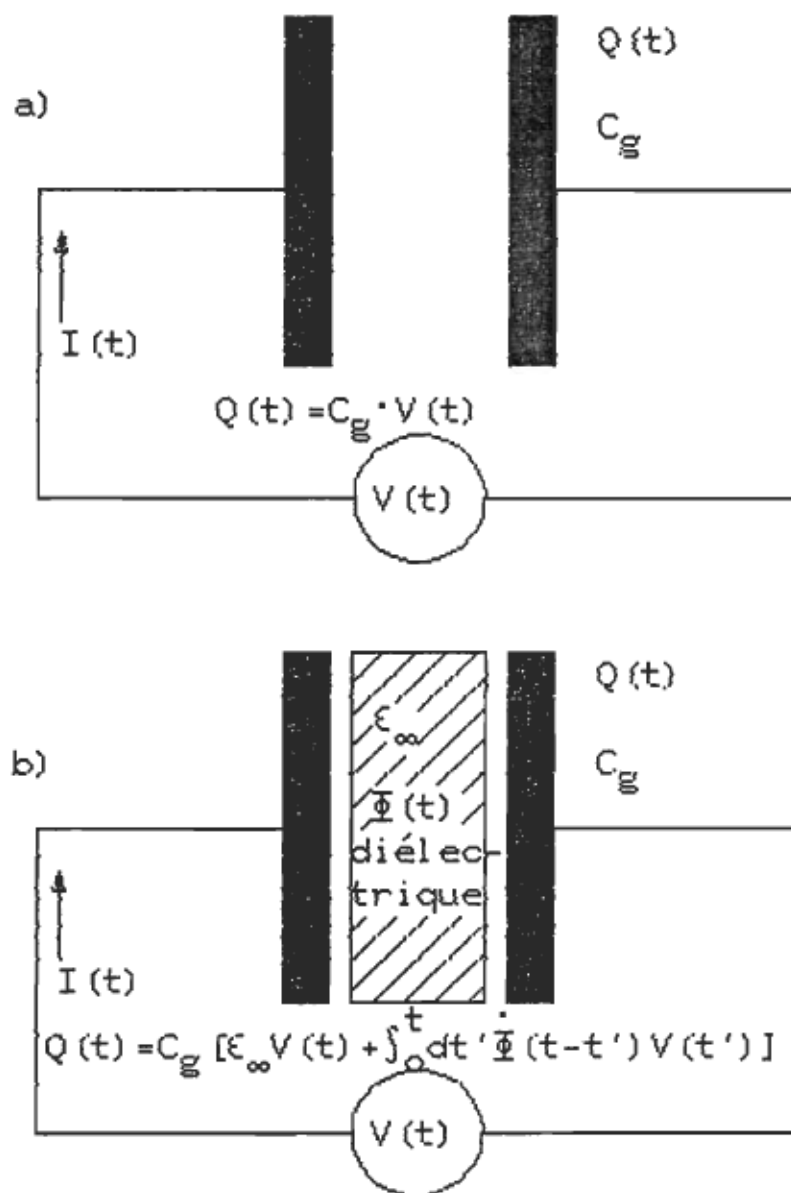


Figure 2.1: Charge produite par la tension $V(t)$ sur les bornes du condensateur: a) vide, b) contenant un diélectrique polaire.

une équation intégrale de la forme suivante [équation (1.7)]:

$$Q(t) = Cg [\epsilon_{\infty} V(t) + \int_0^t du \dot{\Phi}(t-u) V(u)] \quad (2.2)$$

où la convolution exprime le principe de superposition valable seulement pour un diélectrique linéaire qui est ainsi caractérisé par sa permittivité limite à l'infini ϵ_{∞} et sa fonction de réponse $\dot{\Phi}(t)$.

Pour un diélectrique assujetti à un échelon de tension $V_0(t)$, d'amplitude V_0 et appliqué à l'instant $t=0$ [$V_0(t) = 0$ ($t < 0$), $= V_0$ ($t > 0$)], la variation de Q dans le temps est typiquement de la forme montrée sur la figure 2.2. Le saut initial brusque est dû à la polarisation induite qui s'établit quasi-instantanément dans les mesures électriques. Ce saut est suivi par un changement plus lent qui est dû aux processus de relaxation de la polarisation dipolaire caractérisé ici par $\dot{\Phi}(t)$. Généralement, $\dot{\Phi}(t)$ est une exponentielle avec une constante de temps T appelée temps de relaxation diélectrique.

On peut considérer les méthodes transitoires comme de vraies techniques de spectroscopie grâce à leur capacité de générer les propriétés diélectriques comme une fonction continue du temps, et qui peuvent être transposées dans le domaine des fréquences par des transformations appropriées. En effet une transformation de Laplace de l'équation temporelle (2.2) donne le résultat suivant:

$$\begin{aligned} q(j\omega) &= \mathcal{L}\{Q(t)\} = Cg[\epsilon_{\infty} + j\omega \phi(j\omega)]v(j\omega) \\ &= Cg \epsilon(j\omega) v(j\omega) \end{aligned} \quad (2.3)$$

CHAPITRE II

SPECTROSCOPIE DANS LE DOMAINE DU TEMPS

INTRODUCTION

La caractérisation des milieux diélectriques ou plus précisément l'étude des phénomènes de relaxation diélectrique, par des méthodes transitoires se base sur le simple principe suivant : un condensateur contenant le milieu diélectrique à étudier, joue le rôle de cellule de mesure et la réponse qu'il donne d'une excitation en forme d'impulsion de tension, fournit des informations sur les paramètres caractéristiques de l'échantillon (figure 2.1).

Examinons le cas d'un condensateur vide de capacitance géométrique C_g , l'application d'une impulsion de tension $V(t)$ produit aux bornes du condensateur une charge $Q(t)$ directement proportionnelle à $V(t)$:

$$Q(t) = C_g.V(t) \quad (2.1)$$

En présence d'un diélectrique, la relation entre $Q(t)$ et $V(t)$ devient

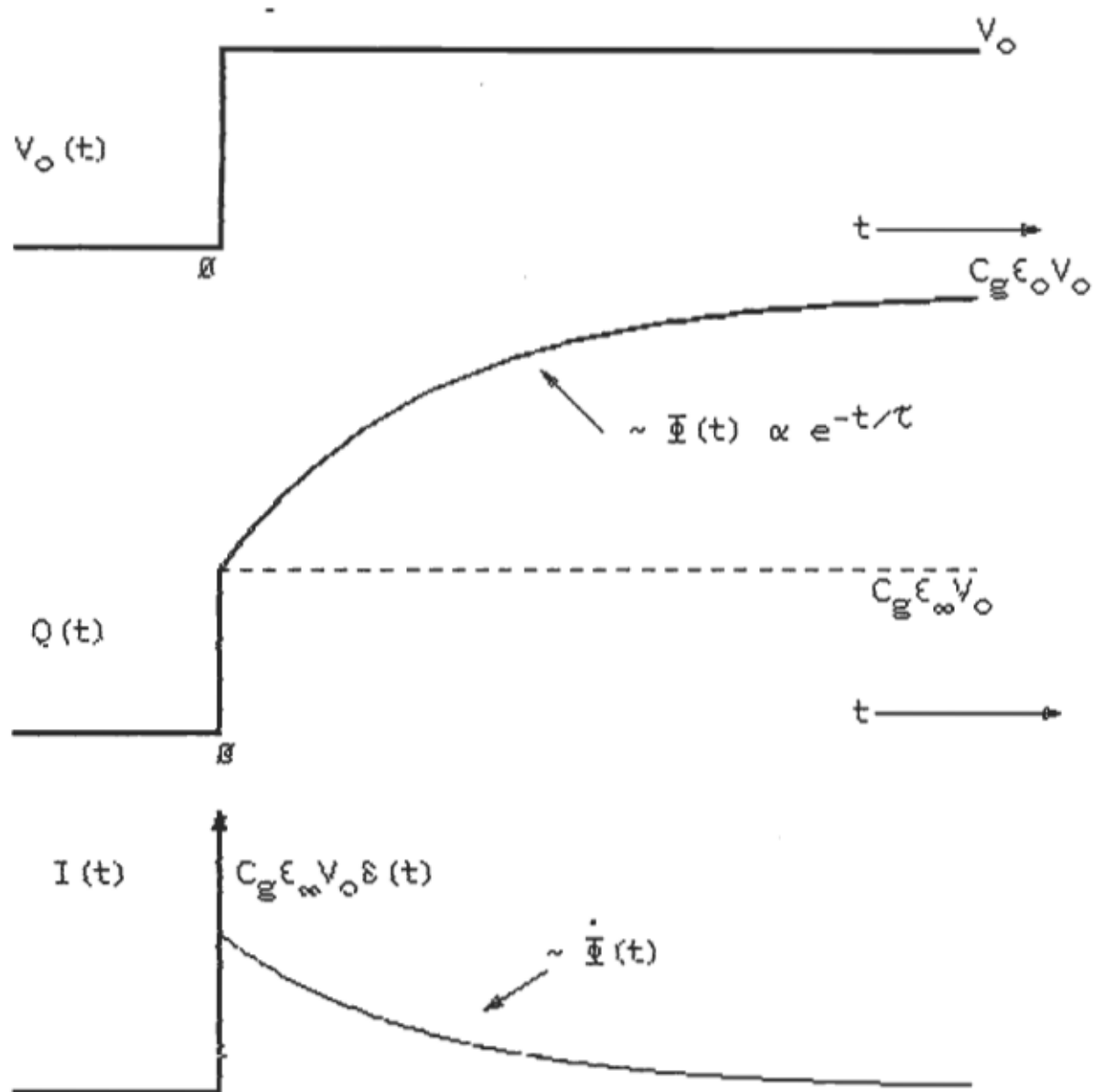


Figure 2.2: La charge $Q(t)$ et le courant $I(t)$ suivant l'application d'un échelon de tension idéal $V_0(t)$ à $t=0$.

où $\phi(j\omega)$ est la transformée de Laplace de $\Phi(t)$, supposée nulle à $t=0$. La permittivité diélectrique est liée à $\phi(j\omega)$ et $\Phi(t)$ par la deuxième égalité:

$$\begin{aligned}\epsilon(j\omega) &= \epsilon_{\infty} + j\omega \phi(j\omega) \\ &= \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega)\end{aligned}\quad (2.4)$$

La permittivité complexe est une fonction de la fréquence, sa partie réelle exprime la dispersion et sa partie imaginaire exprime l'absorption. La figure 2.3 montre une forme typique de $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$ et $\epsilon''(\epsilon')$. Le point d'inflexion de ϵ' et le maximum de ϵ'' correspondent à la même fréquence caractéristique ω_0 ($= \omega_0/2\pi$) donnée par:

$$\omega_0 T = 1 \quad (2.5)$$

Pour des raisons purement techniques, les méthodes transitoires furent limitées dans le passé à l'étude des processus de relaxation lents, de quelques secondes à quelques millisecondes [1]. Pour l'étude des processus de relaxation rapides, tels ceux qui apparaissent dans le domaine des hyperfréquences, on avait recours à des techniques de mesure, en régime permanent, de l'impédance complexe de l'échantillon qui exprime des relations d'amplitude et de phase en réponse à une tension sinusoidale de fréquence spécifique (figure 2.4). Dans ce cas, le courant de régime permanent $i(j\omega_1)$ (pour une tension appliquée $v(j\omega_1)$ de pulsation ω_1) est relié à $\epsilon(j\omega_1)$ par:

$$i(j\omega_1)/v(j\omega_1) = j\omega_1 C_0 \epsilon(j\omega_1) = y(j\omega_1) \quad (2.6)$$

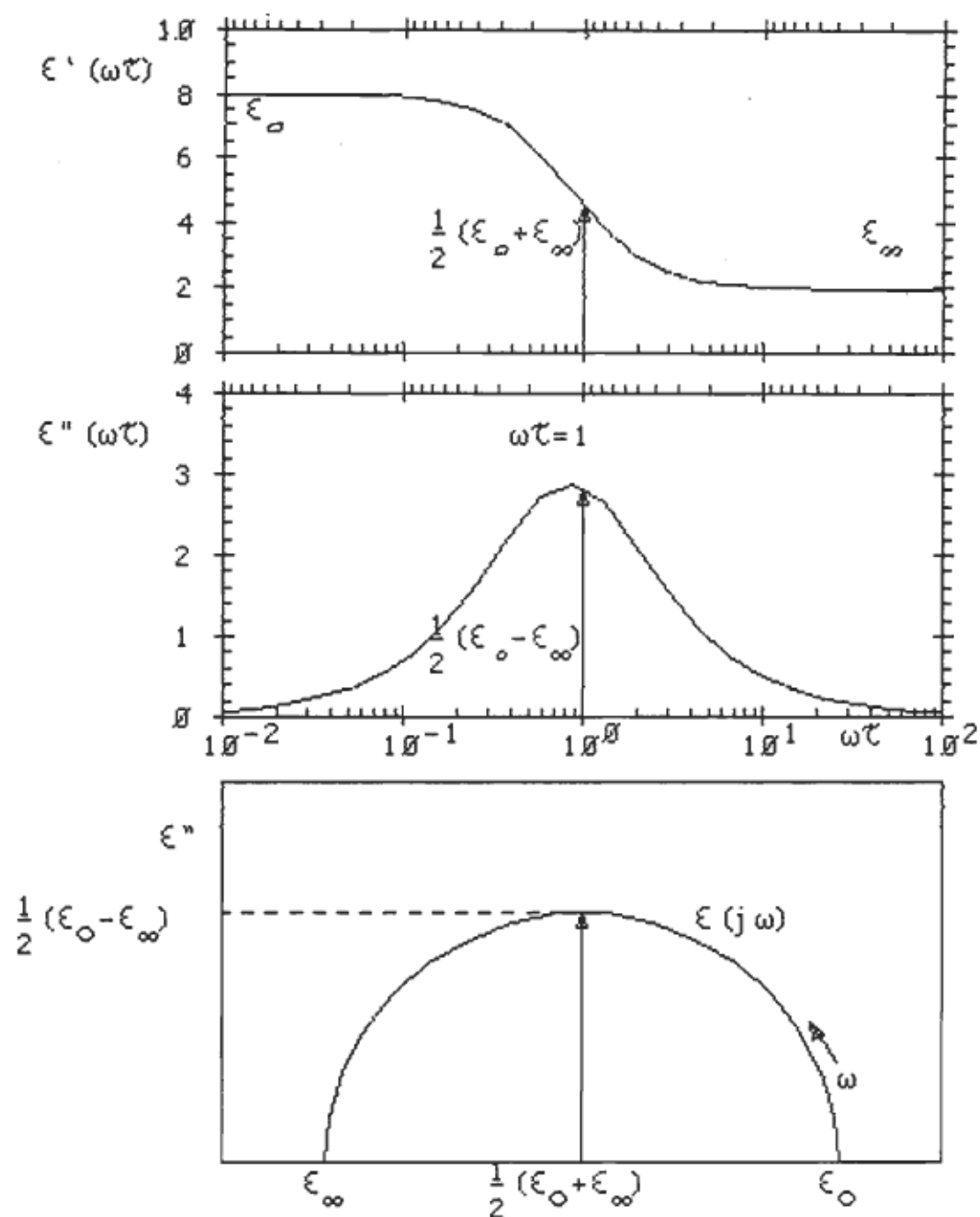
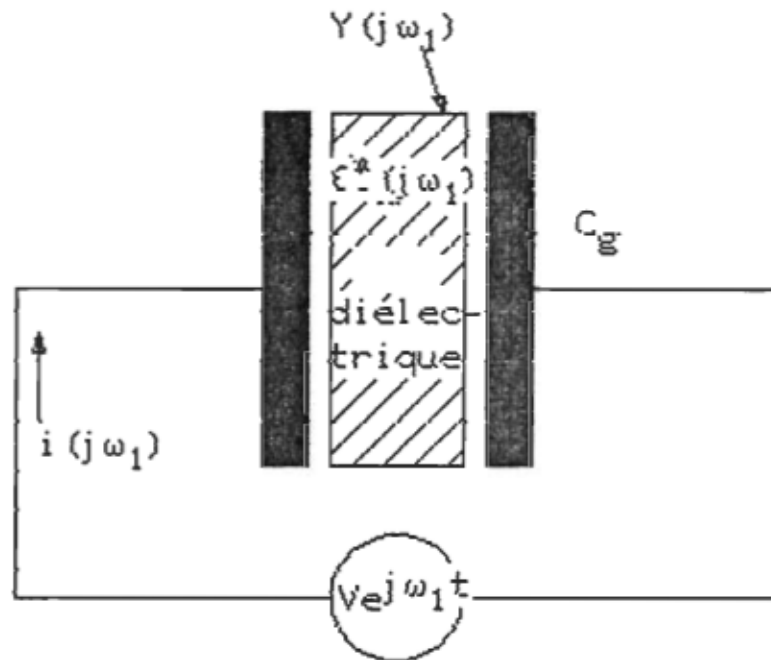


Figure 2.3: Courbes représentatives de $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$ et $\epsilon''(\epsilon')$ pour un diélectrique de type Debye.



$$\begin{aligned}
 \text{Admittance } Y(j\omega_1) &= \frac{i(j\omega_1)}{v(j\omega_1)} \\
 &= j\omega_1 C_g \epsilon^*(j\omega_1)
 \end{aligned}$$

Figure 2.4: Le courant de régime permanent $i(j\omega_1)$, pour une tension appliquée $v(j\omega_1)$ de pulsation ω_1 .

où $y(j\omega)$ représente l'admittance de l'échantillon.

Du fait que l'information déduite d'une telle mesure n'est valable que pour la fréquence d'excitation, une détermination complète de ϵ^* en fonction de la fréquence, requiert de nombreuses mesures souvent laborieuses et un investissement important en matériel car spécifique pour chaque bande de fréquence, surtout dans la région des micro-ondes (figure 2.5).

Les progrès réalisés au milieu des années soixante dans la technologie de génération et d'observation de forme d'onde rapide, notamment les générateurs à diode tunnel et les détecteurs d'échantillonnage, ont conduit au développement d'un système commercial [2] qui, en principe, permet la mesure dynamique des processus de relaxation rapides tels ceux qui apparaissent à des fréquences micro-ondes. Néanmoins à cause des erreurs associées d'une part au système expérimental comme tel et d'autre part aux méthodes d'analyse et de traitement des données transitoires, les premiers résultats [3] obtenus par ces nouvelles méthodes furent plutôt qualitatifs que quantitatifs.

En conséquence, l'objectif principal de ce travail est d'en étudier les aspects théoriques et d'en résoudre les problèmes expérimentaux afin de mettre au point un ensemble compact de spectrométrie capable de fournir des mesures précises sur la totalité de la bande fréquentielle couverte par l'appareil.

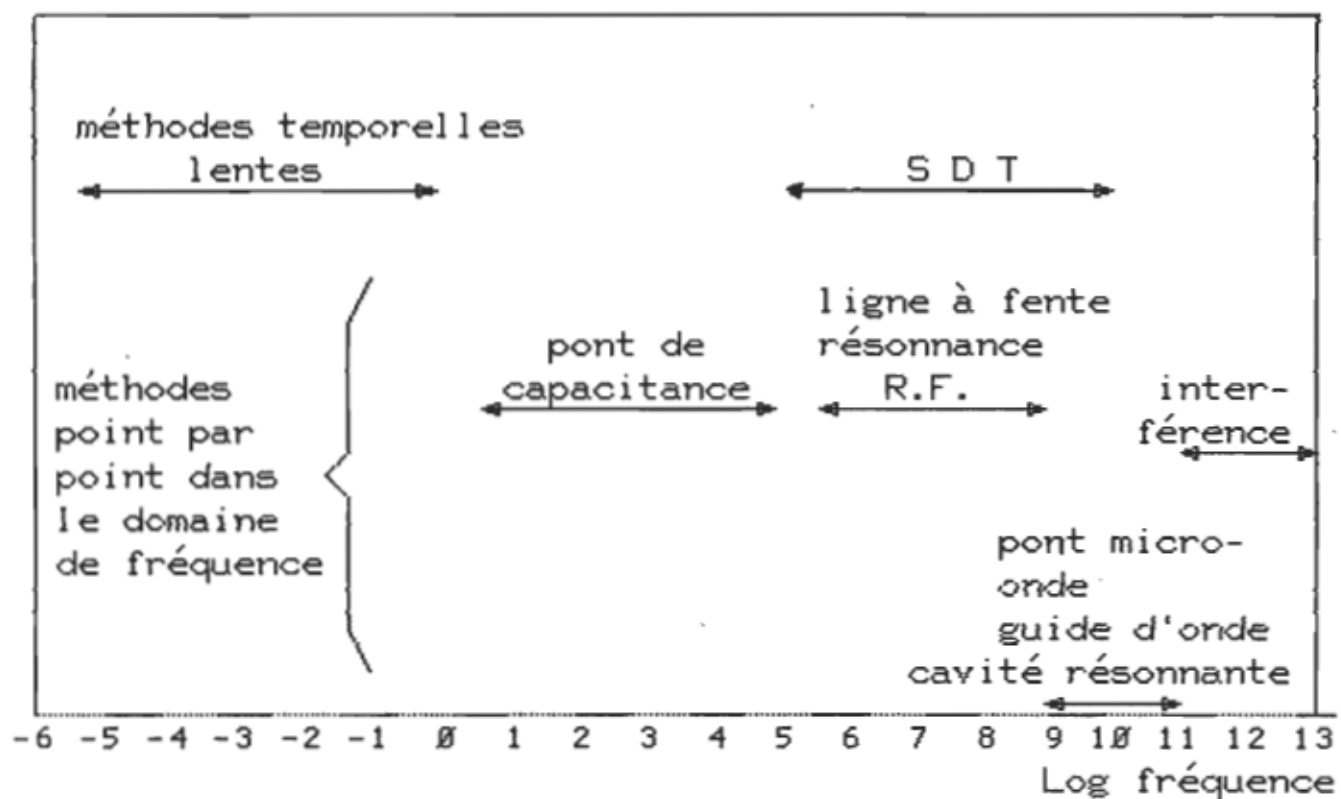


Figure 2.5: Spectre des fréquences des mesures diélectriques.

2.1 SYSTEMES DE SPECTROSCOPIE DANS LE DOMAINE DU TEMPS (SDT)

2.1.1 PRINCIPE DE BASE

Dans la plupart des systèmes SDT (figure 2.6); un générateur d'impulsions à diode tunnel produit un train d'échelons de tension dont le temps de montée est rapide (de l'ordre de 20 picosecondes). Elles sont appliquées sur un échantillon diélectrique par le biais d'une ligne de transmission sans pertes (coaxiale à air 7mm). La forme de l'onde est détectée en un point quelconque de la ligne par une sonde de tension reliée à un échantillonneur qui permet l'acquisition d'un signal évoluant dans des temps très brefs. Le signal échantillonné est ensuite visualisé sur l'écran d'un oscilloscope. Les composantes du système ont toutes la même impédance caractéristique Z_0 , habituellement de 50 ohms. Ainsi, en l'absence de l'échantillon diélectrique, l'échelon appliqué se propage tout le long de la ligne sans que sa forme ne soit altérée. L'introduction du diélectrique dans la ligne crée une discontinuité physique qui déforme l'échelon en question. Comme par exemple l'interface air-diélectrique où l'échelon incident se divisera en deux parties, l'une transmise et l'autre réfléchi. Cette déformation fournit une mesure des propriétés diélectriques de l'échantillon.

Considérons, à titre d'exemple, le cas idéal d'un échantillon diélectrique sans perte et de longueur "l" inséré dans la ligne à air coaxiale supposée de longueur infinie. La tête d'échantillonnage est positionnée en un point A de la section de ligne reliant le générateur d'échelons avec la cellule de mesure dans laquelle se trouve l'échantillon à étudier (figure 2.7). L'impulsion issue du générateur se propage le long de la ligne vers le diélectrique. En passant au point A', l'impulsion de tension est détectée par la tête

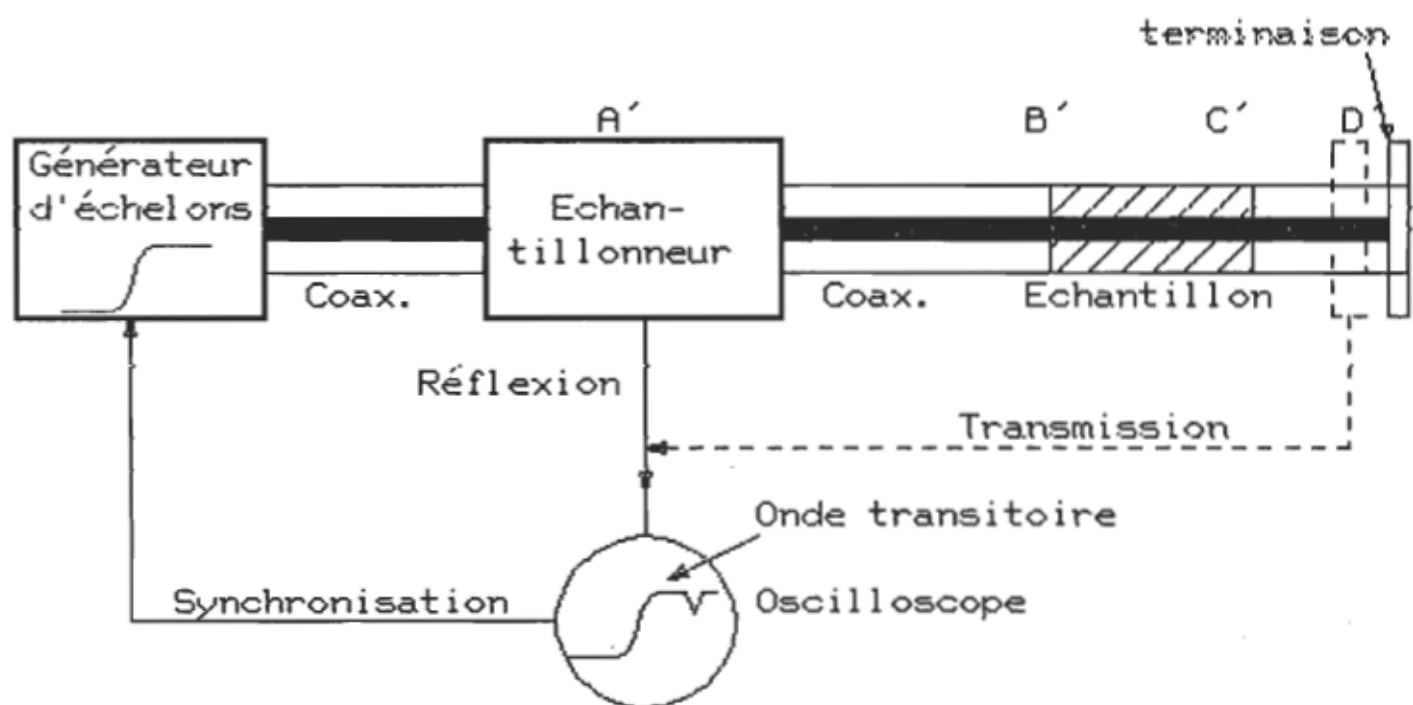


Figure 2.6: Diagramme schématique d'un système SDT.

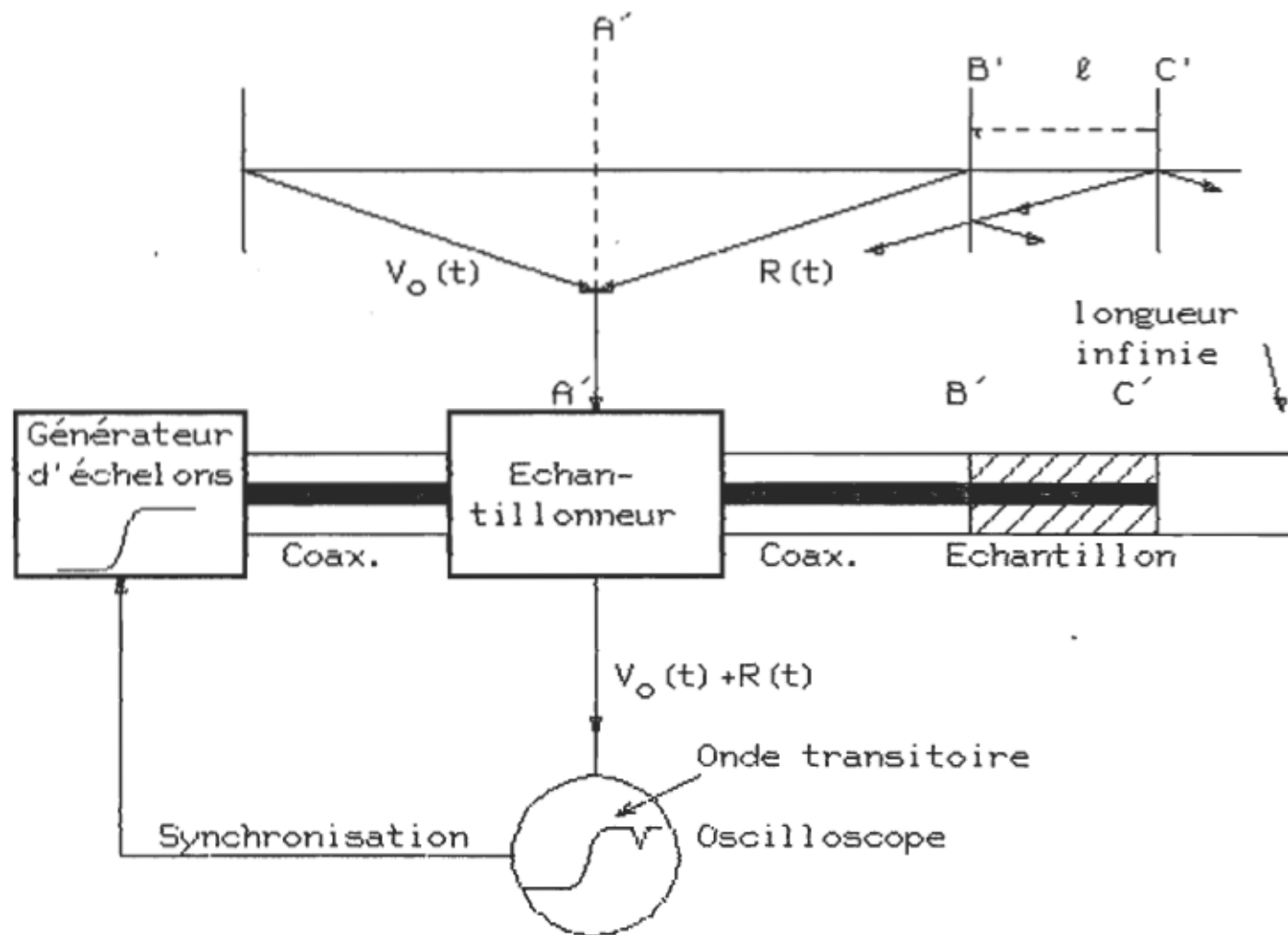


Figure 2.7: Cas d'un échantillon diélectrique terminé par une section coaxiale de longueur infinie.

d'échantillonnage et sa forme A est visualisée sur l'écran de l'oscilloscope (figure 2.8). La ligne de transmission a une impédance caractéristique Z_c de 50 ohms et la forme de l'onde demeure inaltérée tant que les caractéristiques de propagation de la ligne restent inchangées. Par contre une discontinuité dans cette ligne donne une réflexion; cette onde réfléchie sera alors à nouveau détectée par la tête d'échantillonnage. En particulier, à l'interface air-diélectrique située au point B', une partie de l'impulsion incidente est réfléchie et en passant par le point A' conduira à un signal additionnel B qui sera visualisé sur l'écran de l'oscilloscope. Le temps écoulé entre les deux signaux A et B est égal au temps nécessaire à la propagation de l'onde, avec la vitesse de la lumière $c = 3.10^8$ m/s (ligne à air), de A' à B' et le retour en A'.

Le restant de l'onde, qui n'a pas été réfléchi en B', est transmis au sein du diélectrique vers l'interface diélectrique-air située au point C' où elle se divisera à nouveau en deux parties. Une est transmise dans la section de ligne "infinie" située après l'échantillon et qui ne reviendra plus interférer avec le système. L'autre partie est réfléchie au sein du diélectrique vers l'interface B' où encore une fois elle est partiellement réfléchie. La partie transmise vers le générateur produit en A' un autre signal additionnel C. L'intervalle du temps qui sépare B et C est égal au temps de propagation de l'onde au sein du diélectrique, avec une vitesse $v < c$, de B' à C' et le retour à B'. Les réflexions successives entre B' et C' produisent ainsi un ensemble de réflexions multiples dont la somme converge vers l'amplitude V_0 de l'échelon incident.

L'onde de tension $V(t)$ qu'on observe ainsi en A est la somme

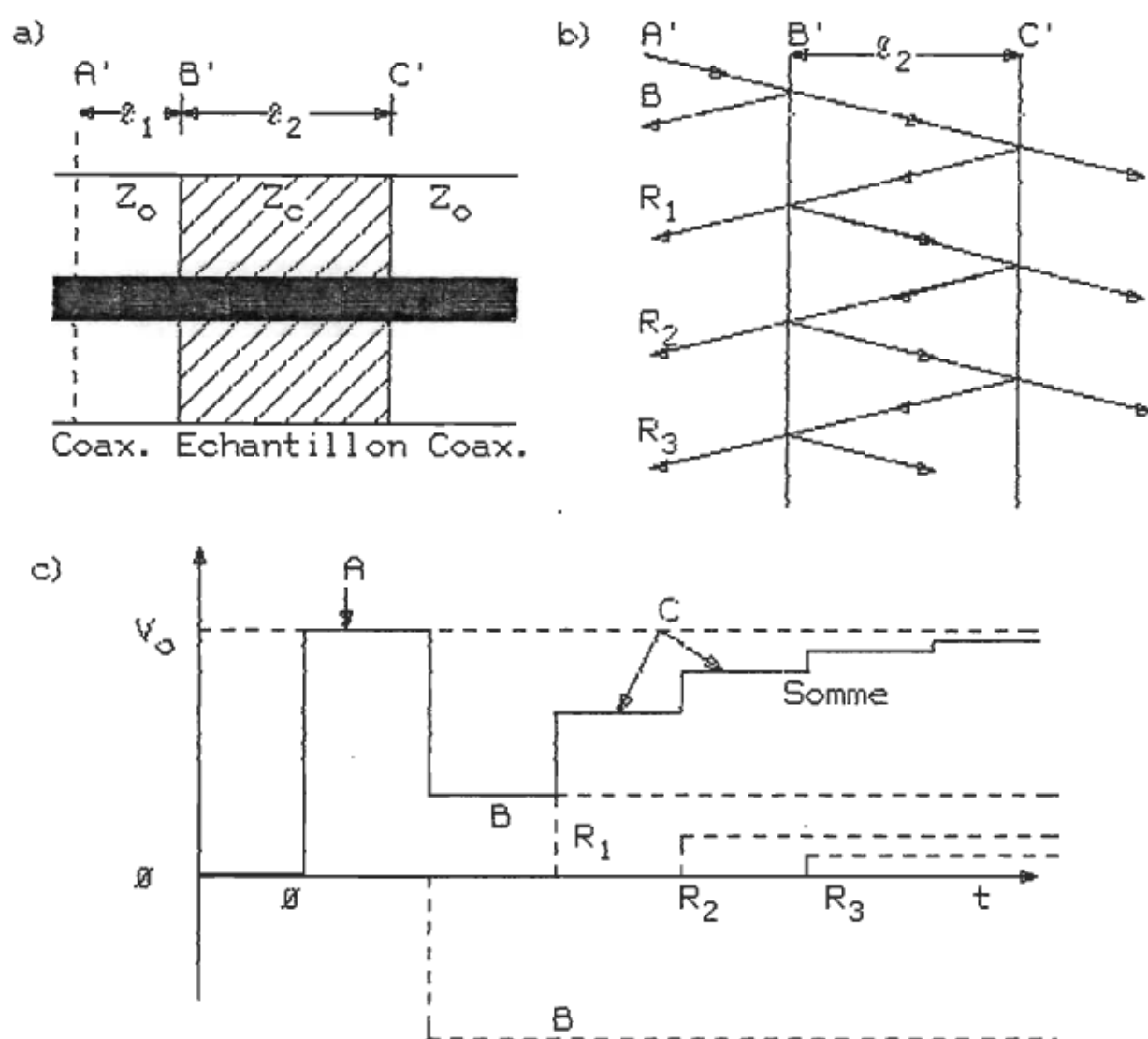


Figure 2.8: a) Diagramme représentant une ligne coaxiale contenant un échantillon diélectrique sans pertes.
 b) Contributions relatives des différentes réflexions.
 c) Forme d'onde résultante (idéalisée).

algébrique de l'échelon incident $V_0(t)$ issu du générateur et, le cas échéant, des réflexions successives $R(t)$ provenant de l'échantillon diélectrique, $V(t) = V_0(t) + R(t)$. La forme de l'onde $R(t)$ est tributaire des propriétés diélectriques de l'échantillon, sa longueur l , et les conditions aux frontières qui (comme nous le verrons plus loin) dépendent de la configuration expérimentale.

2.1.2 EFFETS DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE L'ECHANTILLON

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que l'application d'une impulsion de tension $V_0(t)$ sur un échantillon diélectrique contenu dans un condensateur, produit sur les électrodes de ce dernier une charge électrique $Q(t)$. Pour un diélectrique apolaire, $Q(t)$ est égale à $\epsilon_\infty C_g V_0(t)$, si le diélectrique est polaire, $Q(t)$ est en plus proportionnelle à la convolution de $V_0(t)$ avec la fonction de réponse diélectrique $\Phi(t)$ qui caractérise la relaxation dipolaire.

Dans le cas du système SDT, nous ne considérerons qu'une partie de la ligne de transmission sans perte qui est remplie partiellement avec un échantillon diélectrique isotrope de longueur l . Le courant $I(t,x)$ est lié à la tension $V(t,x)$ en un point x du diélectrique par la relation suivante:

$$\begin{aligned} I(t,x) &= d/dt Q(t,x) \\ &= d/dt C_c [\epsilon_\infty V(t,x) + \int_0^t du \dot{\Phi}(t-u) V(u,x)] \end{aligned} \quad (2.7)$$

$x=0$ étant défini par l'interface air-diélectrique et C_c étant la capacitance géométrique par unité de longueur de la ligne.

Comme nous le verrons plus loin, la réponse $R(t)$ qu'on observe à l'avant de l'échantillon est liée au courant et à la tension dans l'échantillon.

- Pour un diélectrique apolaire $\Phi(t) = 0$, $R(t)$ est typiquement de la forme montrée sur la figure 2.8 pour un diélectrique sans perte.

- Pour un diélectrique polaire la forme de $R(t)$ est dictée par l'intégrale de convolution et elle est typiquement de la forme montrée sur la figure 2.9 où les plateaux sont modifiés par le comportement exponentiel de $\Phi(t)$.

2.1.3 EFFETS DE LA LONGUEUR DE L'ECHANTILLON

La forme d'onde $R(t)$ est surtout modifiée par les caractéristiques de la propagation dans l'échantillon. En effet, l'onde électromagnétique se propage au sein du diélectrique avec une vitesse v qui est nécessairement inférieure à la vitesse de la lumière c . Ceci mène à des irrégularités dans le profil des réflexions successives qui sont retardées par des intervalles supérieurs à $2l/c$, où l est la longueur de l'échantillon.

Nous distinguons deux cas limites où la forme d'onde observée $R(t)$ ne présente pas de distortion due à l'effet de propagation:

- a) quand l tend vers l'infini, l'intervalle $2l/v$ qui sépare les réflexions successives tend aussi vers l'infini et on n'observe

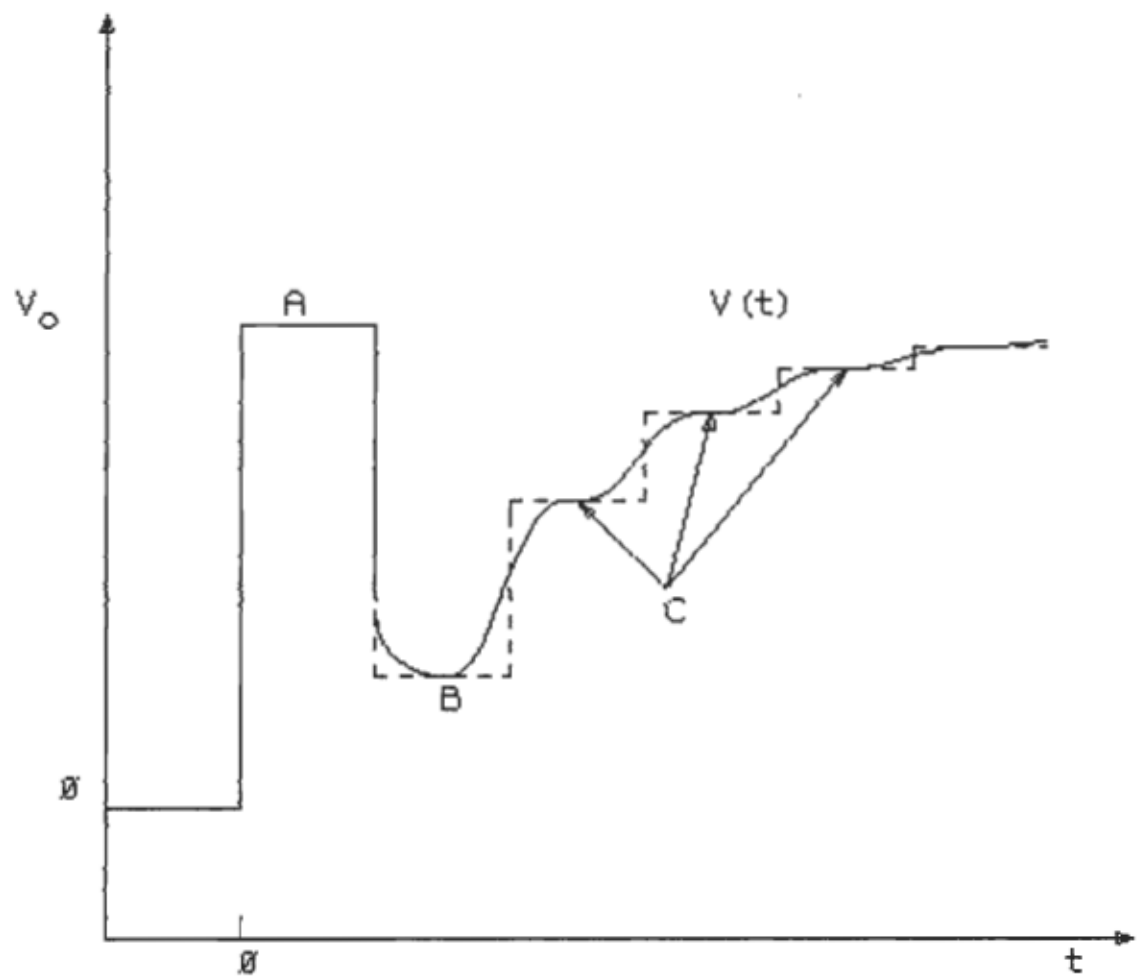


Figure 2.9: Effets des propriétés diélectriques sur le signal observé. $\mathcal{I}(t) \neq \emptyset$.

que la première réflexion provenant de l'interface air-diélectrique de l'échantillon (figure 2.10-a).

- b) quand l tend vers zéro, l'intervalle $2l/v$ qui sépare les réflexions successives provenant des deux interfaces de l'échantillon tend aussi vers zéro et $R(t)$ est de la forme montrée sur la figure 2.10-b.

2.1.4 EFFETS DE LA TERMINAISON

Nous avons vu (paragraphe 2.1.1) que la partie de ligne coaxiale placée après l'échantillon était de longueur "infinie" pour empêcher le retour des signaux transmis par la section diélectrique. En pratique la ligne infinie est irréalisable mais peut être physiquement remplacée par une terminaison adaptée (d'impédance caractéristique $Z_c = 50$ ohms) qui absorbe toute l'énergie transmise après le diélectrique.

Nous pouvons aussi terminer physiquement la ligne à l'interface diélectrique-air soit par un circuit ouvert soit par un court-circuit:

- Pour une terminaison circuit ouvert (co) le courant $I(t, l)$ devient nul, la réflexion à l'interface diélectrique-co est totale et 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. Ceci conduit à un ensemble de réflexions $R(t)$ qui converge vers le double de l'amplitude V_0 de l'échelon incident.

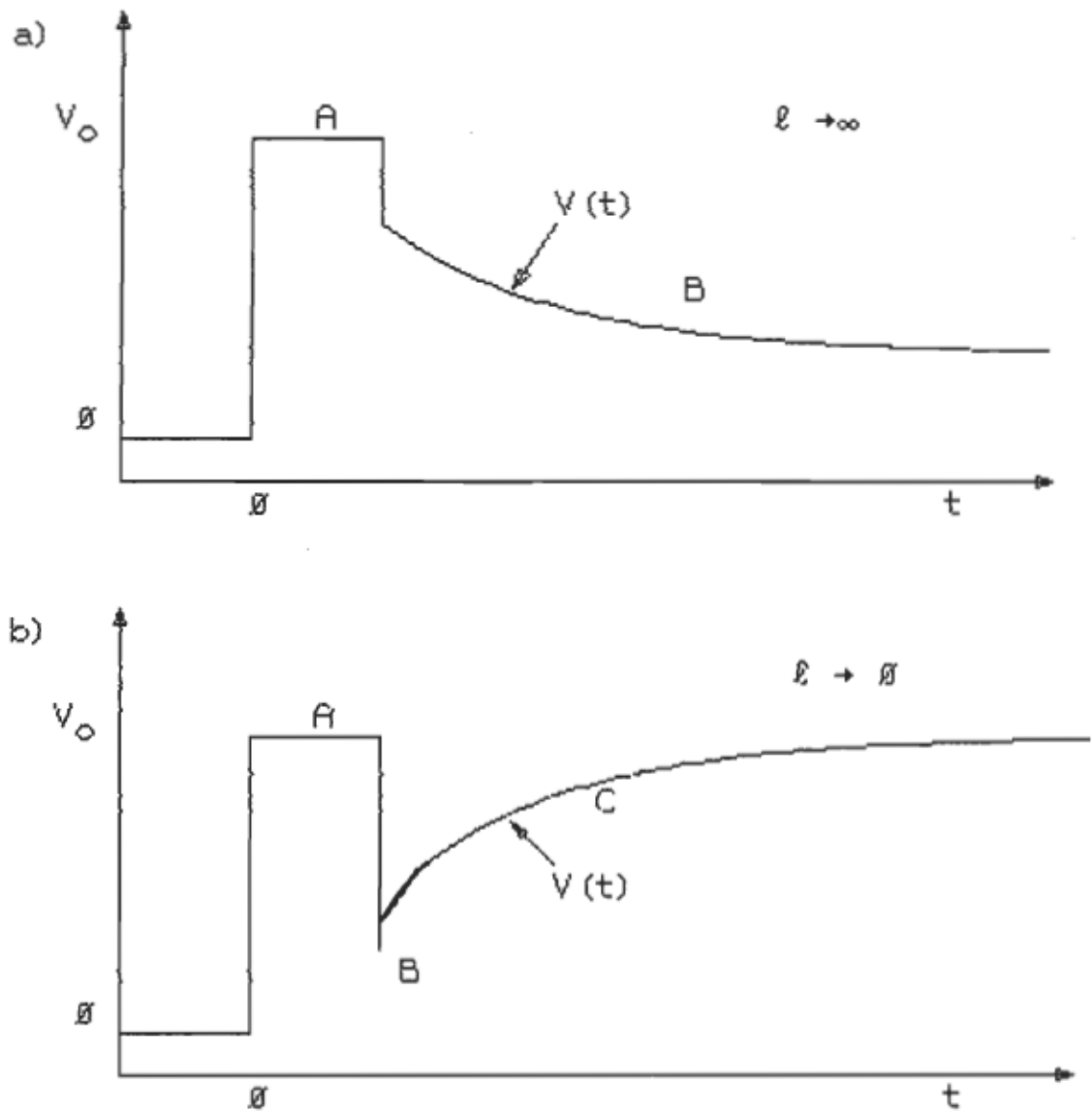


Figure 2.10: Réponse typique pour deux longueurs limites de l'échantillon diélectrique.

- Pour une terminaison court-circuit (cc), la tension $V(t,1)$ devient nulle, la réflexion à l'interface diélectrique-cc est aussi totale mais déphasée de 180 degrés par rapport à l'impulsion incidente. Les réflexions multiples entre les deux interfaces conduisent à un signal $R(t)$ qui a l'allure d'une courbe alternative amortie, qui à la limite (t tendant vers l'infini) a une valeur asymptotique nulle.

Cependant, dans tous les cas la première réflexion provenant de l'interface diélectrique-air demeure inchangée car elle est complètement indépendante de la terminaison (voir figure 2.11).

2.1.5 CONFIGURATIONS EXPERIMENTALES DU SYSTEME SDT

En pratique, la configuration expérimentale n'est qu'une approximation de l'idéal. En effet, étant donnés le temps de montée fini de l'échelon incident et le temps de réponse fini du système de mesure, les variations instantannées sont moins abruptes dans les signaux observés et les angles sont arrondis. En plus ces signaux peuvent être quelque peu modifiés par la nature imparfaite de la terminaison utilisée.

Les configurations expérimentales sont généralement classées en deux catégories selon qu'elles permettent d'observer soit la réflexion soit la transmission.

- Dans la première catégorie la tête d'échantillonnage est positionnée entre le générateur et le diélectrique.

- Dans la deuxième catégorie la tête d'échantillonnage est positionnée après le diélectrique. Dans chaque configuration, la forme

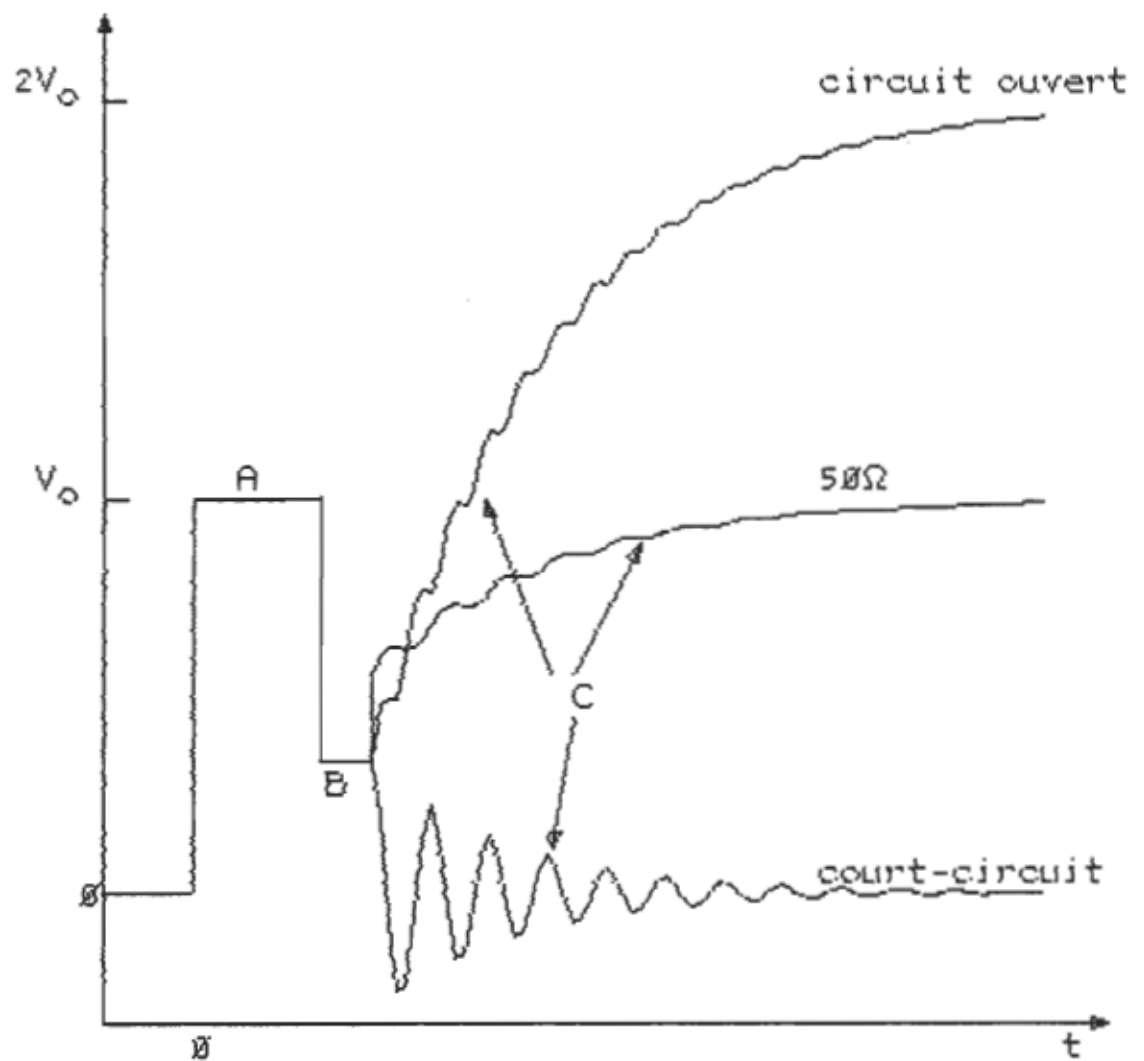


Figure 2.11: Effets de la terminaison.

d'onde observée dépend des conditions de propagation tributaires de la terminaison et de la longueur de l'échantillon.

Les configurations expérimentales les plus courantes (ayant chacune ses avantages et inconvénients) sont les suivantes :

- a) simple réflexion: seule est prise en considération la réflexion émanant de l'interface air-diélectrique. La longueur de l'échantillon doit être suffisamment importante pour que cette première réflexion ne soit pas altérée par celles qui proviennent successivement de la seconde interface. Dans cette configuration, la forme d'onde observée est indépendante de la terminaison et de la longueur de l'échantillon.
- b) réflexions multiples avec une terminaison adaptée: l'échantillon "mince" est inséré dans la ligne terminée par une charge de 50 ohms afin d'empêcher le retour de l'onde transmise.
- c) réflexion totale d'un échantillon mince utilisé comme terminaison: l'extrémité de l'échantillon joue le rôle d'un circuit ouvert et pas de courant après le diélectrique, $I(t, l) = 0$.
- d) réflexion totale d'un échantillon mince court-circuité: pas de tension à l'extrémité terminale, $V(t, l) = 0$.
- e) transmission d'un échantillon placé dans une ligne adaptée: elle dépend de la longueur de l'échantillon qui permet de dissocier éventuellement la première transmission des autres transmissions successives.

La forme de la réponse observée est montrée sur la figure 2.12 pour la réflexion et sur la figure 2.13 pour la transmission. L'impulsion incidente est de forme quasi-échelon, c'est-à-dire une montée initiale très rapide vers un plateau qui décroît légèrement au cours de la période d'observation. La courbe en tirets montre la réponse en l'absence de l'échantillon diélectrique et la différence existant entre la courbe solide et celle en tirets est indiquée par la flèche verticale. Dans chacune des configurations, la différence représente une version déformée de la courbe courant-temps $I(t)$ montrée sur la figure 2.2.

Dans les cas de la réflexion, les similarités résultent du fait que les différences R_1 , R , P et O (figure 2.12) sont directement proportionnelles au courant d'entrée dans le diélectrique. Leur temps d'arrivée au point d'observation est indépendant des propriétés diélectriques de l'échantillon ainsi que de sa longueur. Ce n'est pas le cas de la transmission où le temps d'arrivée du signal observé dépend de la nature diélectrique et de la longueur de l'échantillon étudié.

Cependant dans tous les cas, l'intégrale jusqu'à l'infini de la courbe de différence est directement proportionnelle à la permittivité statique du diélectrique à condition que ce dernier soit non conducteur.

2.1.6 METHODES D'ANALYSES TEMPORELLE ET FREQUENTIELLE

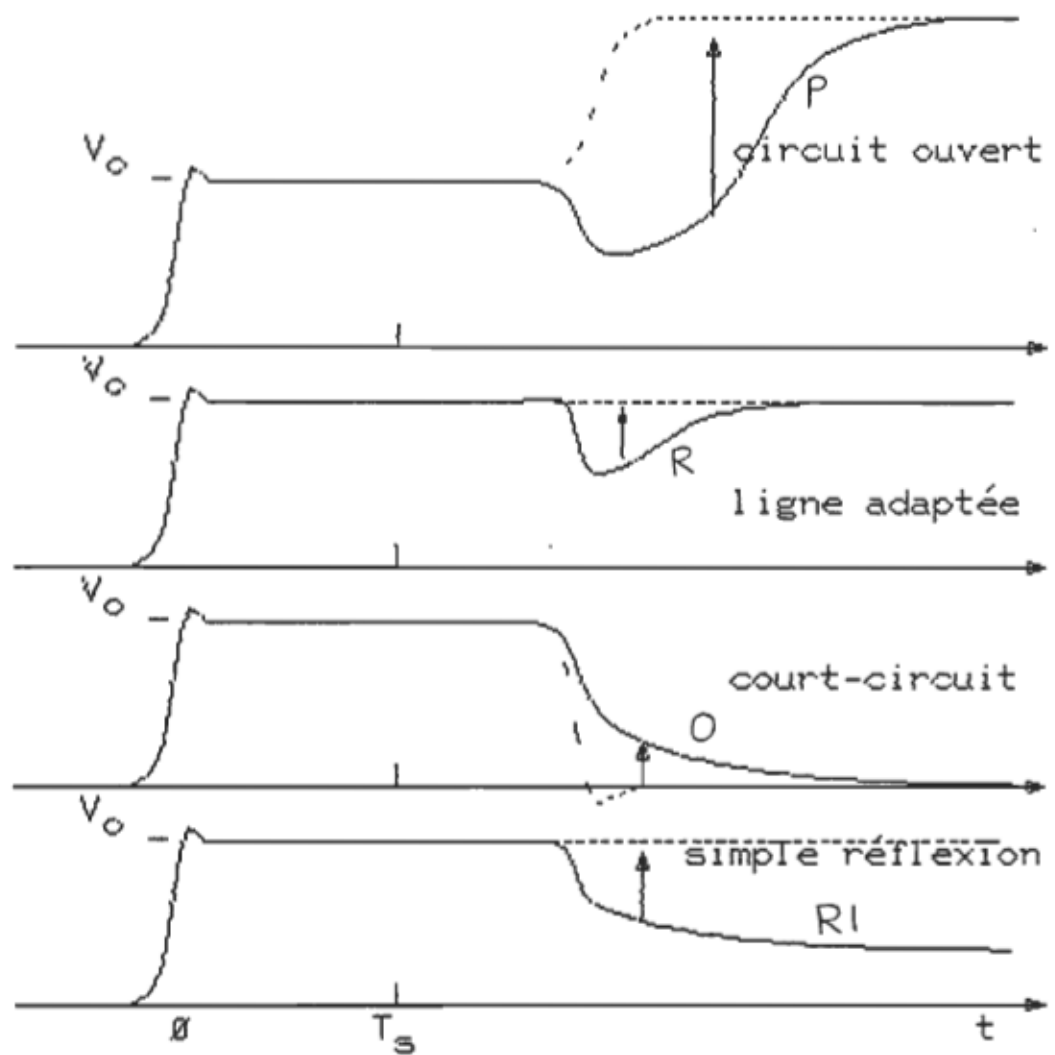


Figure 2.12: Réponses observées pour les différentes configurations de la réflexion. Les courbes en tirets sont les réponses en l'absence de l'échantillon. Le temps T_s est le temps d'incidence de l'impulsion sur l'interface air-diélectrique.

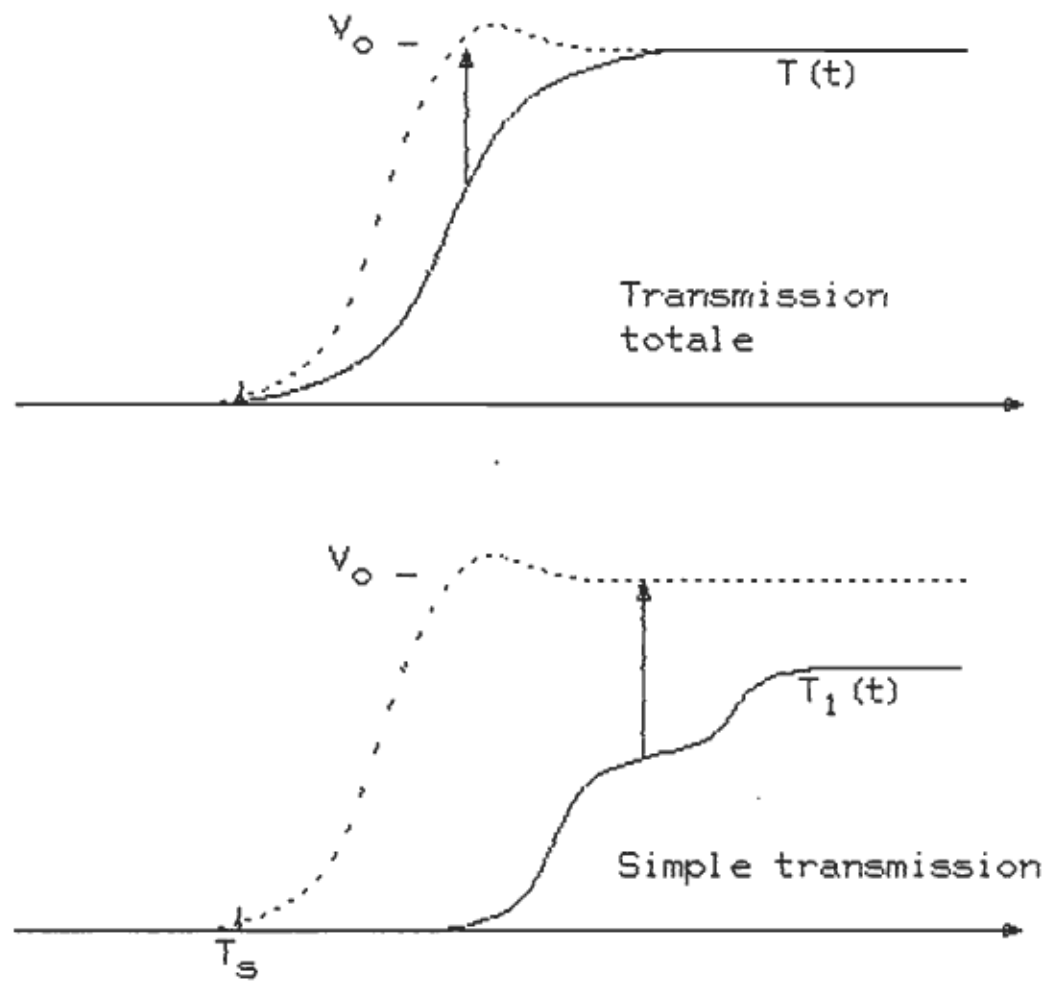


Figure 2.13: Réponses observées dans la configuration de transmission. Les courbes en tirets sont les réponses en l'absence de l'échantillon. Le temps T_s est le temps d'incidence de l'impulsion sur l'interface air-diélectrique.

Pour obtenir la fonction de réponse diélectrique $\Phi(t)$ de l'échantillon ou l'équivalent, nous avons besoin des solutions des équations de propagation électromagnétique, reliant $\Phi(t)$ aux formes d'ondes observées, compte tenu des conditions aux limites. Pour se faire, deux méthodes d'analyse s'imposent. La première, appelée méthode temporelle, se base sur une analyse directe dans le domaine du temps de la réponse observée et implique la résolution des équations intégral-différentielles telle que l'équation (2.7). La méthode temporelle donne ainsi une solution directe en temps réel de la fonction de réponse diélectrique $\Phi(t)$, en termes de $R(t)$ et $V_o(t)$ [4-7].

Quant à la deuxième (appelée ici méthode fréquentielle) c'est la méthode classique qui est souvent utilisée pour résoudre les équations intégrales. Elle est généralement plus puissante et procède par une transformation de Laplace des réponses observées dans le domaine temporel, de l'intégrale de convolution et des équations de propagation électromagnétique. Cette procédure transforme la convolution dans le temps en un produit de transformées dans le domaine de la fréquence, ce qui permet de caractériser un diélectrique à partir de méthodes algébriques simples et bien connues dans le domaine fréquentiel [8-12]. De telles méthodes permettent de relier par transformées de Laplace des signaux observés la réponse temporelle à la permittivité diélectrique complexe $\epsilon(j\omega)$ de l'échantillon. Pour remonter ensuite à la fonction de réponse temporelle $\Phi(t)$, on utilise la relation qui existe entre $\epsilon(j\omega)$ et la fonction de réponse diélectrique dans le domaine fréquentiel $\phi(j\omega)$:

$$\epsilon(j\omega) = \epsilon_{\infty} + j\omega \phi(j\omega)$$

avec:

$$\phi(j\omega) = \mathcal{L} \{ \Phi(t) \} = \int_0^{\infty} \exp(-j\omega t) \Phi(t) dt$$

et:

$$\begin{aligned} \Phi(t) &= \mathcal{L}^{-1} \{ \phi(j\omega) \} \\ &= (1/2\pi j) \int_{C-j\infty}^{C+j\infty} \exp(j\omega t) \phi(j\omega) d\omega \end{aligned} \quad (2.8)$$

Pour mieux illustrer les avantages de chacune des deux méthodes, nous considérons dans le paragraphe suivant le cas de la simple réflexion.

2.1.7 METHODE DE LA SIMPLE REFLEXION

Du fait de sa simplicité, cette méthode fut la première à être utilisée dans la SDT. Dans cette configuration (figure 2.14) seule est prise en considération la réflexion émanant de l'interface air-diélectrique. Ce qui signifie essentiellement que la longueur de l'échantillon est suffisamment importante pour que la décroissance temporelle de la réponse observée soit terminée avant que les réflexions successives provenant de l'autre extrémité de l'échantillon atteignent la tête d'échantillonnage.

On enregistre donc le signal $R(t)$ réfléchi par le diélectrique ainsi que le signal incident $V_o(t)$ totalement réfléchi par un court-circuit qui aura été placé à l'endroit exact qu'occupait précédemment l'interface air-diélectrique. Puisque $R(t)$ et $V_o(t)$ sont mesurés séparément, il est primordial de repérer les deux par rapport à une

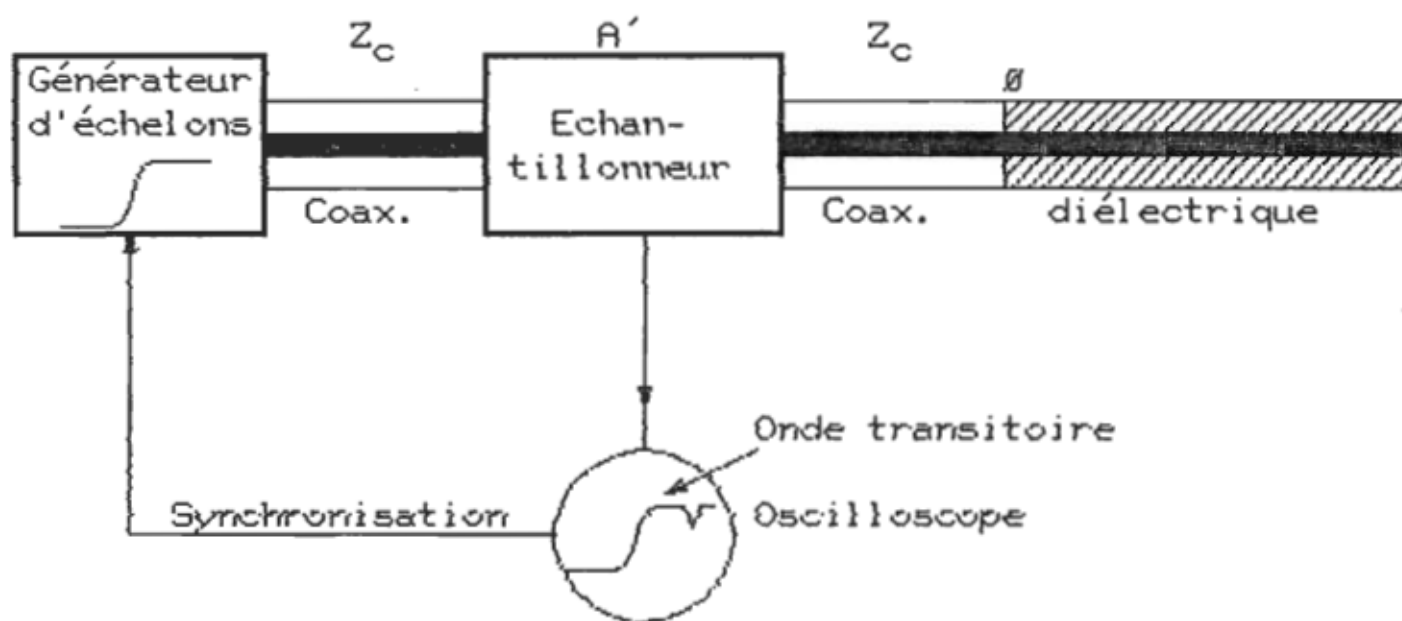


Figure 2.14: Configuration de la simple réflexion.
La longueur de l'échantillon est
supposée infinie.

même origine des temps. La façon la plus simple de le faire, mais pas nécessairement la plus précise, est schématisée sur la figure 2.15.

Notre objectif est de déterminer une fonction de réponse temporelle $H(t)$ qui caractérise la relaxation diélectrique sous l'action de $V_0(t)$. En vertu du principe de superposition, nous avons dans le domaine du temps l'équation intégrale suivante:

$$R(t) = \int_0^t H(t-u).V_0(u) du = H(t)*V_0(t) \quad (2.9)$$

Les techniques de déconvolution n'ayant rien d'élémentaire, il n'est pas facile de remonter à $H(t)$ par la méthode temporelle sans, comme nous le verrons plus loin, faire des hypothèses qui ne tiennent pas compte de la nature exacte de la relation (2.9). Bien que la méthode temporelle ait l'avantage de donner une solution directe pour $H(t)$, il n'en demeure pas moins qu'elle est limitée par la nature approximative de cette solution.

C'est à ce niveau que l'avantage de la méthode fréquentielle devient évident, puisqu'une transformation de Laplace de l'équation (2.9) déconvolue l'intégrale et conduit au résultat simple suivant:

$$r(j\omega) = h(j\omega).v_0(j\omega) \quad (2.10)$$

La fonction $h(j\omega)$ qui maintenant caractérise l'échantillon dans le domaine fréquentiel, s'obtient alors facilement:

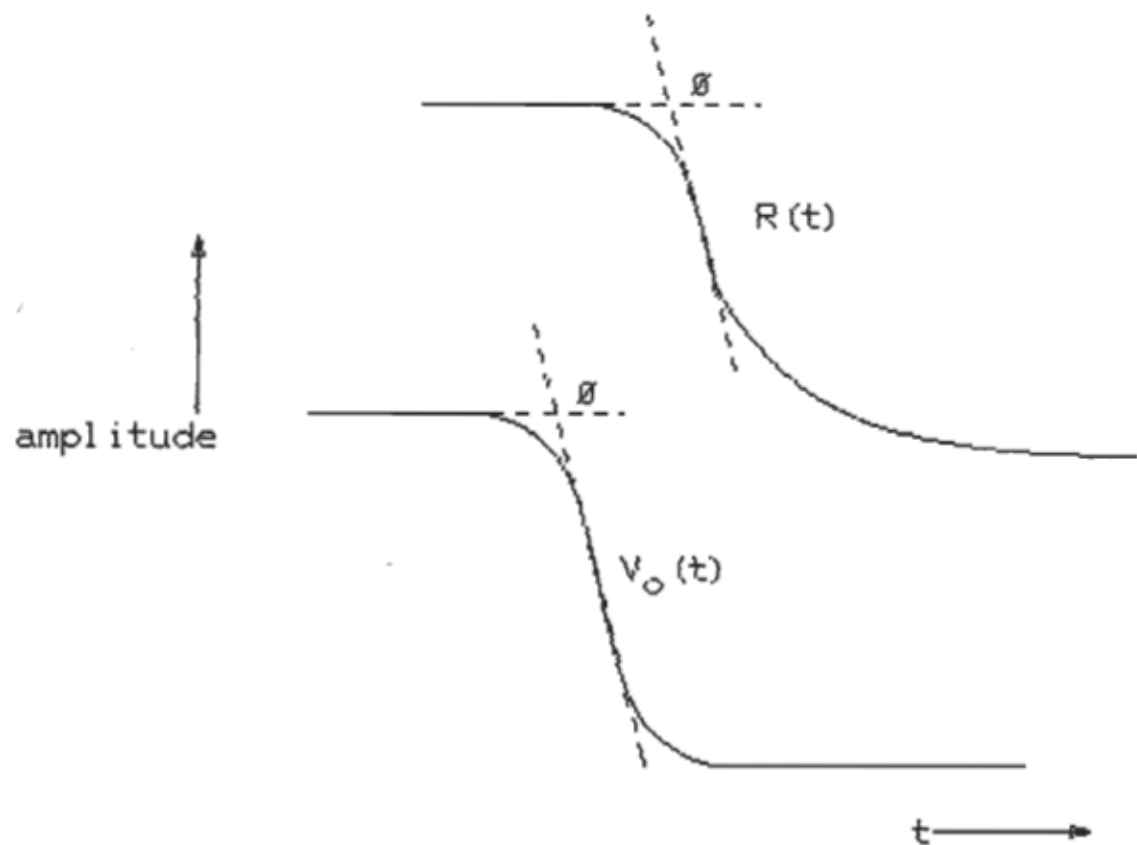


Figure 2.15: Détermination graphique simple de l'origine des temps.

$$h(j\omega) = r(j\omega)/v_o(j\omega)$$

$$= \int_0^{\infty} R(t) \exp(-j\omega t) dt / \int_0^{\infty} V_o(t) \exp(-j\omega t) dt \quad (2.11)$$

Dans le cas particulier de la simple réflexion, la fonction $h(j\omega)$ n'est autre que le coefficient de réflexion complexe $\rho(j\omega)$. Or d'après la théorie des lignes de transmission, $\rho(j\omega)$ est lié à la permittivité diélectrique complexe $\epsilon(j\omega)$ par:

$$\begin{aligned} \rho(j\omega) &= (Z - Z_c) / (Z + Z_c) \\ &= [1 - \sqrt{\epsilon(j\omega)}] / [1 + \sqrt{\epsilon(j\omega)}] \end{aligned} \quad (2.12)$$

où l'impédance Z de la section de ligne remplie avec un diélectrique est reliée à l'impédance caractéristique Z_c de la ligne à air coaxiale par:

$$Z = Z_c \sqrt{\epsilon(j\omega)} \quad (2.13)$$

En utilisant les équations (2.11) et (2.12), nous obtenons la relation suivante:

$$\begin{aligned} \epsilon(j\omega) &= ([v_o(j\omega) - r(j\omega)] / [v_o(j\omega) + r(j\omega)])^2 \\ &= \epsilon'(j\omega) - j \epsilon''(j\omega) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Cette solution est analytique et permet une détermination immédiate de la permittivité complexe. Connaissant $\epsilon(j\omega)$ on peut déterminer $\Phi(t)$ en faisant la transformée de Fourier inverse.

Les signaux enregistrés $V_0(t)$ et $R(t)$ n'ayant pas une forme analytique connue, la transformation de Laplace ne se fait pas par intégration continue mais par des méthodes d'intégration numérique basées sur l'approximation suivante:

$$f(j\omega) = \int_0^{\infty} dt \exp(-j\omega t) F(t) \simeq \sum_{n=1}^N \exp(-j\omega n\Delta) F(n\Delta) \quad (2.15)$$

où N indique le nombre de points discrets espacés par l'intervalle régulier Δ .

L'attrait majeur de la méthode d'analyse dans le domaine fréquentiel réside dans le fait que la relation entre la fonction de réponse diélectrique de l'échantillon et les signaux observés soit de nature exacte plutôt qu'approximative. Cependant, avant d'aller plus loin il faut noter qu'une telle relation n'admet de solution analytique que dans le seul cas de la réflexion simple. Nous verrons que compte tenu des réflexions multiples internes dans le milieu diélectrique, cette relation est généralement transcendante et n'admet pas de solutions analytiques.

Bien que simple en théorie, la méthode de la réflexion simple est sévèrement limitée en pratique:

- Tout d'abord pour la basse fréquence, elle peut nécessiter des échantillons de longueur excessive ($l > 30$ cm) pour l'étude des corps dotés de temps de relaxation diélectrique importants. Il est en effet nécessaire que la décroissance de $R(t)$ s'achève avant que

n'apparaissent les réflexions dûes à l'autre extrémité de l'échantillon. Si cette condition n'est pas respectée ou si le diélectrique étudié admet une certaine conductance ohmique inconnue, il en résultera notamment une valeur erronée du temps de relaxation et de la permittivité complexe à basse fréquence, donc de la constante diélectrique statique ϵ_0 .

- Il faut considérer ensuite les erreurs associées à la troncature du signal $R(t)$ qui dans ce cas est connu seulement jusqu'à un temps fini et non pas jusqu'à la limite supérieure ($t = \infty$) appropriée à la transformation de Fourier.

Pour éviter toutes ces limitations nous sommes amenés à utiliser d'autres configurations expérimentales que nous discuterons dans le paragraphe suivant.

2.2 RELATIONS DE BASE

Dans ce paragraphe nous discuterons des principaux protocoles expérimentaux afin de montrer leurs possibilités et leurs limitations.

2.2.1 REFLEXIONS MULTIPLES D'UN ECHANTILLON DANS UNE LIGNE ADAPTEE

La solution conventionnelle par les méthodes classiques donne une expression pour le coefficient de réflexions multiples $S_{11}(j\omega)$ qui est défini comme étant le rapport entre les transformées $v_o(j\omega)$ et $r(j\omega)$ qui représentent respectivement dans l'espace transformé l'échelon incident $V_o(t)$ et la réflexion $R(t)$:

$$S_{11}(j\omega) = r(j\omega)/v_o(j\omega)$$

$$= \rho^* [1 - \exp(-2j\omega l \epsilon^{*1/2}/c)] / [1 - \rho^{*2} \exp(-2j\omega l \epsilon^{*1/2}/c)] \quad (2.16)$$

où $\rho^* = (1 - \epsilon^{*1/2}) / (1 + \epsilon^{*1/2})$ est le coefficient de réflexion complexe, l la longueur de l'échantillon et c la vitesse de la lumière. Les termes exponentiels de cette expression résultent de la succession des réflexions aux deux interfaces de l'échantillon dans la configuration illustrée sur la figure 2.16. Ceci est facilement mis en évidence par le développement en série du dénominateur. Dans le cas d'un diélectrique sans pertes ($\epsilon'' = 0$, $\epsilon^* = \epsilon'$), la quantité $(2l\epsilon^{*1/2}/c)$ est le temps aller retour dans l'échantillon à une vitesse $c/\epsilon^{*1/2}$.

Dans ce cas, l'exponentielle est simplement la transformée d'une impulsion retardée par cet intervalle de temps. Ce formalisme est utile pour reconnaître l'effet cumulatif des réflexions et voir les problèmes inhérents à la résolution de l'équation (2.16) pour obtenir la permittivité; $S_{11}(j\omega)$ étant également une quantité complexe fonction de ω . Cette équation n'admet pas de solution analytique, pour la résoudre il faut recourir à des méthodes numériques ou graphiques.

En partant de considérations différentes, Cole [13] formule le problème autrement et donne l'expression suivante pour $\epsilon(j\omega)$ en termes de $r(j\omega)$ et $v_0(j\omega)$:

$$\epsilon^*-1 = 2c/j\omega l [r/(v_0-r)] (x \coth x + j\omega l/c) \quad (2.17)$$

avec $x = j\omega l \epsilon^{*1/2}/c$. Puisque ϵ^* apparaît dans l'argument x , cette équation est transcendante comme son homologue (2.16). Cependant, l'équation (2.17) possède une solution approximative très simple et montre d'une

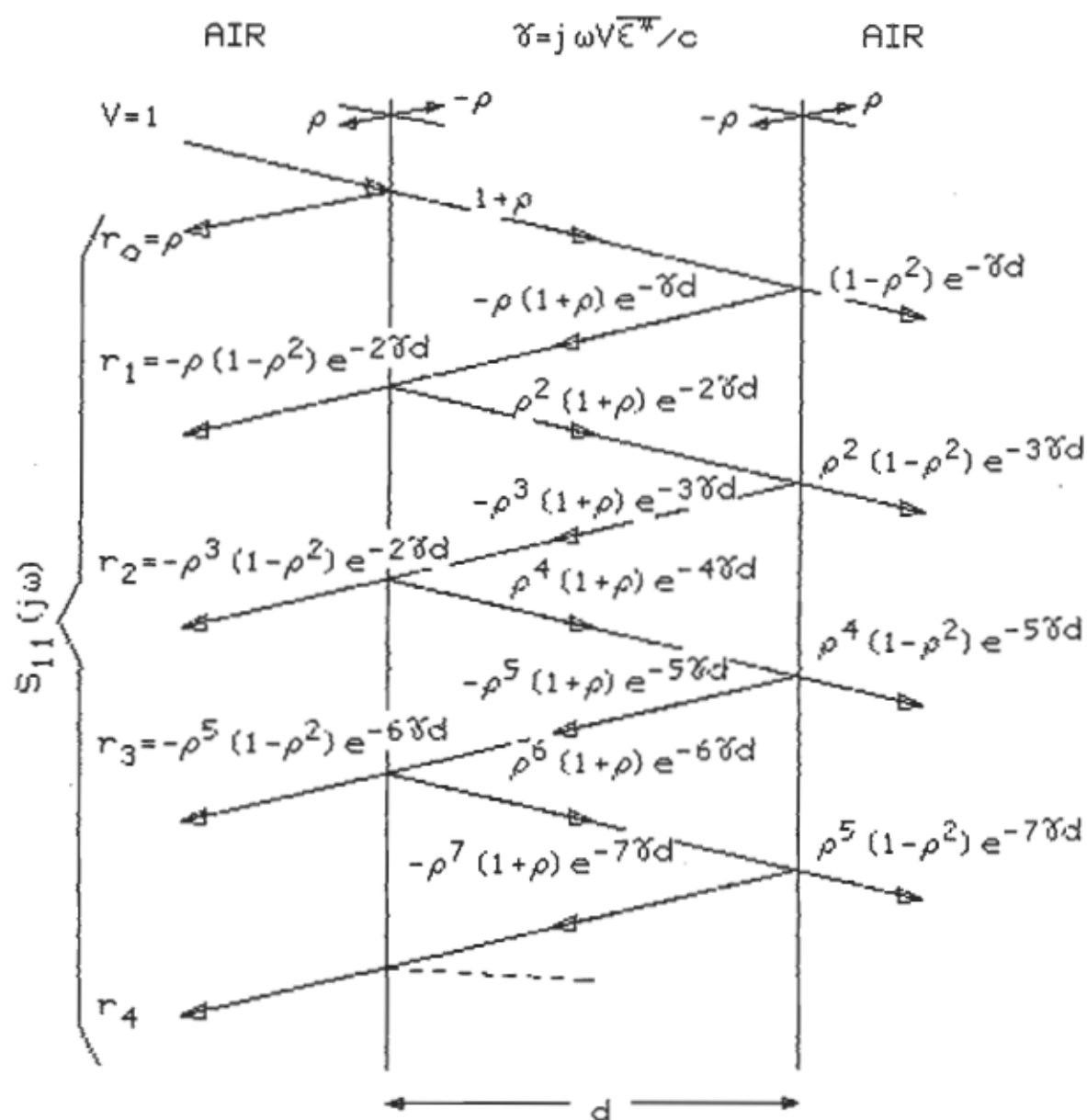


Figure 2.16: Coefficient de réflexions multiples $S_{11}(j\omega)$.

façon explicite la relation entre ϵ^* que nous voulons déterminer et les signaux observés expérimentalement.

Du fait de ses avantages, cette configuration est l'une des deux que nous avons retenues pour effectuer nos mesures expérimentales.

Les méthodes d'analyses (temporelle et fréquentielle) relatives à cette configuration seront discutées en détail. Nous ne retenons ici que les deux points suivants:

- D'après un théorème de limite de Laplace, si l'impulsion incidente approche un plateau d'amplitude constante V_0 quand t tend vers l'infini, la valeur statique $\epsilon(0)$ est donnée par la transformée $r(0)$ (c'est-à-dire par la surface sous la courbe $R(t)$) et par conséquent cette méthode n'a pas de limite basse fréquence ($t \rightarrow \infty$).

- La formule (2.17) montre clairement la limite de fréquence supérieure. En effet, la fonction $x \coth x$ passe par un premier zéro à $x (= \omega l |\epsilon|^{1/2} / c) = \pi/2$ et change rapidement autour de ce point. Ceci rend les valeurs calculées de $\epsilon(j\omega)$ extrêmement sensibles aux petites erreurs commises en évaluant $r(j\omega)$ et $v_0(j\omega)$ dans cette région.

2.2.2 REFLEXION TOTALE D'UN ECHANTILLON PLACE A L'EXTREMITÉ D'UNE LIGNE OUVERTE

Dans cette configuration, un échantillon de longueur l termine la ligne coaxiale. Comme le montre la figure 2.12, la réponse observée monte jusqu'à la valeur $2V_0$. Cette valeur asymptotique est due à la

réflexion sur une impédance infinie. Le signal de différence $P(t)$ est une mesure du courant requis pour charger l'échantillon à $2V_0$. Négligeant les effets capacitifs à l'extrémité de l'échantillon, la transformée $p(j\omega)$ de $P(t)$ est reliée à la transformée $v_0(j\omega)$ de l'impulsion incidente par:

$$p(j\omega)/v_0(j\omega) = (1 + \rho^*) [1 - \exp(-2j\omega l \epsilon^{*1/2}/c)] / [1 - \rho^* \exp(-2j\omega l \epsilon^{*1/2}/c)] \quad (2.18)$$

Dans cette solution explicite en $p(j\omega)$ obtenue par la méthode habituelle, la relation de ϵ^* avec le rapport observé n'apparaît pas facilement. Mais l'analyse d'admittance des circuits donne le simple résultat suivant:

$$\epsilon^* = (c/j\omega l) [p/(2v_0 - p)] \coth x \quad (2.19)$$

Cette relation est semblable à celle obtenue pour la configuration de la ligne adaptée (équation (2.17)) et possède donc les mêmes propriétés à quelques différences près.

Pour une même épaisseur d'échantillon, la réponse $P(t)$ est plus grande que $R(t)$ surtout à la fin du signal où le rapport est approximativement de quatre à un. Ceci représente un avantage dans la mesure d'un diélectrique de faible permittivité.

Cependant, il est quasi impossible de réaliser un circuit ouvert idéal à cause des erreurs dues aux modes d'ondes guidées et la capacitance parasite qui peut être évaluée facilement.

Nous avons utilisé cette configuration pour mesurer la relaxation Maxwell-Wagner des émulsions de type huile-eau.

2.2.3 REFLEXION TOTALE D'UN ECHANTILLON COURT-CIRCUITE

Dans cette configuration, un disque métallique est placé au bout terminal de l'échantillon. La transformée $o(j\omega)$ de la courbe de différence $O(t)$ (figure 2.12) est liée à la transformée $vo(j\omega)$ de l'impulsion incidente par:

$$\begin{aligned} o(j\omega)/vo(j\omega) = (1 - \rho^*) [1 - \exp(-2j\omega l \epsilon^{*1/2} c)] / \\ [1 + \rho^* \exp(-2j\omega l \epsilon^{*1/2} c)] \end{aligned} \quad (2.20)$$

Comme pour le cas précédent, l'utilisation de la théorie d'admittance des circuits donne pour cette configuration le résultat suivant:

$$1 = (c/j\omega l) [o/(2vo - o)] x \coth x \quad (2.21)$$

A première vue, ce résultat est beaucoup plus simple que ceux obtenus auparavant car ϵ^* apparaît seulement dans l'argument de la fonction $x \coth x$. Mais ce n'est qu'une simplicité artificielle car à basse fréquence $x \coth x \approx 1$ et l'équation (2.21) devient indépendante de ϵ^* , ce qui limite sévèrement l'utilité de la méthode. Cette limitation provient des conditions contradictoires imposées sur $x = j\omega l \epsilon^{*1/2} c$; il faut que x soit suffisamment grand (pour que $x \coth x$ diffère appréciablement de l'unité) mais tout en demeurant loin de $\pi/2$ où $x \coth x$ passe par un zéro.

2.2.4 METHODES DE TRANSMISSION

L'expression conventionnelle pour le rapport de la transformée $t(j\omega)$, de la réponse transmise $T(t)$, à la transformée $v_o(j\omega)$ de l'impulsion en l'absence de l'échantillon est la suivante:

$$\frac{t(j\omega)}{v_o(j\omega)} = \frac{(1 - \rho^{*2}) \exp[-j\omega(\epsilon^{*1/2} - 1)/c]}{[1 - \rho^{*2} \exp(-2j\omega\epsilon^{*1/2}/c)]} \quad (2.22)$$

En opposition aux méthodes de réflexion, le temps d'arrivée du signal transmis au niveau de la tête d'échantillonnage (figure 2.13) dépend des propriétés inconnues de l'échantillon diélectrique étudié. D'où la difficulté de repérer $T(t)$ et $V_o(t)$ par rapport à une même origine de temps. C'est probablement pour cette raison que les méthodes de transmission furent moins utilisées dans le passé.

Néanmoins, avec l'utilisation nécessaire d'un signal de référence externe [14], la méthode de transmission possède apparemment deux avantages distincts sur les méthodes de réflexion:

- Elle est moins sensible aux erreurs d'origine de temps.
- L'expression du rapport $t(j\omega)/v_o(j\omega)$ (d'où on tire ϵ^*) varie d'une façon considérablement plus lisse dans la région où $x \coth x$ est proche de zéro ou de l'infini.

2.3 THEORIE DETAILLEE DES METHODES EXPERIMENTALES

Nous venons de voir l'essentiel des méthodes d'analyses disponibles pour la détermination des propriétés diélectriques par la technique SDT. Dans ce paragraphe, nous présentons en détail les méthodes que nous avons retenues pour effectuer nos mesures expérimentales.

2.3.1 METHODE D'EVALUATION DIRECTE DE LA FONCTION DE REPONSE DIELECTRIQUE D'UN ECHANTILLON MINCE INSERE DANS UNE LIGNE ADAPTEE

Notre objectif est de déterminer la dépendance en fonction du temps de la polarisation diélectrique supposée linéaire dans le sens du principe de superposition (voir paragraphe 1.1.2). La charge $Q(t,z)$ est liée à la tension $V(t,z)$ en un point z du diélectrique (figure 2.17) par l'expression suivante:

$$Q(t,z) = C_c [\epsilon_{\infty} V(t,z) + \int_0^t du \dot{\Phi}(t-u) V(u,z), \quad 0 < z < 1 \quad (2.23)$$

où $\Phi(t)$ représente la fonction de réponse diélectrique, ϵ_{∞} est la permittivité limite à haute fréquence, et C_c est la capacitance géométrique par unité de longueur de la ligne.

Pour la ligne vide précédant le diélectrique, $V(t)$ est liée d'une part à $Q(t)$ par [15]:

$$Q(t) = C_c V(t), \quad z < 0 \quad (2.24)$$

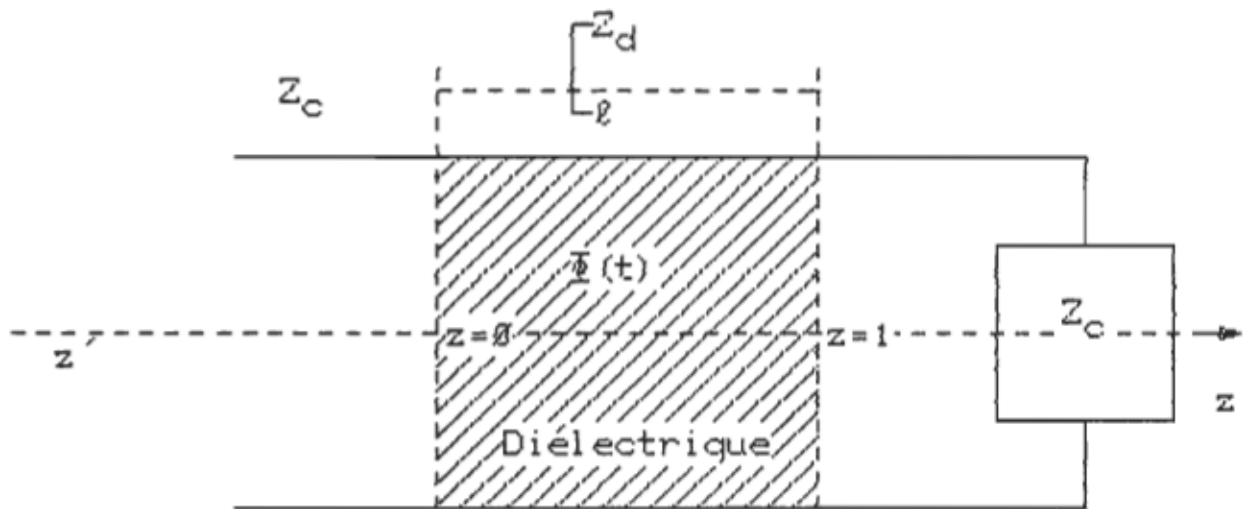


Figure 2.17: Le tronçon de ligne de longueur ℓ terminé par Z_C .

et d'autre part au courant $I(t)$ par:

$$\partial I / \partial z = - C_c \partial V / \partial t, \quad z < 0 \quad (2.25)$$

Pour des échantillons non-magnétiques dont la perméabilité relative est $\mu = 1$, $V(t, z)$ et $I(t, z)$ sont liés en tout point de la ligne par:

$$\partial V / \partial z = - L_c \partial I / \partial t, \quad (2.26)$$

où L_c est l'inductance géométrique par unité de longueur de la ligne. En différentiant les équations (2.25) et (2.26) par rapport à z , nous obtenons pour $z < 0$:

$$\partial^2 V / \partial z^2 = (1/c)^2 \partial^2 V / \partial t^2 \quad (2.27)$$

$$\partial^2 I / \partial z^2 = (1/c)^2 \partial^2 I / \partial t^2 \quad (2.28)$$

où $c = (1/L_c C_c)^{1/2} = 3.10^8$ m/sec, est la vitesse de propagation dans la ligne vide. La solution du système d'équations différentielles (2.27) et (2.28), pour la tension et le courant à $z < 0$, est donnée par:

$$V(t, z) = A(t) \exp(-z \gamma_c) + B(t) \exp(z \gamma_c)$$

$$I(t, z) = G_c [A(t) \exp(-z \gamma_c) + B(t) \exp(z \gamma_c)] \quad (2.29)$$

où $A(t)$ et $B(t)$ sont respectivement les amplitudes de l'impulsion incidente et de la réflexion de l'échantillon. D'autre part, $\gamma_c = j\omega/c$ et $G_c = (C_c/L_c)^{1/2}$ sont respectivement le facteur de propagation et la conductance caractéristique de la ligne vide.

Si nous représentons l'impulsion de tension incidente à l'interface air-diélectrique par $V_0(t)$ et la tension réfléchie par $-R(t)$, alors la tension et le courant déduits des équations (2.29) pour $t > 0$, et $z = 0$ sont donnés par:

$$V(t, 0) = V_0(t) - R(t)$$

$$I(t, 0) = G_0[V_0(t) + R(t)] \quad (2.30)$$

Dans le diélectrique, $0 < z < 1$, la deuxième équation de propagation (2.25) est remplacée par:

$$\partial I / \partial z = - \partial Q / \partial t, \quad 0 < z < 1 \quad (2.31)$$

afin de tenir compte de l'effet du diélectrique sur la propagation de l'onde dans l'échantillon, la charge électrique Q étant donnée par l'équation (2.23). Puisque la ligne est terminée par son impédance caractéristique, la condition de frontière à $z = 1$ devient:

$$I(t, 1) = G_0 V(t, 1) \quad (2.32)$$

Pour une longueur l finie de l'échantillon diélectrique, on peut rapprocher la tension $V(t, 1)$ et le courant $I(t, 1)$ à $z = 1$, en termes de $V(t, 0)$ et $I(t, 0)$ à $z = 0$ au moyen de développements en série de Taylor en puissances de l . En retenant les quatre premiers termes de la série nous obtenons:

$$V(t,d) = V(t,0) + 1(\partial V/\partial z)_0 + 1^2(\partial^2 V/\partial z^2)_0/2! + 1^3(\partial^3 V/\partial z^3)_0/3!$$

$$I(t,d) = I(t,0) + 1(\partial I/\partial z)_0 + 1^2(\partial^2 I/\partial z^2)_0/2! + 1^3(\partial^3 I/\partial z^3)_0/3!$$

(2.33)

où l'indice 0 indique la dérivée partielle par rapport à z pour $z = 0$. En insérant dans (2.33) les valeurs de $V(t,0)$ et $I(t,0)$ tirées des équations (2.30) en tenant compte des valeurs des dérivées tirées des équations (2.25), (2.26) et (2.31) et en appliquant la condition de frontière à $z = 1$ donnée par l'équation (2.32), nous obtenons, après réarrangement, le résultat suivant (pour un calcul détaillé se référer à l'appendice A, équation A.18):

$$(1/2c)d/dt \int_0^t du[(\epsilon_\infty - 1)\dot{\Phi}(u) + \ddot{\Phi}(u)][V_0(t-u) - R(t-u)] = \\ R(t) + (1/c)\dot{R}(t) + 1/2(1/c)^2\ddot{R}(t) + 1/3!(1/c)^3\ddot{\ddot{R}}(t) \quad (2.34)$$

Il faut noter ici que les termes d'ordre 1^2 et 1^3 impliquant V_0 s'annulent. Bien que les termes $V_0(t)$ et $R(t)$ de l'équation (2.34) soient évalués à $z = 0$, on peut en pratique les remplacer par les signaux correspondant vus par l'échantillonneur placé à $z < 0$, à condition de tenir compte des nouveaux temps de propagation. La ligne coaxiale à air entre l'échantillonneur et le diélectrique est supposée sans effet sur les signaux observés.

L'équation générale (2.34), reliant la fonction de réponse diélectrique $\Phi(t)$ à la réponse observée $R(t)$, est applicable pour n'importe quelle impulsion de tension incidente $V_0(t)$. Cependant, dans ce travail nous nous arrêterons tout particulièrement à une impulsion

quasi-échelon de la forme montrée dans la figure 2.18. Cette impulsion est décrite de façon approximative par une rampe finie $V_0(t)$ avec une montée linéaire jusqu'à un plateau d'amplitude constante V_0 en un temps " T_m " appelé temps de montée de l'impulsion. La forme analytique de $V_0(t)$ est donnée par l'expression suivante:

$$\begin{aligned} V_0(t) &= 0, & t < 0 \\ &= V_0 \cdot t / T_m, & 0 < t < T_m \\ &= V_0, & t > T_m \end{aligned} \quad (2.35)$$

Compte tenu de la nature de cette impulsion, la réponse diélectrique $R(t)$ à $V_0(t)$ est en général une fonction exponentielle ou linéaire de t ; il en découle qu'en pratique les termes d'ordre $(1/c)^2$ et $(1/c)^3$ impliquant respectivement la 2ième et la 3ième dérivée de $R(t)$ sont négligeables ou nulles. Le développement en série de Taylor de $V(t,1)$ et $I(t,1)$ peut alors se limiter au terme d'ordre 1 et en conséquence l'équation (2.34) se réduit à:

$$\begin{aligned} (1/2c) d/dt \int_0^t du [(\epsilon_\infty - 1) \delta(u) + \dot{\Phi}(u)] [V_0(t-u) - R(t-u)] \\ = R(t) + (1/c) \dot{R}(t) \end{aligned} \quad (2.36)$$

pour l'impulsion de tension quasi-échelon $V_0(t)$.

Bien que notre intérêt principal réside dans la relation qui lie $\Phi(t)$ avec la réponse $R(t)$ pour des temps $t > T_m$, il n'en reste pas moins que des analyses pour $t < T_m$ sont nécessaires pour tenir compte de l'effet d'un temps de montée fini sur cette relation. Ainsi, après avoir mis $V_0(t-u)$ sous la forme $V_0 \cdot (t-u) / T_m$ dans l'équation (2.36),

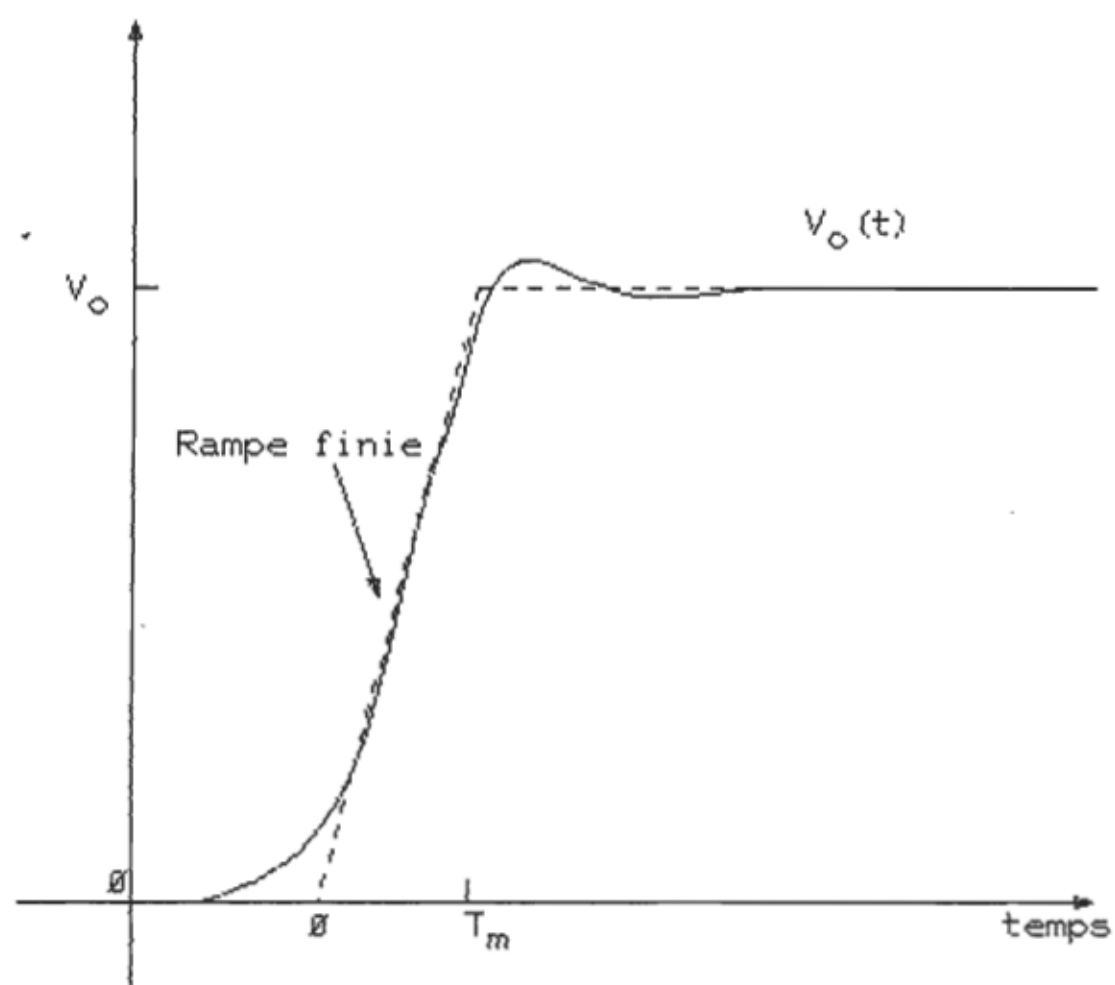


Figure 2.18: Forme d'onde de l'impulsion incidente $V_o(t)$.

une simple intégration et un réarrangement des termes nous donnent pour $t < T_m$, [équation (A.25)]:

$$(\epsilon_\infty - 1) + \Phi(t) = (2cT_m/1)R(t)/V_0 + 2T_m \dot{R}(t)/V_0 + T_m d/dt$$

$$\times \int_0^t du [(\epsilon_\infty - 1)\delta(u) + \dot{\Phi}(u)]R(t-u)/V_0,$$

$$t < T_m \quad (2.37)$$

Dans cette équation, la relation entre $\Phi(t)$ et $R(t)$ n'est pas directe; et présente des difficultés de résolution dues à l'intégrale de superposition de $\dot{\Phi}(t)$ et $R(t)$ dans le membre de droite de l'équation. Cependant, on peut évaluer cette intégrale en utilisant une méthode itérative qui consiste à faire plusieurs itérations à partir d'une relation de départ qui est elle même une approximation d'ordre inférieur. Ainsi, dans une approximation au premier ordre [4], valide seulement pour un échantillon d'épaisseur infinitésimale, la relation (2.37) se réduit à:

$$(\epsilon_\infty - 1) + \Phi(t) \approx (2cT_m/1) R(t)/V_0, \quad t < T_m \quad (2.38)$$

qui peut encore s'écrire sous la forme:

$$\int_0^t du [(\epsilon_\infty - 1)\delta(u) + \dot{\Phi}(u)] \approx \int_0^t du (2cT_m/1) \dot{R}(u)/V_0,$$

$$t < T_m \quad (2.39)$$

En remplaçant dans l'équation (2.37), $[(\epsilon_\infty - 1)\delta(u) + \dot{\Phi}(u)]$ par son équivalent dans l'intégrale de droite de l'équation (2.39), nous

obtenons [voir (A.28)]:

$$\begin{aligned}
 (\epsilon_{\infty}-1) + \Phi(t) &= (2cT_m/1) R(t)/V_0 + 2T_m \dot{R}(t)/V_0 + (2cT_m^2/1) \\
 &\times \int_0^t du R(u)/V_0 \dot{R}(t-u)/V_0, \quad t < T_m \quad (2.40)
 \end{aligned}$$

Une meilleure évaluation de l'intégrale de superposition de l'équation (2.37), est obtenue en effectuant une deuxième itération et en se servant alors du résultat au 2ième ordre [5] fourni par l'équation (2.40). Ceci nous mène, après intégration partielle et réarrangement des termes, à la relation finale suivante (A.33) pour $t < T_m$:

$$\begin{aligned}
 (\epsilon_{\infty}-1) + \Phi(t) &= (2cT_m/1) R(t)/V_0 + 2T_m \dot{R}(t)/V_0 + (2cT_m^2/1) \\
 &\times [1 + R(T_m)/V_0] \int_0^t du R(u)/V_0 \dot{R}(t-u)/V_0, \\
 &t < T_m \quad (2.41)
 \end{aligned}$$

où $R(T_m)$ représente la valeur de $R(t)$ à $t = T_m$.

Pour $t > T_m$, la solution de l'équation (2.36) pour $V_0(t) = V_0$, est donnée après intégration par [voir (A.36)]:

$$\begin{aligned}
 (\epsilon_{\infty}-1) + (1/T_m) \int_{t-T_m}^{T_m} du \Phi(u) &= (2c/1) \int_0^t du R(u)/V_0 + \\
 &\int_0^t du [(\epsilon_{\infty}-1)\delta(u) + \dot{\Phi}(u)] R(t-u)/V_0, \\
 &t > T_m \quad (2.42)
 \end{aligned}$$

L'intégrale située du côté gauche de cette équation n'est que la moyenne de $\Phi(t)$ sur l'intervalle $[t-T_m, t]$ que l'on peut exprimer en première approximation par $\Phi(t-1/2T_m)$. Quant à l'intégrale de superposition du membre de droite, elle est traitée de la même façon que pour $t < T_m$, c'est-à-dire à partir du résultat de premier ordre pour $t > T_m$. Sous une forme intégrée, ce résultat est le suivant:

$$(\epsilon_{\infty}-1) + \Phi(t-1/2T_m) \cong (2c/1) \int_0^t du R(u)/V_0, \quad t > T_m \quad (2.43)$$

Cette relation donne une bonne approximation de $\Phi(t)$ dans le cas des échantillons ayant une très faible épaisseur, exemple $R(t) \ll V_0$. Après une première itération, la solution de 2ième ordre est donnée par [voir (A.39)]:

$$\begin{aligned} (\epsilon_{\infty}-1) + \Phi(t-1/2T_m) = & (2c/1) \int_0^t du R(u)/V_0 + R(t)/V_0 + \\ & (2c/1) \int_0^t du R(u)/V_0 R(t-u)/V_0 + (2c/1) \\ & \times \int_0^{T_m} du [T_m \dot{R}(u)/V_0 - R(u)/V_0] R(t-u)/V_0, \\ & t > T_m \quad (2.44) \end{aligned}$$

Dans l'appendice A, nous considérons l'évaluation de la dernière intégrale de l'équation (2.44) et nous montrons qu'elle peut être exprimée de façon approximative par $(cT_m/1) R(T_m)/V_0 R(t)/V_0$, ce qui nous mène à la forme finale de l'équation du second ordre (A.40):

$$\begin{aligned}
(\epsilon_{\infty} - 1) + \tilde{\Phi}(t - 1/2T_m) &= (2c/1) \int_0^t du R(u)/V_0 + \\
&+ (2c/1) \int_0^t du R(u)/V_0 R(t-u)/V_0 + \\
&+ [2 + (cT_m/1) R(T_m)/V_0] R(t)/V_0,
\end{aligned}$$

$$t > T_m \quad (2.45)$$

Après une deuxième itération, on obtient l'équation au 3ième ordre de $(\epsilon_{\infty} - 1) + \tilde{\Phi}(t - 1/2T_m)$ pour $t > T_m$ [voir (A.49)]:

$$\begin{aligned}
(\epsilon_{\infty} - 1) + \tilde{\Phi}(t - 1/2T_m) &= (2c/1) \int_0^t du R(u)/V_0 + (2c/1) \int_0^t du R(u)/V_0 R(t-u)/V_0 \\
&+ (2c/1) \int_0^t du R(t-u)/V_0 \int_0^u dv R(v)/V_0 \dot{R}(u-v)/V_0 + \\
&+ [2 + (cT_m/1) R(T_m)/V_0] \int_0^t du \dot{R}(u)/V_0 R(t-u)/V_0 + \\
&+ (2 - [2 - (cT_m/1)] R(T_m)/V_0 + 2/3 (cT_m/1) R^2(T_m)/V_0^2) \\
&\times R(t)/V_0, \quad t > T_m \quad (2.46)
\end{aligned}$$

Les équations au 3ième ordre, (2.41) pour $t < T_m$ et (2.46) pour $t > T_m$, sont celles que nous avons utilisées pour la détermination directe de la fonction de réponse diélectrique $\tilde{\Phi}(t)$ à partir de la mesure de la réponse $R(t)$.

2.3.2 COMPORTEMENT A COURT TERME

Les solutions obtenues par la méthode temporelle deviennent inexactes à très court terme, car elle néglige complètement le temps de propagation de l'onde à travers l'échantillon (voir paragraphe 2.3.6). Ce temps fini qui sépare les multiples réflexions internes mène à des relations plus compliquées entre l'onde réfléchie et la fonction de réponse diélectrique. Pour de tels temps, l'utilisation des méthodes fréquentielles devient nécessaire. Cependant, si la permittivité n'est pas trop grande ou si elle ne dépend pas de la fréquence dans la région considérée, on peut obtenir pour $R(t)$ des résultats analytiques approximatifs [5] qui, en plus de fournir des renseignements utiles sur le comportement instantané de $R(t)$, complètent les analyses pour des temps plus longs.

Dans le domaine fréquentiel, la permittivité complexe $\epsilon(j\omega)$ est reliée à la fonction de réponse diélectrique par:

$$\epsilon(j\omega) = \epsilon_{\infty} + j\omega \phi(j\omega) \quad (2.47)$$

et à la réponse observée par:

$$r(j\omega) = \rho^* [1 - \exp(-2j\omega l \epsilon^{*1/2}/c)] v_0(j\omega) / [1 - \rho^{*2} \exp(-2j\omega l \epsilon^{*1/2}/c)] \quad (2.48)$$

avec $\rho^* = (1 - \epsilon^{*1/2}) / (1 + \epsilon^{*1/2})$.

Où la fonction $j\omega \phi(j\omega)$ est assez petite pour justifier un développement de $\epsilon^{*1/2}$ en puissances de $j\omega \phi(j\omega)$. Ne retenant que les termes d'ordre premier, on obtient les approximations suivantes:

$$\epsilon^{*1/2} \simeq \epsilon_{\infty}^{1/2} + j\omega \phi(j\omega) / 2\epsilon_{\infty}^{1/2}$$

$$\rho^* \simeq \rho_{\infty} + j\omega \phi(j\omega) / [\epsilon_{\infty}^{1/2} (\epsilon_{\infty}^{1/2} + 1)^2] \quad (2.49)$$

$$\exp(-2j\omega l \epsilon^{*1/2}/c) \simeq \exp(-2j\omega l \epsilon_{\infty}^{1/2}/c) [1 + \omega^2 \phi(j\omega) l^2 / c \epsilon_{\infty}^{1/2}]$$

Comme la permittivité limite à hautes fréquences ϵ_{∞} est supposée constante, le facteur $\exp(-2j\omega l \epsilon_{\infty}^{1/2}/c)$ possède la propriété de translation dans le temps de la transformation inverse de Laplace:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{-1}\{f(j\omega)\exp(-j\omega T_{\infty})\} &= F(t - T_{\infty}), & t > T_{\infty} \\ &= 0, & t < T_{\infty} \end{aligned} \quad (2.50)$$

où $F(t)$ est la transformée inverse de $f(j\omega)$ et $T_{\infty} = (2l \epsilon_{\infty}^{1/2}/c)$.

Avec l'utilisation des approximations (2.49), le développement du dénominateur $[1 - \rho^{*2} \exp(-2j\omega l \epsilon^{*1/2}/c)]$ dans l'équation (2.48) pour $r(j\omega)$ résulte en une série de réflexions à des multiples de T_{∞} dans le domaine du temps. Mais si la valeur de ϵ_{∞} se situe entre 2 et 4, comme c'est le cas pour plusieurs diélectriques polaires, alors $\rho_{\infty}^2 = [(\epsilon_{\infty}^{1/2} - 1)/(\epsilon_{\infty}^{1/2} + 1)]$ est compris entre 0.03 et 0.09, et ces réflexions peuvent alors être négligées. Pour une rampe $V_0(t)$, de temps de montée T_m , telle que nous l'avons définie par l'équation (2.35), $v_0(j\omega)$ est donnée par:

$$v_0(j\omega) = \mathcal{L}\{V_0(t)\} = V_0/T_m [1 - \exp(-j\omega T_m)] / (j\omega)^2 \quad (2.51)$$

et l'équation (2.48) pour $r(j\omega)$ devient, en négligeant les termes de seconde ordre en ρ_∞ et $j\omega \phi(j\omega)$:

$$r(j\omega)/V_0 = [T_m/(j\omega)^2] \{ [\rho_\infty + j\omega \phi(j\omega)/\epsilon_\infty^{1/2} (\epsilon_\infty^{1/2} + 1)^2] [1 - \exp(-j\omega T_\infty)] + (1/c \epsilon_\infty^{1/2}) (j\omega)^2 \phi(j\omega) \exp(-j\omega T_\infty) [1 - \exp(-j\omega T_m)] \} \quad (2.52)$$

Le signal réfléchi $R(t)$ prédit par cette équation possède quatre régions distinctes avec des discontinuités aux temps T_m , T_∞ et $T_m + T_\infty$. La réponse à la polarisation instantanée caractérisée par ϵ_∞ est une onde de forme trapézoïdale, à laquelle s'ajoute la somme algébrique des intégrales de $\dot{\Phi}(t)$ décalées dans le temps: cette somme s'approche de $\dot{\Phi}(t)$ pour des temps longs. Le comportement de $R(t)$ pour une relaxation Debye ($\phi(j\omega) = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/j\omega(1 + j\omega T) \approx (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/(j\omega)^2 T$, pour $|j\omega T| \gg 1$), est montré sur la figure 2.19 pour le cas $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) = 9$, $\epsilon_\infty = 2.25$, $T = 10T_m$ et pour trois longueurs différentes de l'échantillon telles que $T_\infty = 1/2T_m$, T_m et $2T_m$. Pour simplifier la représentation, les valeurs calculées de $(2cT_m/l) R(t)/V_0$ sont tracées en fonction du temps exprimé en unités de T_m , le signal réfléchi $R_\infty(t)$ est représenté en ligne pointillée. La surface engendrée par $R_\infty(t)$ jusqu'au temps $(T_m + T_\infty)$ est (d'après l'équation (2.53)) donnée par:

$$(2c/l) \int_0^{T_m + T_\infty} du R_\infty(u)/V_0 = 2c\rho_\infty T_\infty/l = (\epsilon_\infty - 1)(1 - \rho_\infty^2) \quad (2.54)$$

qui pour $\rho_\infty^2 \ll 1$ approche de très près la valeur de $(\epsilon_\infty - 1)$ dans le cas de l'intégrale complète de la réponse jusqu'à $t = \infty$. La

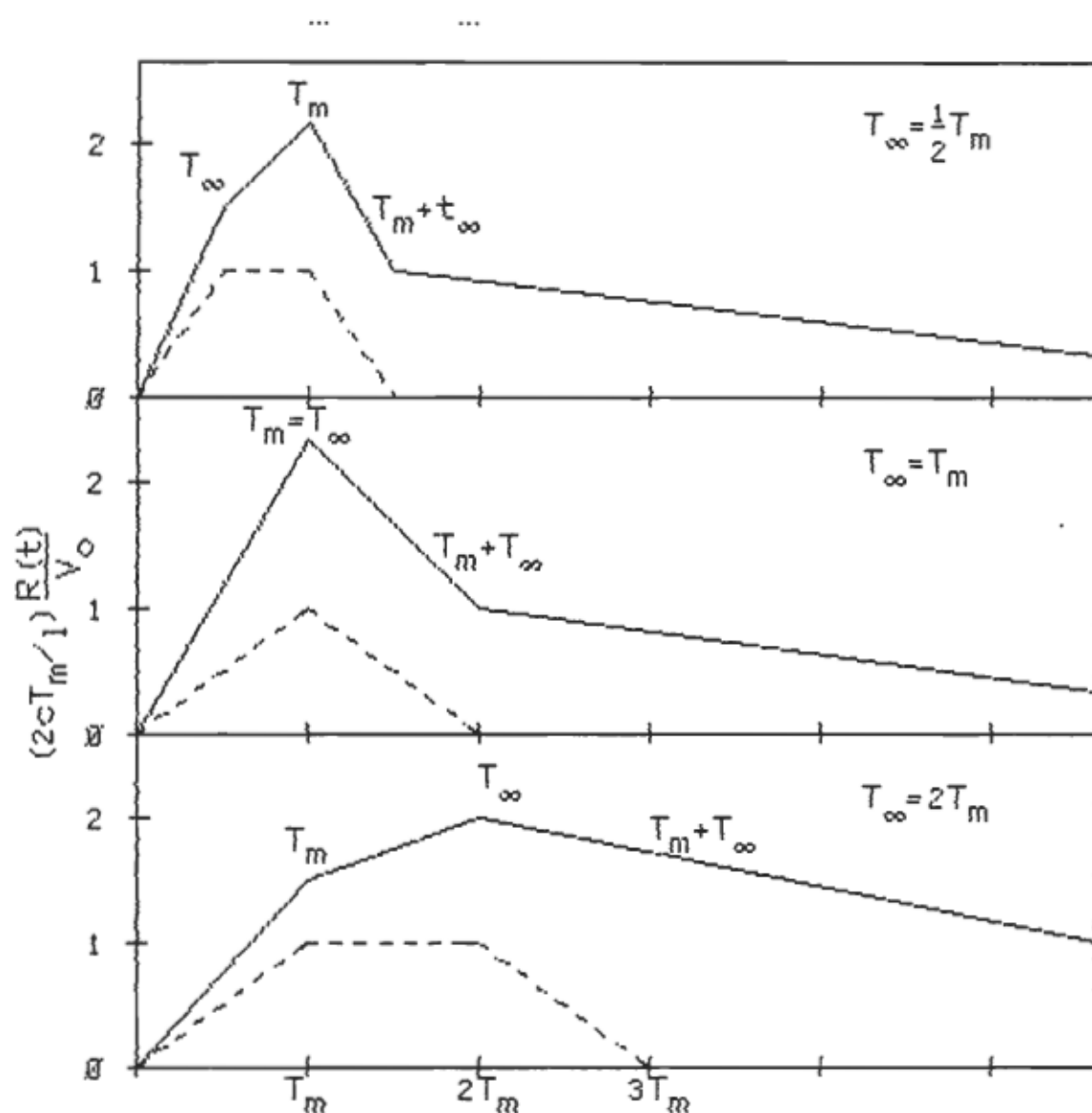


Figure 2.19: Signal $R(t)$ calculé pour un échantillon avec un temps de relaxation $\tau = 10T_m$ pour des longueurs correspondantes à $T_\infty = \frac{1}{2}T_m$, T_m et $2T_m$.

différence $(R(t) - R_{\infty}(t))$ peut être ainsi attribuée au comportement initial de $\Phi(t)$ et donner des informations utiles.

2.3.3 METHODES FREQUENTIELLES

Dans le domaine fréquentiel, la solution générale des équations de propagation électromagnétique dans les lignes sans pertes est donnée par :

$$\begin{aligned} i(j\omega, z) &= G_c [A(j\omega) \exp(-z \gamma_c) - B(j\omega) \exp(z \gamma_c)] \\ v(j\omega, z) &= A(j\omega) \exp(-z \gamma_c) + B(j\omega) \exp(z \gamma_c) \end{aligned} \quad (2.55)$$

où $A(j\omega)$ et $B(j\omega)$ sont les amplitudes complexes des ondes de tension se propageant respectivement dans la direction $(+z)$ et $(-z)$. Les valeurs $\gamma_c = j\omega(C_c L_c)^{1/2} = j\omega/c$ et $G_c = 1/Z_c = (C_c/L_c)^{1/2}$ sont respectivement le facteur de propagation et la conductance caractéristique de la ligne vide supposée sans pertes. Si la ligne est remplie avec un diélectrique de permittivité complexe $\epsilon(j\omega)$, le facteur de propagation et l'impédance de la ligne deviennent respectivement $\gamma_d = \gamma_c \sqrt{\epsilon(j\omega)}$ et $Z_d = Z_c \sqrt{\epsilon(j\omega)}$.

Notre objectif consiste à déterminer la permittivité complexe d'un échantillon diélectrique de longueur l inséré dans la ligne terminée par l'impédance Z_t , figure 2.20. Nous pouvons exprimer les amplitudes A et B de la solution (2.55) en termes de la tension $v(l)$ et le courant $i(l)$ à l'extrémité l de l'échantillon [15]. En effet, pour $z = l$ nous avons le cas particulier suivant :

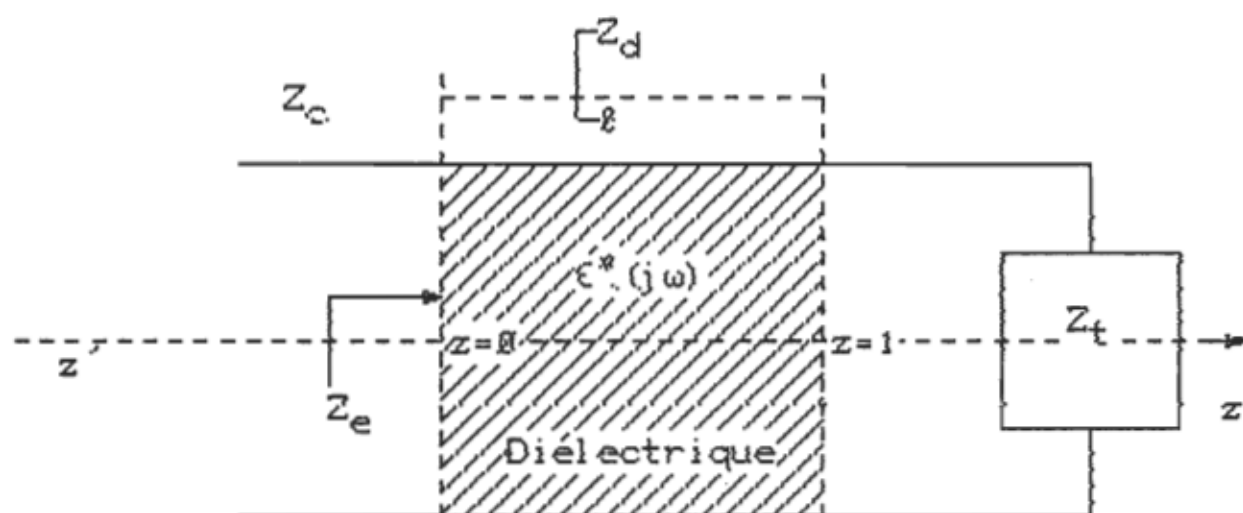


Figure 2.20: Le tronçon de ligne de longueur l terminé par Z_t .

$$\begin{aligned} v(1) &= A \exp(-\gamma_d) + B \exp(+\gamma_d) \\ Z_d i(1) &= A \exp(-\gamma_d) - B \exp(+\gamma_d), \quad z = 1 \end{aligned} \quad (2.56)$$

d'où nous tirons les valeurs de A et B:

$$\begin{aligned} B &= 1/2 [v(1) \exp(-\gamma_d) - Z_d i(1) \exp(-\gamma_d)] \\ A &= 1/2 [v(1) \exp(+\gamma_d) + Z_d i(1) \exp(+\gamma_d)] \end{aligned} \quad (2.57)$$

Reportant ces valeurs dans la solution (2.54) puis ordonnant par rapport à $v(1)$ et $i(1)$, nous voyons apparaître en coefficients les expressions suivantes:

$$\begin{aligned} 1/2 (\exp[(1-z)\gamma_d] + \exp[-(1-z)\gamma_d]) &= \cosh (1-z) \gamma_d \\ 1/2 (\exp[(1-z)\gamma_d] - \exp[-(1-z)\gamma_d]) &= \sinh (1-z) \gamma_d \end{aligned} \quad (2.58)$$

Ce qui conduit à une nouvelle forme, dite quadrupolaire, de la solution (2.30):

$$\begin{aligned} v(j\omega, z) &= v(1) \cosh(1-z) \gamma_d + Z_d i(1) \sinh(1-z) \gamma_d \\ i(j\omega, z) &= \gamma_d v(1) \sinh(1-z) \gamma_d + i(1) \cosh(1-z) \gamma_d, \end{aligned} \quad 0 < z < 1 \quad (2.59)$$

Cette expression décrit les propriétés de la portion de ligne comprise entre 0 et 1, que l'on peut interpréter comme un quadrupole. L'impédance d'entrée Z_e de ce quadrupole s'exprime soit en fonction

des tensions observées expérimentalement soit en fonction des grandeurs caractéristiques de la ligne.

En effet, dans le premier cas nous avons, d'après l'équation (2.55), l'expression suivante pour Z_e :

$$\begin{aligned} Z_e &= v(j\omega, \theta) / i(j\omega, \theta) \\ &= Z_c [v_o(j\omega) + r(j\omega)] / [v_o(j\omega) - r(j\omega)] \end{aligned} \quad (2.60)$$

et dans le deuxième cas, en utilisant la propriété $v(1)/i(1) = Z_t$, nous avons d'après l'équation (2.59) l'expression suivante pour Z_e :

$$\begin{aligned} Z_e &= v(j\omega, \theta) / i(j\omega, \theta) \\ &= Z_d [Z_t + Z_d \tanh(\gamma_d)] / [Z_d + Z_t \tanh(\gamma_d)] \end{aligned} \quad (2.61)$$

qui se réduit à:

$$(Z_e)_{cc} = Z_{cc} = Z_d \tanh(\gamma_d) \quad (2.62)$$

si la ligne est court-circuitée ($Z_t = 0$, $v(1) = 0$) et à:

$$(Z_e)_{ou} = Z_{ou} = 1/Y_{ou} = Z_d / \tanh(\gamma_d) \quad (2.63)$$

si la ligne est ouverte ($Z_t = \infty$, $i(1) = 0$).

Notons que Z_{cc} et Y_{ou} peuvent être exprimées en fonction des paramètres L_c et C_c de la ligne:

$$\begin{aligned}
 Z_{cc} &= [(L_c/C_c)^{1/2} (1/\epsilon^{*1/2})] \tanh(j\omega L_c \epsilon^{*1/2}/c) \\
 &= (j\omega L_c) \tanh(j\omega L_c \epsilon^{*1/2}/c) / (j\omega L_c \epsilon^{*1/2}/c)
 \end{aligned} \quad (2.64)$$

et :

$$\begin{aligned}
 Y_{oc} &= \tanh(j\omega L_c \epsilon^{*1/2}/c) / [(L_c/C_c)^{1/2} (1/\epsilon^{*1/2})] \\
 &= (j\omega C_c \epsilon^{*1/2}) \tanh(j\omega L_c \epsilon^{*1/2}/c) / (j\omega L_c \epsilon^{*1/2}/c)
 \end{aligned} \quad (2.65)$$

Compte tenu de (2.62) et (2.63), l'expression (2.61) peut s'écrire :

$$Z_e = (Z_t + Z_{cc}) / (1 + Z_t Y_{oc}) \quad (2.66)$$

et en termes d'admittance ($Y = 1/Z$) :

$$Y_e = (Y_{oc} + Y_t) / (1 + Z_{cc} Y_t) \quad (2.67)$$

La comparaison des expressions (2.60) et (2.67) et l'utilisation de (2.64) et (2.65) nous donnent une relation générale entre la permittivité diélectrique complexe que nous désirons déterminer et la transformée de Laplace des signaux observés, en termes des paramètres caractéristiques de la ligne et de la terminaison :

$$\begin{aligned}
 \epsilon^* + (Y_t/j\omega C_c) x \coth x = \\
 c/j\omega d [(v_o + r)/(v_o - r)] [x \coth x + j\omega L_c Y_t]
 \end{aligned} \quad (2.68)$$

avec $x = j\omega L_c \epsilon^{*1/2}/c$.

C'est au niveau du résultat (2.42) que l'avantage de cette formulation [11] sur les méthodes conventionnelles devient évident. Tout en étant d'une grande simplicité, l'équation (2.68) est générale (quelque soit la terminaison) et montre clairement la relation existant entre les quantités observées expérimentalement et celles qu'on désire déterminer. En effet, les termes en Y_t et $x \coth x$ tiennent compte des effets respectifs de la terminaison et de la propagation au sein de l'échantillon diélectrique tandis que le rapport $(v_o+r)/(v_o-r)$ montre la relation qui existe entre les signaux observés d'une part et la tension et le courant à l'entrée de l'échantillon d'autre part.

Bien que l'équation (2.68) soit transcendante en $\epsilon(j\omega)$ et n'admet pas de solution analytique, il est néanmoins très facile d'obtenir une solution simple approximative pour ϵ^* . Cette simplicité vient du fait que le facteur compliquant $x \coth x$ a la valeur limite 1, pour $x \ll 1$, et peut être développé en une série de puissances en x valide pour $|x| < \pi$:

$$\begin{aligned} x \coth x &= 1 + 1/3 x^2 - 1/45 x^4 + \dots \\ &= 1 - 1/3(\omega l/c)^2 \epsilon^* - 1/45(\omega l/c)^4 \epsilon^{*2} - \dots, \\ |x| &< \pi \quad (2.69) \end{aligned}$$

Cette série converge rapidement pour $|x| < 1$ et par conséquent l'équation (2.68) peut être résolue rapidement par itérations successives. La forme d'une telle résolution dépend de la terminaison et nous considérons séparément le cas d'une terminaison adaptée et le cas d'un circuit ouvert.

2.3.4 TERMINAISON ADAPTEE

Dans ce cas où la terminaison $Z_t = Z_c$ (impédance caractéristique de la ligne coaxiale) nous avons une terminaison adaptée. Alors en insérant la valeur $Y_t = (C_c/L_c)^{1/2}$ dans l'équation (2.68), nous obtenons après réarrangement le résultat suivant:

$$\epsilon^* - 1 = 2c/j\omega l [r/(v_0 - r)](x \coth x + j\omega l/c) \quad (2.70)$$

En négligeant les termes d'ordre $(\omega l/c)^2$ dans le développement (2.69) et en remplaçant $x \coth x$ par l'unité, on obtient pour $\epsilon(j\omega)$ une première approximation:

$$\langle \epsilon^* \rangle_1 = 1 + 2c/j\omega l [r/(v_0 - r)](1 + j\omega l/c),$$

$$1/3(\omega l/c)^2 \epsilon^* \ll 1 \quad (2.71)$$

En retenant le terme en x^2 dans le développement (2.69) de $x \coth x$, on obtient pour $\epsilon(j\omega)$ une deuxième approximation:

$$\langle \epsilon^* \rangle_2 = \langle \epsilon^* \rangle_1 / [1 + 1/3(\omega l/c)^2 f],$$

$$1/45(\omega l/c)^4 \epsilon^{*2} \ll 1 \quad (2.72)$$

avec $f = 2c/j\omega l [r/(v_0 - r)]$. En utilisant le développement jusqu'au terme d'ordre 4, on obtient:

$$\langle \epsilon^* \rangle_3 = \langle \epsilon^* \rangle_2 [1 - 1/45(\omega l/c)^4 \langle \epsilon^* \rangle_2^2]$$

$$2/945(\omega l/c)^6 \epsilon^{*3} \ll 1 \quad (2.73)$$

On peut générer ainsi une série d'approximations qui améliorent de plus en plus les résultats dans la région haute fréquence. L'ordre de l'approximation requise dépend généralement de la longueur de l'échantillon et de la valeur de ϵ^* en fonction de la fréquence.

Nous avons obtenu aussi une solution numérique "exacte" de l'équation (2.69) pour ϵ^* , par le moyen d'un algorithme informatique qui utilise la technique de Müller [16] pour résoudre des équations à termes et arguments complexes.

2.3.5 TERMINAISON CIRCUIT OUVERT

Dans ce cas $Y_t = 0$ et l'équation (2.69) se réduit directement à:

$$\epsilon^* = c/j\omega l [(v_0 + r)/(v_0 - r)] x \coth x \quad (2.74)$$

qui en termes de la courbe de différence $p = v_0 + r$, s'écrit comme suit:

$$\epsilon^* = c/j\omega l [p/(2v_0 - p)] x \coth x \quad (2.75)$$

La procédure pour obtenir des valeurs satisfaisantes de ϵ^* est la même que dans le cas précédent.

Par comparaison avec la terminaison adaptée, on voit d'après les expressions (2.69) et (2.75) que pour une même longueur d'échantillon, la terminaison circuit ouvert conduit à un signal $P(t)$ qui est à peu près quatre fois supérieur à $R(t)$ obtenu avec une

terminaison adaptée. En effet, pour $r/v_0 \ll 1$ et $p/v_0 \ll 1$ nous avons $2r/v_0 \approx p/2v_0$ ce qui donne $p \approx 4r$. Ceci représente un avantage pour la terminaison circuit ouvert; mais par contre un circuit ouvert possède une admittance effective caractérisant la capacitance à l'extrémité de l'échantillon, d'où la nécessité de recourir à une correction additionnelle [13] pour tenir compte de l'effet de cette capacitance. Une telle correction se fait soit en remplaçant la longueur physique de l'échantillon par une longueur électrique effective, soit en utilisant $Y_t = j\omega C_s$, C_s étant la capacitance due aux effets de bout. La valeur de C_s ne dépend pas de la fréquence et est de l'ordre de 0.08 picofarades pour une ligne coaxiale de 50 ohms. Dans ce cas l'équation (2.75) devient:

$$\epsilon^* + (C_s/10c) x \coth x = c/j\omega l [p/(2v_0 - p)]$$

$$[x \coth x - (\omega l/c)^2 (C_s/10c)] \quad (2.76)$$

2.3.6 FORME FREQUENTIELLE DE LA SOLUTION TEMPORELLE

Du fait de la simplicité d'interprétation des relations obtenues par les méthodes fréquentielles, il est facile d'en déduire quantitativement leurs limites d'utilisation pour déterminer les propriétés diélectriques de l'échantillon. Or, sous sa forme actuelle, la solution directe dans le temps est quelque peu difficile à interpréter et n'offre pas une telle possibilité. Cependant grâce à la transformation de Laplace, nous pouvons exprimer la solution temporelle sous une forme fréquentielle. Une telle expression permettra:

- une meilleure interprétation physique des termes impliqués dans la solution temporelle.

- une comparaison directe entre la solution obtenue par la méthode temporelle et celle obtenue par la méthode fréquentielle.

- d'effectuer un calcul explicite des limites imposées par l'utilisation de la solution temporelle pour $\Phi(t)$.

Afin de simplifier la comparaison, considérons le cas particulier où l'impulsion incidente est un échelon idéal, $V_0(t) = 0$ pour $t < 0$ et $V_0(t) = V_0$ pour $t > 0$. Pour $T_m = 0$ la solution au 3ième ordre s'écrit comme suit:

$$\begin{aligned}
 (\epsilon_{\infty} - 1) + \Phi(t) = & (2c/1) \int_0^t du R(u)/V_0 \\
 & + (2c/1) \int_0^t du R(u)/V_0 R(t-u)/V_0 \\
 & + (2c/1) \int_0^t du R(t-u)/V_0 \int_0^u dv R(v)/V_0 \dot{R}(u-v)/V_0 \\
 & + 2R(t)/V_0 + 2 \int_0^t du \dot{R}(u)/V_0 R(t-u)/V_0 \quad (2.77)
 \end{aligned}$$

La transformée de Laplace de cette équation intégral-différentielle prend la forme suivante:

$$\begin{aligned}
 (\epsilon_{\infty} - 1)/j\omega + \phi(j\omega) = & \\
 & (2c/1) [r/j\omega V_0 + r/V_0 r/V_0 + r/V_0 r/V_0 j\omega r/V_0] \\
 & + 2 [r/V_0 + j\omega r/V_0 r/V_0] \quad (2.78)
 \end{aligned}$$

où $\phi(j\omega) = \mathcal{L}\{\Phi(t)\}$, $r = r(j\omega) = \mathcal{L}\{R(t)\}$ et où V_0 est l'amplitude de l'échelon incident dont la transformée $v_0(j\omega) = \mathcal{L}\{V_0(t)\} = V_0/j\omega$. En utilisant la relation $\epsilon^* = \epsilon_\infty + j\omega\phi(j\omega)$ et en remplaçant $V_0/j\omega$ par v_0 , après arrangement l'équation (2.52) devient:

$$\begin{aligned} \epsilon^* - 1 &= (2c/j\omega)(r/v_0)[1 + (r/v_0) + (r/v_0)^2] \\ &\quad + 2(r/v_0)[1 + (r/v_0)] \end{aligned} \quad (2.79)$$

Etant donné que le rapport r/v_0 est toujours inférieur à l'unité, nous pouvons considérer les termes entre crochets comme étant les premiers termes d'un développement en série de puissances en (r/v_0) de la quantité $v_0/(v_0 - r)$. En effet, nous avons:

$$\begin{aligned} 1/(1 - r/v_0) &= 1 + (r/v_0) + (r/v_0)^2 + (r/v_0)^3 + \dots, \\ |r/v_0| &< 1 \end{aligned} \quad (2.80)$$

L'utilisation de ce résultat dans l'équation (2.79) nous mène à:

$$\epsilon^* - 1 \approx 2c/j\omega [r/(v_0 - r)][1 + j\omega/c] \quad (2.81)$$

Cette expression représente la forme finale dans l'espace fréquentiel de la solution temporelle que nous proposons pour l'évaluation directe dans le domaine du temps de la fonction de réponse diélectrique à partir de la mesure de l'impulsion réfléchie $R(t)$.

2.3.7 INTERPRETATION PHYSIQUE DE LA SOLUTION TEMPORELLE

D'après l'équation (2.42), $\bar{\Phi}(t - 1/2T_m)$ est la moyenne de $\Phi(t)$ sur l'intervalle $[t - T_m, t]$ et son évaluation au temps $t - 1/2T_m$ correspond à celle d'un échelon idéal équivalent et commençant au temps $1/2T_m$, tandis que les termes en T_m dans l'équation (2.46) s'annulent pour $T_m = 0$ et sont en général négligeables pour t sensiblement supérieur à T_m . Ceci est également vrai pour les deux derniers termes de la relation (2.71) qui sont dûs à la terminaison par G_c et qui décroissent dans le temps pour $\bar{\Phi}(t)$ et $R(t)$ selon la forme montrée sur la figure 2.21. Par contre l'intégrale simple de $R(t)$ croît constamment avec le temps et converge uniformément vers une valeur limite qui, comme nous le verrons plus loin, est la constante diélectrique statique ϵ_0 .

Les intégrales d'auto-convolution en $R(t)$ proviennent du fait que la tension à travers l'échantillon est $V_o(t) - R(t)$ plutôt que $V_o(t)$. Ces intégrales qui sont significatives à tout instant t où $R(t)$ n'est pas très petit devant $V_o(t)$, atteignent un maximum pour des temps de l'ordre du temps de relaxation caractéristique pour $\bar{\Phi}(t)$ et retombent à zéro à $t \rightarrow \infty$. L'omission de ces intégrales résulte en une distortion de la courbe de $\bar{\Phi}(t)$. Cet effet non-linéaire n'a évidemment rien à faire avec le temps de propagation fini au sein du diélectrique mais, il résulte plutôt du retard inhérent à la montée de la tension $V(t)$ de l'échantillon vers sa valeur finale V_o .

2.3.8 COMPARAISON DES METHODES DIRECTE ET INDIRECTE

La solution directe pour $\bar{\Phi}(t)$ est essentiellement la même que celle obtenue par la méthode fréquentielle. Dans ce qui suit, nous soulignons les différences existantes entre les deux solutions.

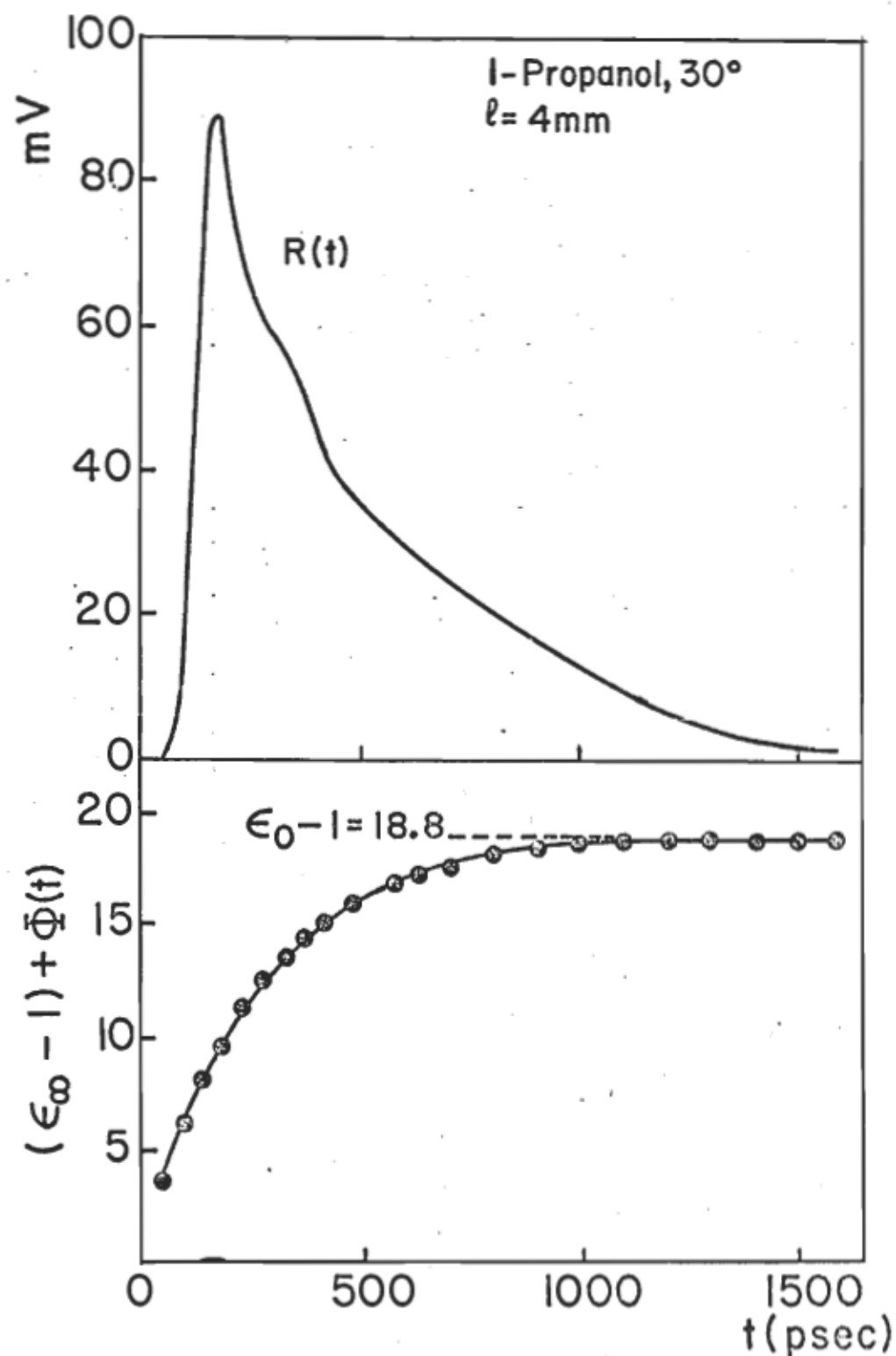


Figure 2.21: Signal réfléchi $R(t)$ et fonction de réponse diélectrique $\tilde{\Phi}(t)$.

méthode fréquentielle

$$\epsilon^* - 1 = 2c/j\omega l [r/(v_0 - r)] [x \coth x + j\omega l/c] \quad (2.82)$$

méthode temporelle

$$\epsilon^* - 1 \approx 2c/j\omega l [r/(v_0 - r)] [1 + j\omega l/c] \quad (2.83)$$

- La relation (2.82) est exacte tandis que (2.83) est approximative.

- La méthode fréquentielle est générale car elle tient compte de la forme exacte de l'impulsion incidente $V_0(t)$ tandis que la méthode temporelle remplace $V_0(t)$ par une rampe analytique de temps de montée T_m . Par conséquent elle est seulement applicable pour ce type de signaux incidents.

- La méthode fréquentielle tient compte exactement de la tension $V_0(t) - R(t)$ au sein de l'échantillon alors que dans la méthode temporelle cette tension n'est approchée qu'au 3ième ordre par un développement en série de puissances de (r/v_0) .

- Finalement, ne tenant compte que de la limite supérieure 1 du facteur de propagation $x \coth x$, la méthode temporelle néglige entièrement le temps de propagation fini au sein de l'échantillon mince d'épaisseur finie l .

En négligeant en première approximation les termes en puissance de $(\omega l/c)^2$ et en prenant $(r/v_0) \ll 1$, les deux expressions (2.82) et (2.83) peuvent s'écrire:

$$\epsilon^* - 1 \approx (2c/l) r/j\omega v_0 \quad (2.84)$$

qui est le résultat au premier ordre de Fellner-Feldegg [4] valide seulement à la limite $l \approx 0$. Si l'impulsion incidente est remplacée par un échelon analytique ($T_m = 0$) d'amplitude V_0 , $v_0(j\omega)$ devient $V_0.1/j\omega$ et l'équation (2.84) se réduit à:

$$\epsilon^* - 1 \approx (2c/l) r(j\omega)/V_0 \quad (2.85)$$

et la permittivité complexe s'obtient directement par une transformation de Laplace du signal observé $R(t)$. Dans le domaine du temps l'équation (2.85) devient:

$$(\epsilon_\infty - 1) + \Phi(t) \approx (2c/l) \int_0^t du R(u)/V_0 \quad (2.86)$$

D'après un théorème aux limites de Laplace, si l'impulsion incidente approche un plateau d'amplitude V_0 pour $t \rightarrow \infty$, la valeur statique $\epsilon_0 - 1$ est donnée par $r(0)$, c'est-à-dire par la surface sous la courbe de réflexions multiples:

$$\epsilon_0 - 1 = (2c/l) \int_0^\infty du R(u)/V_0 \quad (2.87)$$

2.3.9 LIMITES THEORIQUES DES METHODES D'ANALYSE

Bien que les méthodes d'analyse temporelle et fréquentielle ne présentent pas de limites en basses fréquences, il en est tout autre pour les hautes fréquences. En effet, le facteur de propagation $x \coth x$ (où $x = j\omega l \epsilon^{*1/2} c$) passe (pour ϵ réel) par un premier zéro à $|x| = \pi/2$ correspondant à une épaisseur d'échantillon équivalente au quart de la

longueur d'onde et change rapidement autour de ce point. En conséquence, les valeurs de la permittivité calculées dans cette région deviennent extrêmement sensibles aux erreurs commises dans l'évaluation de $n(j\omega)$ et $v_o(j\omega)$. Pour la méthode fréquentielle, cette limite correspond à une fréquence $f = (|\epsilon|^{1/2} c / 2\pi l)$, qui pour un échantillon d'épaisseur $l = 3$ mm et $|\epsilon| = 3.2$ est 8.8 GHz.

À première vue, cette limite de fréquence supérieure est beaucoup plus sévère dans le cas de la méthode temporelle car elle doit satisfaire à la condition $(1/3x^2) \ll 1$ correspondant à une fréquence $f \ll c/2\pi l (3/|\epsilon|)^{1/2}$ qui pour $l = 3$ mm et $|\epsilon| = 3.2$ devient: $f \ll 17$ GHz (au moins d'un facteur de l'ordre de 10). Dans le domaine du temps ceci se traduit par un $t \gg 58$ ps. En pratique cependant, cette limite n'est qu'artificielle; et est grandement atténuée par la nature exponentielle de la fonction de réponse diélectrique $\Phi(t)$. En effet, pour $\Phi(t) = (\epsilon_o - \epsilon_\infty)[1 - \exp(-t/T)]$, la courbe des logarithmes des différences $\Phi(t+T_o) - \Phi(t)$ pour un intervalle constant T_o , donne en fonction du temps une ligne droite de pente $-1/2.303T$.

Les effets de l'approximation de l'impulsion incidente par une rampe analytique sont seulement significatives pour les temps courts de l'ordre du temps de montée de l'impulsion incidente et sont en dedans de la limite précédente. L'omission des intégrales de convolution résulte, par contre, en une distortion de $\Phi(t)$ qui dans ce cas croît plus lentement que la vraie fonction et donne ainsi un temps de relaxation apparent qui est plus lent que ce qu'il est en réalité. Cette erreur dans le temps de relaxation est de l'ordre de $R(T_1)/V_o$, où T_1 représente le temps à la fin du maximum initial dans $R(t)$ résultant essentiellement de la polarisation instantanée discutée dans

la section 2.3.2. Pour une réponse Debye, cette erreur est approximativement $(1/2c T_{app})(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$. L'auto-convolution simple de $R(t)/V_0$ corrige cette distortion avec une erreur résiduelle de $[R(T_1)/V_0]^2$ et la double auto-convolution laisse une erreur résiduelle de $[R(T_1)/V_0]^4$. Ainsi pour une erreur de 2% dans le résultat au premier ordre, $R(T_1)$ ne doit pas dépasser 2% de V_0 c'est-à-dire $R(T_1) < 5$ mV pour une impulsion incidente de 250 mV, tandis que pour la même erreur, le résultat au second ordre permet un $R(T_1)$ d'environ 35 mV et celui au 3ième ordre peut atteindre 68 mV.

LISTE DES OUVRAGES CITES DANS LE CHAPITRE II

- 1- "Dielectric Properties & Molecular Behaviour", N. Hill, W.E. Vaughan, A.M. Price, M. Davis; Van Nostrand Co., London (1969)
- 2- "Time Domain Reflectometry", Note d'Application 62, Hewlett-Packard Co., (1964)
- 3- H. Fellner-Feldegg, J. Phys. Chem., 73, 616 (1969)
- 4- H. Fellner-Feldegg, J. Phys. Chem., 76, 2116 (1972)
- 5- R.H. Cole, J. Phys. Chem., 79, 1459 (1975)
- 6- R. Chahine & T.K. Bose, J. Chem. Phys., 65, 2211 (1976); et idem 66, 1764 (1977)
- 7- R. Chahine, Thèse, Univ. du Québec à Trois-Rivières, (1978)
- 8- A. Suggett, Dielectr. Relat. Mol. Processes, London Chem. Soc., 1, 100 (1972)
- 9- M.J.C. Van Gemert, Philips Res. Rep., 28, 530 (1973)
- 10- T.S. Clarkson, L. Glasser, R.W. Tuxworth, G. Williams; Adv. Mol. Relaxation Processes, 10, 173 (1977)
- 11- R.H. Cole, Ann. Rev. Phys. Chem., 28, 283 (1977)
- 12- Y. Dutuit, Thèse, Univ. de Bordeaux I, (1980)
- 13- R.H. Cole, J. Phys. Chem., 79, 1469 (1975)
- 14- B. Gestblom & E. Noreland, Chem. Phys. Lett., 47, 349 (1977)
- 15- "Basic Electromagnetic Theo.", D.T. Paris & F.K. Hurd, Mc Graw Hill co., (1969)
- 16- D.E. Müller, Math. Tab. Washington, 10, 208 (1956)

CHAPITRE III

PROCEDURE EXPERIMENTALE & PROBLEMES

INHERENTS A LA SDT

INTRODUCTION

Dans les paragraphes suivants, nous allons décrire la procédure expérimentale que nous avons retenue et nous discuterons des sources d'erreurs possibles, de leurs effets sur les résultats et des méthodes que nous avons employées afin de les corriger.

3.1 PROCEDURE EXPERIMENTALE

3.1.1 EQUIPEMENT DE BASE

Dans le chapitre IV nous faisons une description détaillée de l'équipement expérimental que nous utilisons pour effectuer les mesures. Dans cette section nous nous limitons donc à une brève description du système de base afin de situer les étapes expérimentales et d'identifier les sources des problèmes rencontrés.

Pour effectuer les mesures de base en SDT, nous utilisons le système commercial (modèle HP-181) construit par la compagnie Hewlett-Packard. Le temps de réponse nominal du système est d'environ 28 ps (12.4 GHz). Le système comprend un générateur d'impulsions formé d'une diode tunnel modèle 1105A/1106B (18 GHz) et un oscilloscope à échantillonnage (18 GHz) incluant les composantes suivantes:

- 1) une tête d'échantillonnage à deux voies (modèle 1430C) de type "feedthrough" télécommandée par (2).
- 2) un amplificateur d'échantillonnage modèle 1181A.
- 3) un oscilloscope d'affichage (modèle 181A).

Le générateur d'impulsions qui a une bande passante dc-18GHz, fournit le signal d'excitation dynamique au système diélectrique étudié. L'impulsion produite est un échelon de tension ayant un temps de montée nominal de 20 ps (28 ps quand il est observé en utilisant l'échantillonneur 1181A/1430C) et une durée de 3 us. Son amplitude initiale est de l'ordre de 250 mV et diminue d'environ 10% dans les premiers 0.2 us. Pour permettre l'échantillonnage, le générateur à diode tunnel est déclenché (par l'amplificateur 1181A) avec un taux de répétition d'environ 100 KHz.

L'oscilloscope à échantillonnage diffère d'un oscilloscope conventionnel par le fait suivant: au lieu de la mesure complète en temps réel de la forme de l'onde présente dans la ligne, le système ne mesure qu'un seul point de la forme de l'onde à un moment particulier du temps. Pour avoir une mesure complète, il faut répéter la mesure ponctuelle sur une série d'impulsions identiques à des intervalles de temps égaux entre une impulsion et la suivante. La reconstitution de ces mesures individuelles reproduit alors la forme de l'onde à

étudier. Le principe de base de cette méthode consiste à dilater l'échelle de temps du signal appliqué sur le diélectrique et ce dans des conditions dynamiques, ce qui est impossible avec les oscilloscopes conventionnels. Ces derniers ont un temps de réponse qui est souvent plus long que la durée du signal à mesurer. La condition essentielle pour l'emploi d'une telle méthode est la répétitivité du signal.

La mesure de l'impulsion dans la ligne coaxiale s'effectue au niveau de la tête d'échantillonnage 1430C. Dôté de deux canaux, ce modèle a un temps de réponse de 20 ps qui correspond à une large bande d'opération s'étendant du continu jusqu'à 18 GHz. Sa conception "feedthrough" utilise le système physique étudié comme charge plutôt que comme terminaison interne artificielle. Ceci permet à l'oscilloscope à échantillonnage d'être placé en série avec la cellule de mesure et compte tenu de l'adaptation des impédances, la mesure du signal (dans les conditions dynamiques de l'expérience) se fait avec un dérangement minimum de ce signal.

Bien que l'échantillonnage de l'impulsion dans la ligne coaxiale s'effectue au niveau de la tête, c'est l'amplificateur qui est au coeur de la mesure. Non seulement il contrôle l'opération d'échantillonnage, mais il permet de reconstruire sur l'écran l'ensemble ordonné des points mesurés. La forme de l'onde "discrète" ainsi visualisée est balayée à une fréquence réglable entre 0.1 et 1 KHz. Le signal ainsi obtenu est constitué de quelques centaines de points discrets étalés sur une période de temps ajustable de 100 ps à 50 us.

L'interconnexion entre la tête d'échantillonnage et le générateur d'impulsions d'une part et la cellule de mesure d'autre part, se fait au moyen de lignes à air 7mm. Ces lignes coaxiales de précision ont une impédance caractéristique de 50 ohms, une bande passante du continu à 18 GHz. Les pertes dans les lignes sont pratiquement nulles.

La cellule de mesure utilisée est à la fois simple et souple. Elle est simplement constituée par une portion de ligne à air coaxiale et d'une terminaison de 50 ohms.

3.1.2 PRISE DES SIGNAUX ET TRAITEMENT DES DONNEES

La sensibilité du générateur d'impulsions contrôle le déclenchement de la diode tunnel et l'échelon de tension produit par ce déclenchement se propage le long de la ligne coaxiale. En l'absence de l'échantillon diélectrique, la forme de l'onde visualisée sur l'écran de l'oscilloscope est une réplique exacte de l'échelon incident, $V_0(t)$, mais étendue dans le temps. L'introduction du diélectrique produit un ensemble de réflexions $R(t)$ qui vient s'ajouter à $V_0(t)$ pour former $V(t)$ qui est visualisé sur l'écran de l'oscilloscope. Une forme typique du signal composé $V(t)$ est montrée à la figure 3.1, avec une reconstruction en termes de $V_0(t)$ et $R(t)$ qui sont retardés l'un vis-à-vis l'autre par l'intervalle de temps $2T_i$. Cet intervalle est uniquement tributaire de la longueur géométrique de la ligne coaxiale reliant la tête d'échantillonnage à la cellule diélectrique. Cette ligne est supposée sans effet sur les mesures, et d'après la théorie des systèmes linéaires, nous pouvons utiliser la

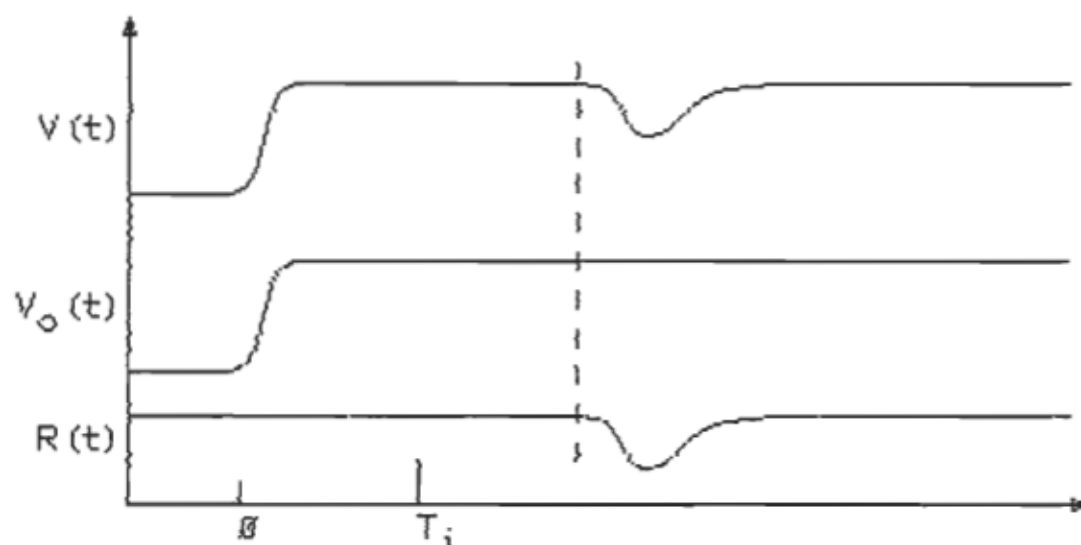


Figure 3.1: Forme d'onde typique de $V(t)$ et sa reconstruction en termes de $V_o(t)$ et $R(t)$. T_i est le temps d'incidence de $V_o(t)$ sur le diélectrique.

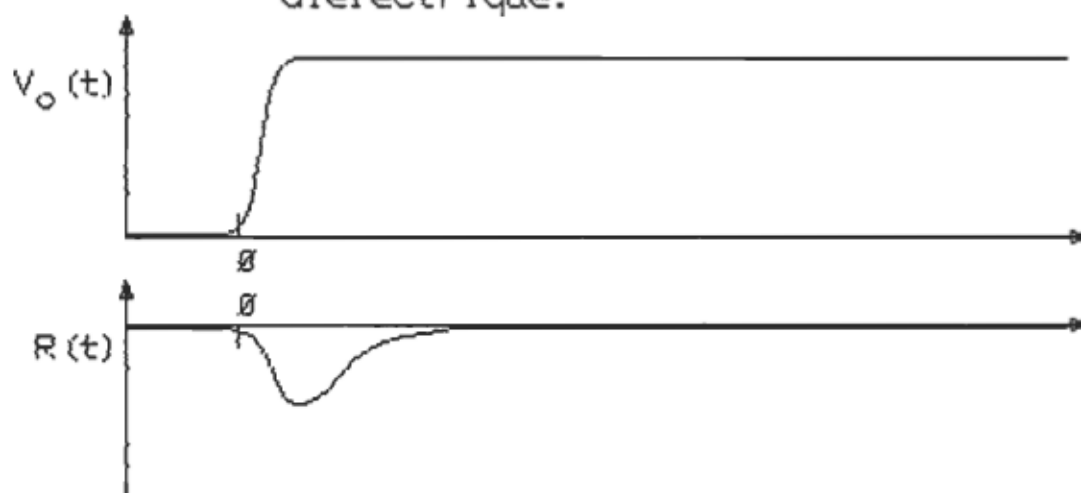


Figure 3.2: Réponse $R(t)$ à l'entrée $V_o(t)$ quand la théorie des systèmes linéaires est utilisée.

représentation illustrée sur la figure 3.2 où les signaux $V_o(t)$ et $R(t)$ sont repérés par rapport à la même origine du temps.

Dans le système de mesure tel que nous le décrivons, l'enregistrement des signaux observés se fait en utilisant un balayage manuel. La sortie analogique de l'oscilloscope à échantillonnage étant connectée à une table traçante X-Y. La portion du signal encadrée par l'écran est ainsi reproduite sur papier.

On pourra éventuellement ainsi enregistrer, le signal $R(t)$ réfléchi par le diélectrique et le signal incident $V_o(t)$. La numérisation des courbes obtenues se fait ensuite manuellement, en mesurant l'amplitude du signal à des intervalles de temps égaux.

Les résultats ainsi obtenus seront transcrits sur cartes perforées et serviront de données pour traiter le signal (sur l'ordinateur central) afin d'obtenir les caractéristiques diélectriques du milieu étudié.

Bien que ce soit la méthode la plus simple et la moins coûteuse, puisqu'elle ne requiert qu'un enregistreur graphique X-Y, il n'en reste pas moins que cette façon manuelle d'acquérir et de manipuler les données présente de nombreux désavantages dont les deux principaux sont:

1) le manque de précision dû à la difficulté et à l'impossibilité d'éliminer les erreurs associées au système de mesure et à la manipulation des données.

2) la lenteur d'exécution de l'expérience.

A moins d'être corrigée, l'accumulation des erreurs impliquées réduit considérablement le potentiel de la méthode SDT et donc sa valeur concurrentielle par rapport aux autres méthodes.

3.1.3 SYSTEME D'ACQUISITION DE DONNEES

Pour surmonter tous ces problèmes nous avons adapté un système d'acquisition de données au système de base. Le système que nous avons utilisé (construit par la compagnie Nuclear Data) comprend:

- deux convertisseurs analogique/numérique (A/N) de haute résolution (ND565).
- une unité de contrôle (ND4420).
- un mini-ordinateur de 16K de mémoire (ND812).
- un oscilloscope d'affichage (Tecktronix 602).
- des périphériques d'entrée/sortie (E/S).
- plusieurs éléments assurant notamment les multiples interconnexions entre les interfaces.

Normalement, un système d'acquisition de données doit permettre en outre un traitement élémentaire et le transfert des données à un système d'analyse. L'attrait majeur de ce système réside dans son unité de contrôle logiciel et matériel ND4420 qui forme le centre opérationnel de l'ensemble. Cette unité permet une acquisition optimisée et une manipulation séquentielle des signaux mesurés.

3.1.4 PROBLEMES INHERENTS A LA METHODE SDT

Nous pouvons classer les sources d'erreurs attachées à la SDT en deux grandes catégories: systématiques et aléatoires.

L'appartenance d'une erreur à l'une ou l'autre des catégories est déterminée par son effet sur les résultats. On peut définir l'erreur systématique comme étant celle qui introduit une déviation fixe dans le processus de mesure. Ceci est à l'opposé de l'erreur aléatoire qui perturbe le processus de mesure tout en possédant une distribution statistique invariable dans le temps (voir figure 3.3). L'erreur aléatoire est additive et elle s'élimine par filtrage numérique ou analogique à condition qu'elle soit stationnaire; tandis que l'erreur systématique est convolutionnelle et son élimination nécessite des méthodes de compensations "hardware" et "software".

Dans ce qui suit, nous présentons une discussion détaillée des sources d'erreurs possibles, de leurs effets sur les résultats ainsi que des moyens que nous utilisons pour les réduire.

3.2 ERREURS ALEATOIRES

En SDT, ces erreurs d'origines différentes sont normalement associées à l'acquisition des données analogiques. Elles affectent les résultats suivant les directions des axes X et Y. Elles sont divisées en deux catégories: erreurs à court terme (stationnaires) et erreurs à long terme (non-stationnaires)

3.2.1 ERREURS ALEATOIRES A COURT TERME

A) LE BRUIT

Le bruit des circuits électroniques de l'oscilloscope à échantillonnage constitue la source principale de l'erreur à court

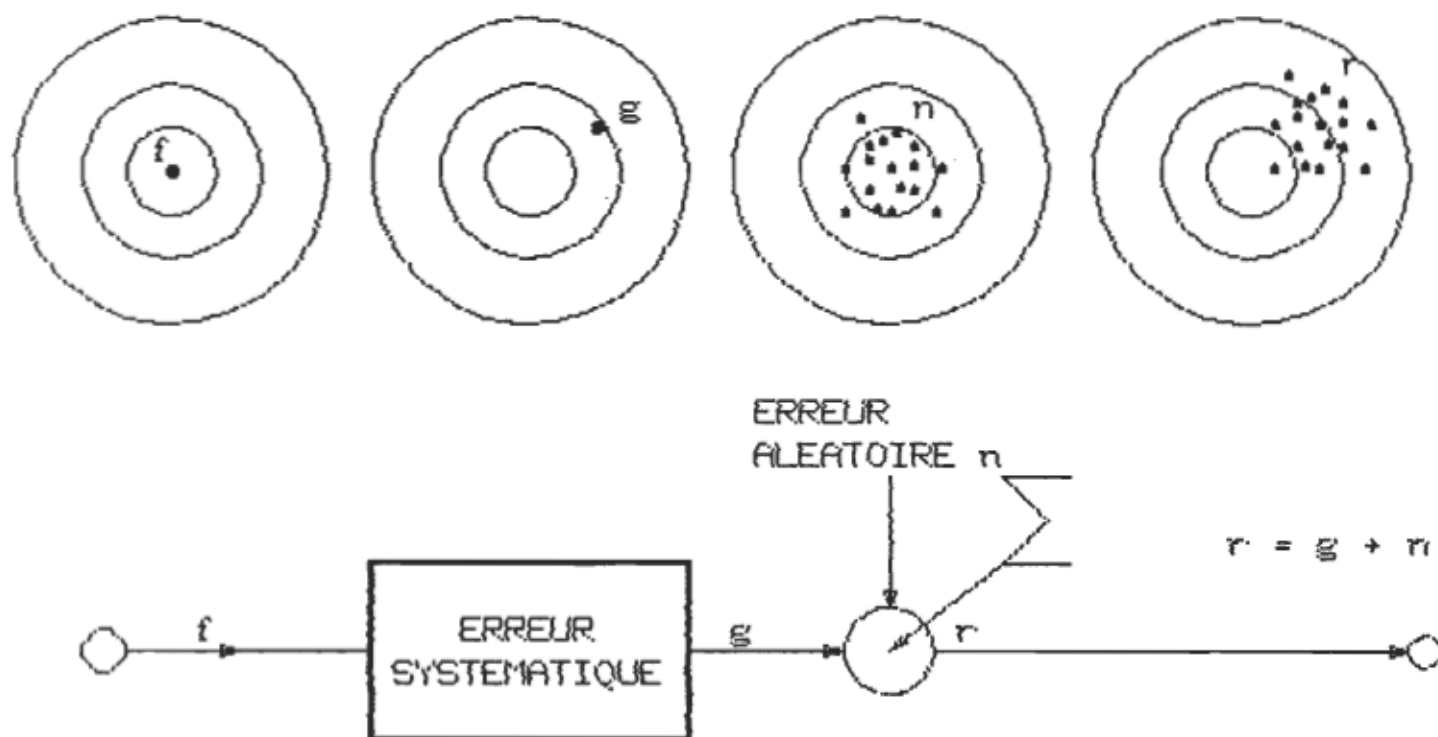


Figure 3.3: Diagramme montrant l'effet des erreurs systématiques (g) et aléatoires (n) et leur combinaison.

terme associée à l'axe-Y. L'amplitude de ce bruit est de l'ordre de 10 mV (figure 3.4); et pour avoir un rapport signal/bruit (S/B) qui soit intéressant, l'amplitude du signal de mesure devrait se situer au moins entre 100 et 500 mV. Le fait que les réponses mesurées sont en général bien au deçà de 100 mV (voir figure 3.5) impose des limites sur la résolution de la méthode. Ces limites sont encore plus sévères dans l'analyse fréquentielle, surtout aux fréquences élevées où le niveau du signal devient de même ordre de grandeur que le bruit du système de mesure. Etant donnée que la densité de probabilité du bruit électronique est une fonction gaussienne, le filtrage numérique obtenu par l'addition successive dans le temps du signal observé devient une technique valable pour éliminer le bruit. L'amélioration spectaculaire apportée par un tel procédé apparaît très clairement sur les figures 3.6 et 3.7 où la moyenne observée correspond à la somme de 4096 acquisitions.

B) LE "JITTER"

Outre les erreurs inhérentes au bruit, le signal subit des distortions horizontales causées par le "jitter" qui constitue une autre source majeure d'erreurs aléatoires à court terme. Une partie du "jitter" est due aux fluctuations rapides des circuits de la base du temps, l'autre est due au bruit du courant de polarisation de la diode tunnel. Ces fluctuations et ce bruit provoquent des variations qui affectent l'instant précis de l'ouverture de la porte d'échantillonnage (figure 3.8). Ces variations se traduisent par des fluctuations horizontales du signal observé et se manifestent surtout dans les parties de plus grande pente (figure 3.9). Le "jitter" présente une distribution temporelle stationnaire de type gaussien



Figure 3.4: Bruits électroniques.

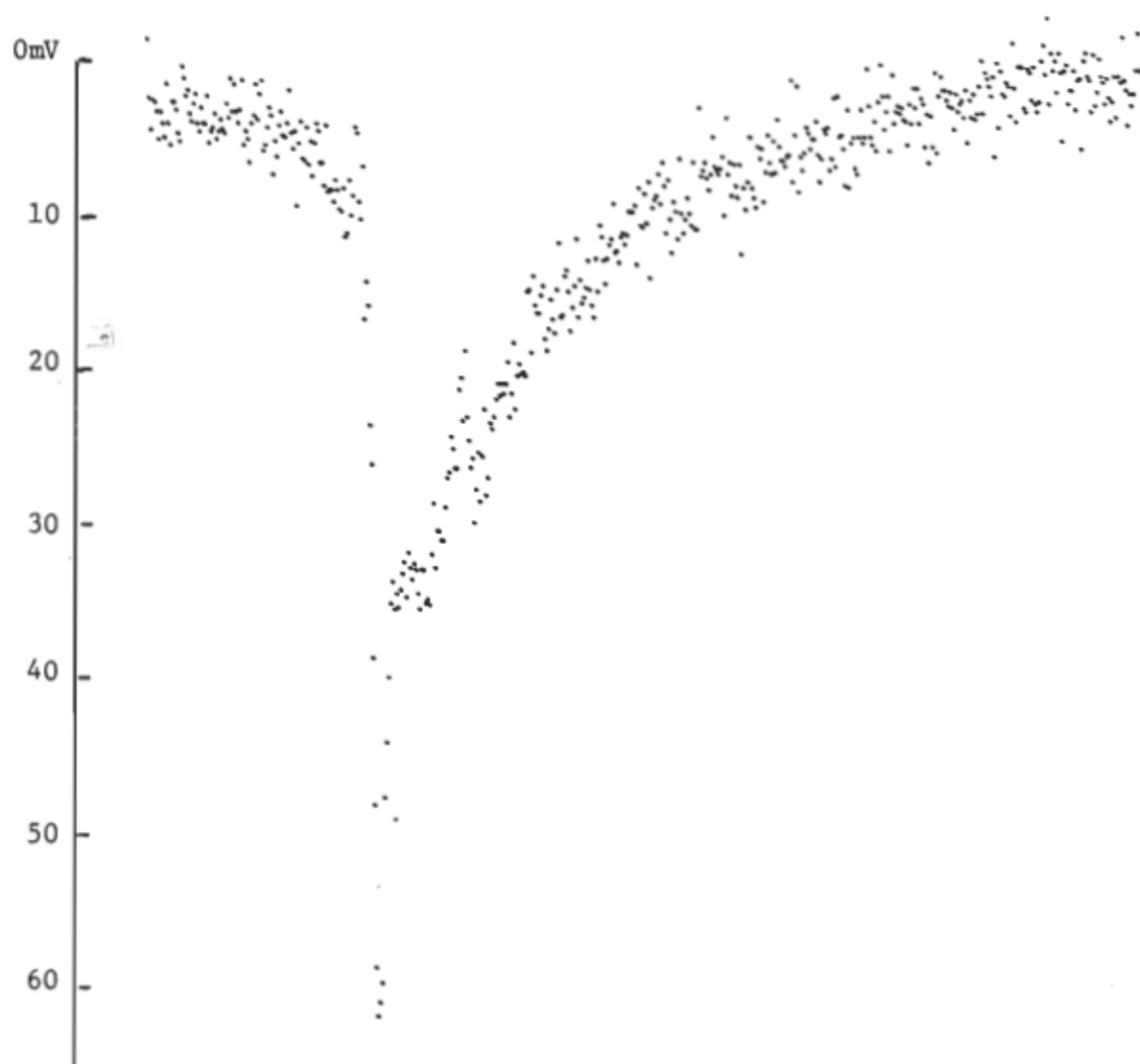


Figure 3.5: Effet du bruit sur le signal mesuré.



Figure 3.6: Résultat après moyennisation du bruit électronique.

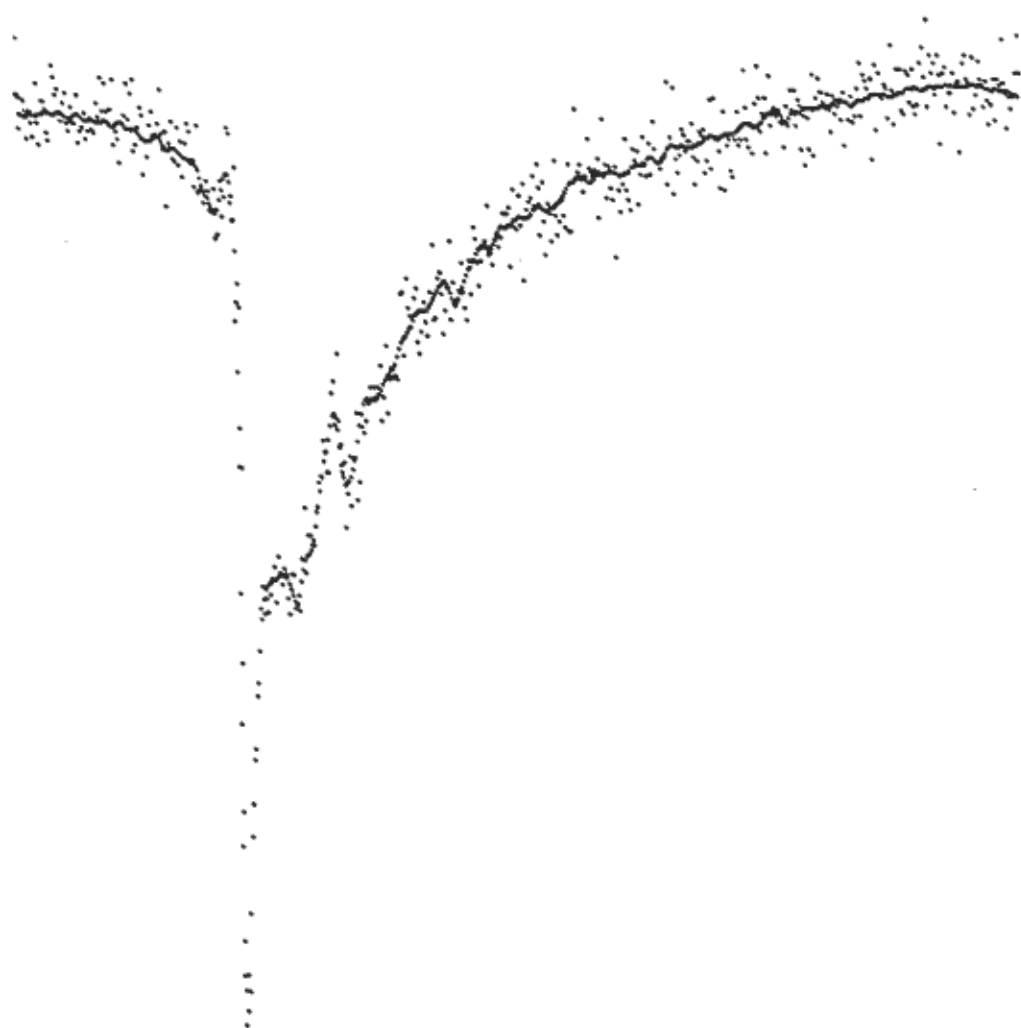


Figure 3.7: Résultat après moyennisation du signal mesuré.

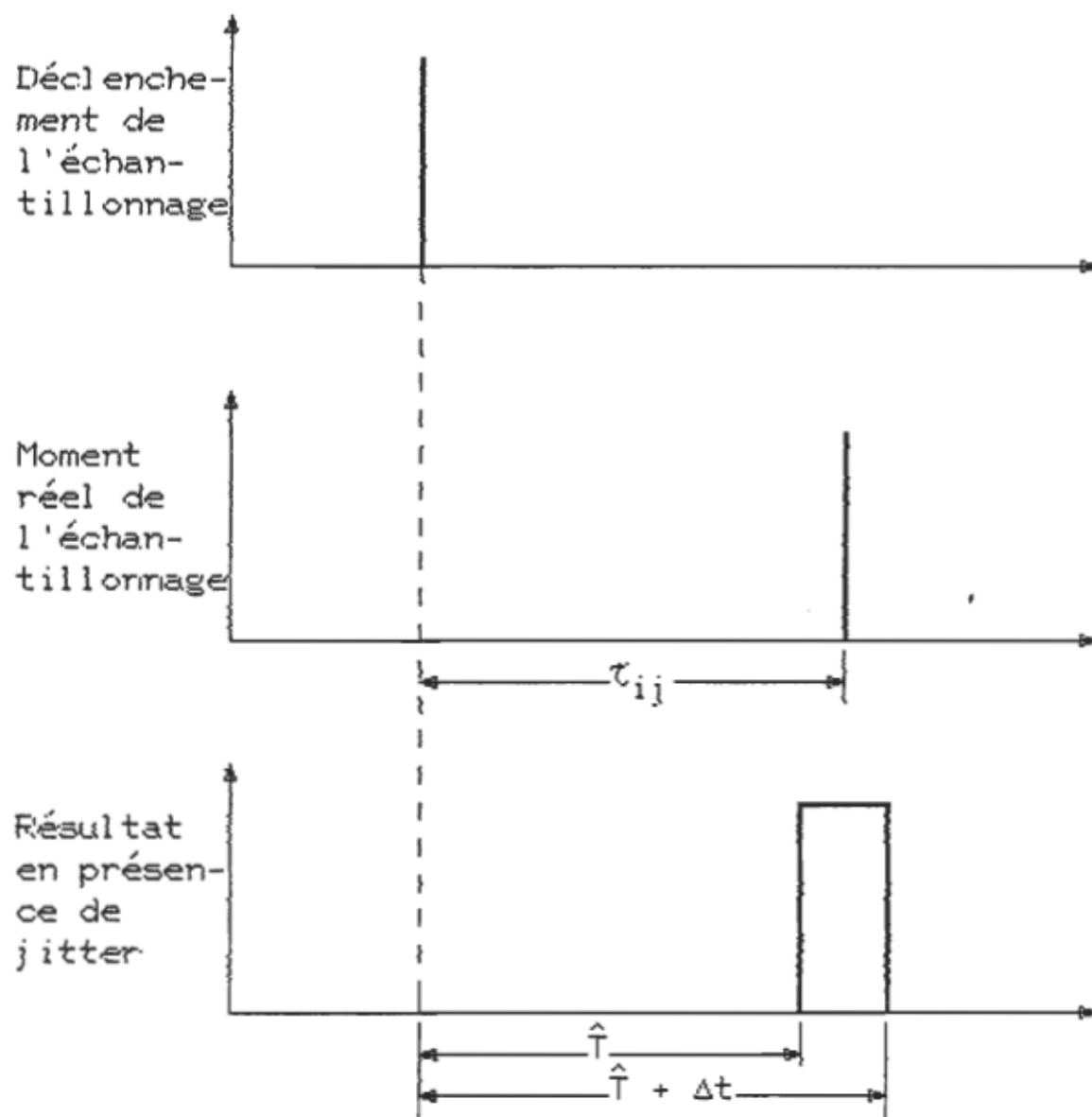


Figure 3.8: Relations typiques dans le temps entre le déclenchement de l'échantillonnage, le moment réel de l'échantillonnage et le résultat en présence de jitter .

Figure 3.9: Effet du Jitter.

avec une déviation standard qui dépend de la base de temps de l'échantillonnage et (comme le bruit) il est sensiblement réduit par moyennisation.

L'effet résiduel du "jitter" sur la forme d'onde obtenue par moyennisation additive est équivalent à celui d'un filtre passe-bas introduit dans l'axe-Y (figure 3.10) et qui affecte le temps de réponse du système surtout dans la région de haute fréquence. Les caractéristiques du filtre équivalent, sont uniquement déterminées par la déviation standard du "jitter" [1]. Comme par exemple, pour la base de temps de 10 ps/cm, la déviation standard du "jitter" est d'environ 3 ps et donne une fréquence de coupure ($1/2\pi 3\text{ps}$) de 53 GHz.

3.2.2 ERREURS A LONG TERME

A l'opposé des erreurs aléatoires à court terme qui sont stationnaires et possèdent généralement une densité de probabilité de type gaussien, les erreurs aléatoires à long terme sont asymétriques, très irrégulières et ne peuvent s'éliminer par une simple moyennisation. Dans cette classe d'erreurs nous trouvons: la dérive lente, le sautellement et l'interférence électromagnétique.

A) DERIVE HORIZONTALE

C'est la dérive de la période de déclenchement de la diode tunnel qui conduit aux 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 (figure 3.11). Elle peut atteindre facilement 20 ps pour un intervalle de quelques minutes. Or ceci est typiquement du même ordre

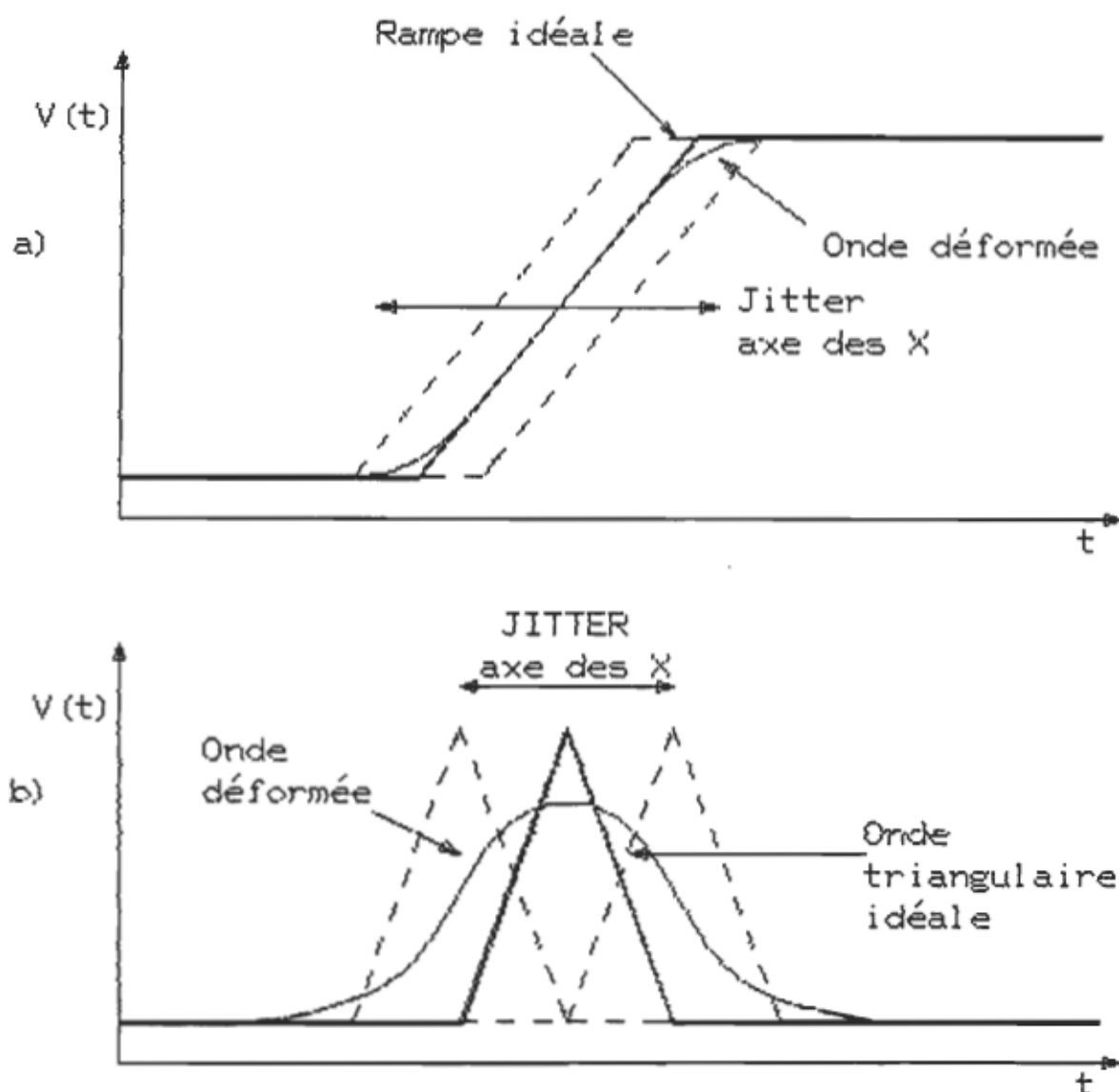


Figure 3.10: Graphiques montrant l'effet de filtrage causé par le jitter sur l'axe des X pour
 a) une rampe idéale et
 b) une onde triangulaire idéale.

Figure 3.11: Effet de la dérive.

de grandeur que le temps de montée initial des signaux que l'on désire mesurer. Leur moyennisation durant un intervalle de temps prolongé produira donc une distortion d'amplitude et augmentera considérablement le temps de montée du signal résultant. Par exemple, pour un signal ayant un temps de montée de 30 ps et une dérive de 20 ps, la moyennisation conduit à un temps de montée effectif de 36 ps. A moins d'être corrigée, cette perte dans le temps de résolution annihile partiellement l'efficacité de la moyennisation additive pour réduire le "jitter" et le bruit électronique.

Une grande partie de la dérive horizontale provient des variations thermiques à long terme de la tension de polarisation de la diode tunnel. L'utilisation d'une source de polarisation plus stable peut réduire la dérive d'un facteur compris entre 2 et 4 [2]. L'autre partie de la dérive provient de la base de temps de l'oscilloscope à échantillonnage et peut être difficilement réduite. Par exemple, la méthode d'Elliott [3] qui réduit la dérive par un facteur de 1000, nécessite l'utilisation d'un deuxième oscilloscope à échantillonnage et d'un amplificateur de type "lock-in" comme moyen d'asservissement.

Pour s'affranchir des effets de la dérive sur la moyennisation, nous avons synchronisé le système d'acquisition des données avec la dérive de l'oscilloscope à échantillonnage. Ainsi en accompagnant le déplacement du signal observé, la fenêtre d'observation demeure stationnaire vis-à-vis de ce dernier, la dérive est ainsi virtuellement éliminée. Pour réaliser cette méthode, nous avons construit un système d'asservissement électronique qui commande le dispositif d'acquisition de données en utilisant un niveau constant prélevé sur le front de montée de l'échelon incident.

L'attrait majeur de cette méthode, que nous discuterons en détail dans le chapitre suivant, réside dans sa simplicité, son contrôle efficace de la dérive et sa facilité de mise en oeuvre tout en restant une réalisation peu onéreuse.

B) DERIVES VERTICALES

Les variations thermiques à long terme de la source de polarisation sont aussi à l'origine d'une légère dérive verticale qui se manifeste suivant l'axe-Y du système. Ceci est dû à la superposition de la tension de polarisation à l'impulsion générée par la diode tunnel. Mais cette source d'erreur n'est qu'apparente car elle agit seulement sur la composante continue du signal mesuré sans affecter son amplitude relative.

Les dérives lentes susceptibles d'affecter l'amplitude relative du signal mesuré sont principalement attribuables aux variations du gain de l'amplificateur vertical et du convertisseur A/N. Mais après une durée de fonctionnement de l'ordre de 20 minutes, ces dérives se stabilisent et leurs effets sur les résultats deviennent négligeables.

C) SAUTILLEMENT ET INTERFERENCE ELECTROMAGNETIQUE

Ces sources d'erreurs ne sont pas inhérentes à la méthode SDT comme telle, mais peuvent affecter le système de mesure. Leur élimination est triviale et nous ne présenterons ici que les moyens de les identifier afin de pouvoir les corriger rapidement quand elles se produisent.

Le sautellement est une source d'erreur associée généralement à l'acquisition répétitive des données et il se traduit par un décalage abrupt de la forme d'onde durant son acquisition. Les causes probables de cette erreur sont soit un problème de "hardware" soit une mauvaise calibration de l'un des signaux de déclenchement dans le système.

Etant donné le grand nombre d'appareils électroniques associés dans le montage, les erreurs d'interférence électromagnétique s'introduisent facilement dans le système et elles sont généralement causées par les courants de fuite dans les boucles de mise à la terre, les fluctuations de la source d'alimentation et le mauvais filtrage de la fréquence du réseau (60 Hz).

3.3 ERREURS SYSTEMATIQUES

3.3.1 REFLEXIONS PARASITES

Théoriquement, les composantes du système SDT ont la même impédance caractéristique Z_0 et toutes les réflexions présentes dans les signaux sont uniquement attribuables à l'échantillon diélectrique étudié. Il n'en est rien dans la pratique car de petites discontinuités physiques existent dans un système réel et génèrent des réflexions parasites qui viennent se superposer aux signaux idéaux (figure 3.12). L'amplitude relative de ces réflexions parasites dépend de l'importance des discontinuités (0.1 pour le générateur à diode tunnel et la tête d'échantillonnage et 0.01 pour une paire de connecteurs APC-7).

La localisation de ces discontinuités peut se faire aisément à

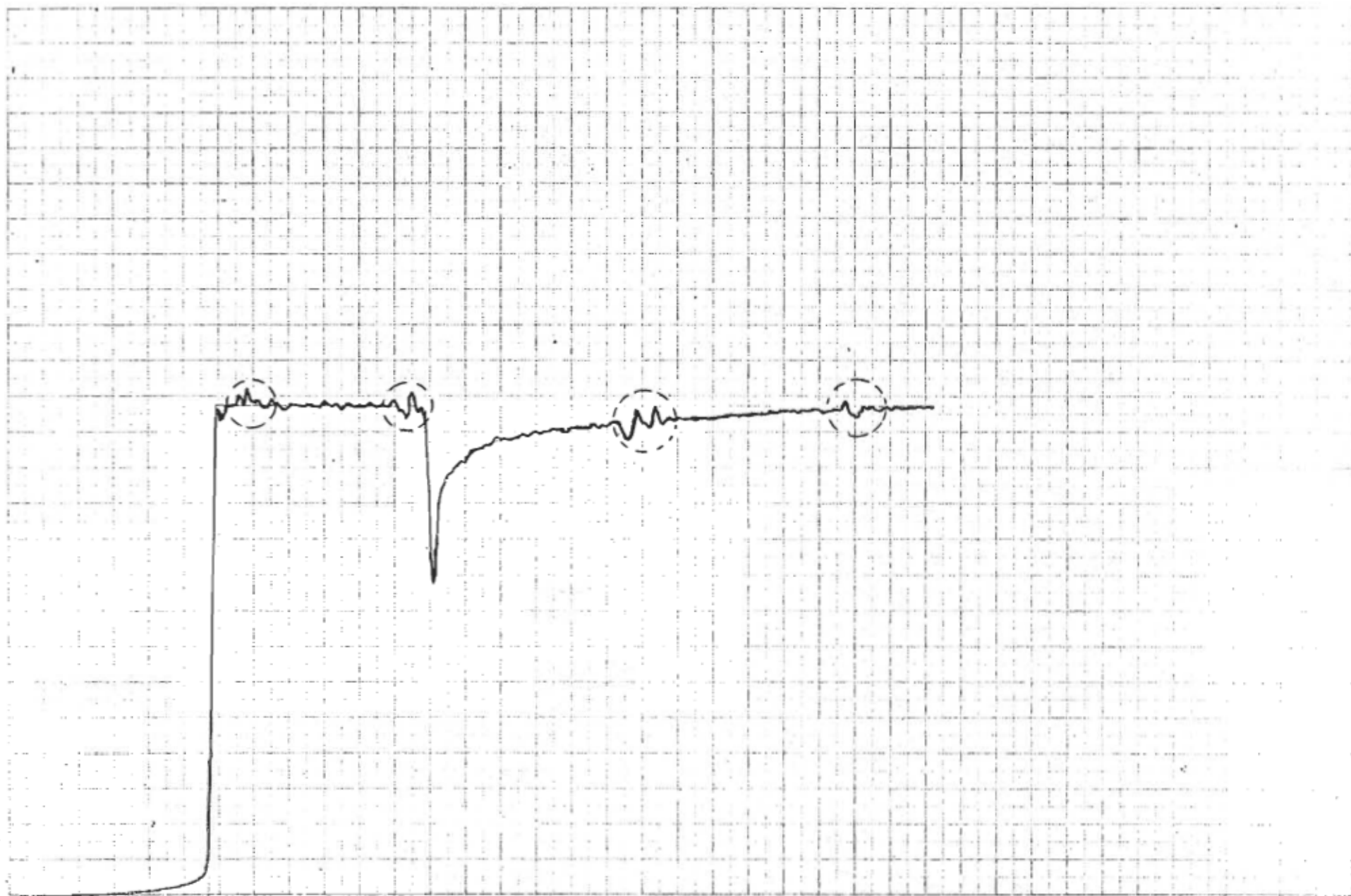


Figure 3.12: Effets des réflexions parasites sur le signal observé.

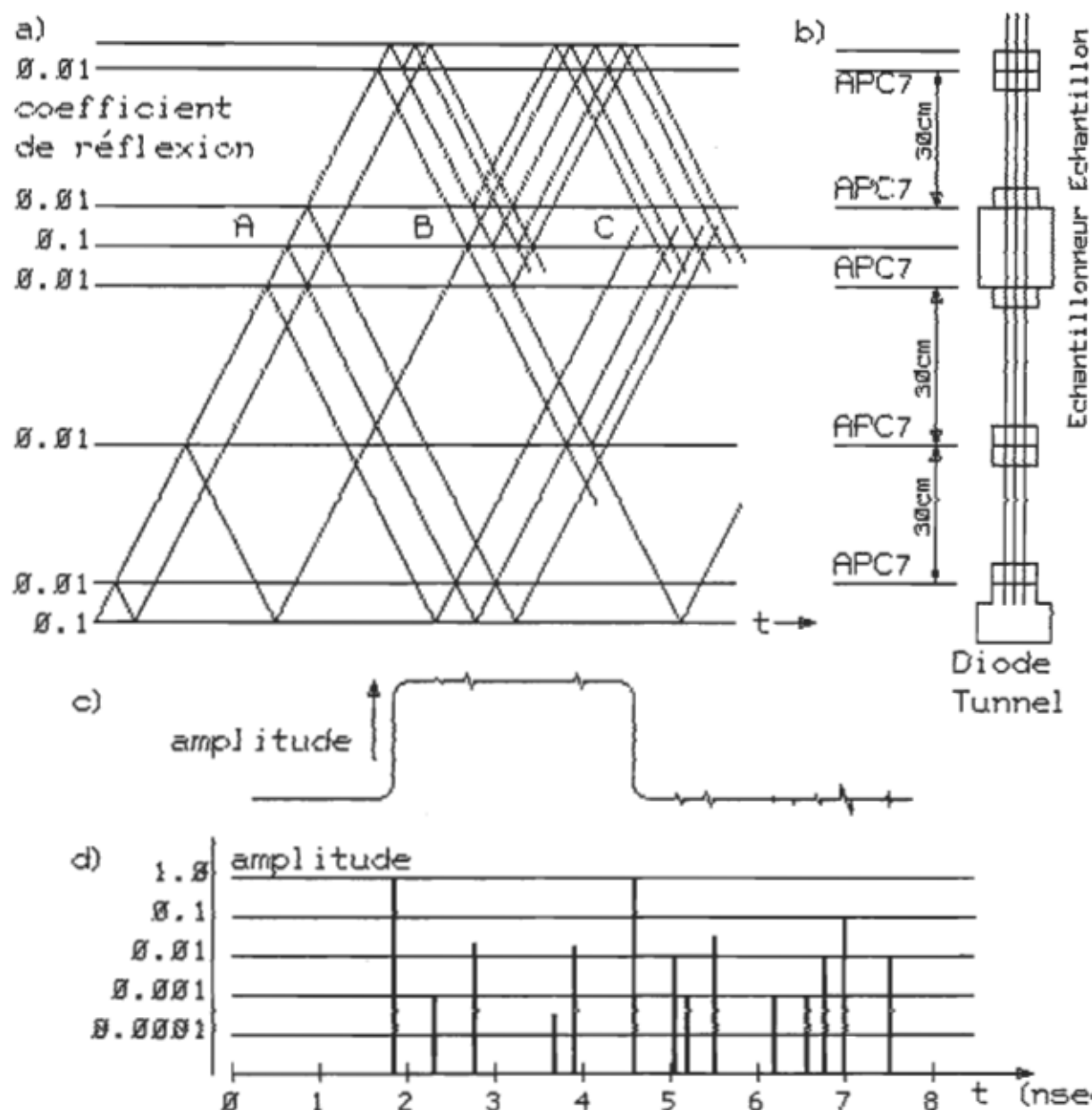


Figure 3.13: a) Graphique distance-temps des réflexions multiples. b) Système de mesure. c) Forme d'onde montrant les réflexions parasites. d) Amplitude des contributions au signal.

partir des longueurs des lignes coaxiales situées de part et d'autre de la tête d'échantillonnage (voir figure 3.13 [4]). Un choix judicieux des longueurs des lignes permet, en conséquence, de s'affranchir de la plupart des réflexions parasites en les rejetant en grande partie hors de la fenêtre d'observation.

3.3.2 NON-LINEARITES DU SYSTEME

Plusieurs sources distinctes d'erreurs systématiques contribuent à une non-linéarité du système. La première et la plus importante doit être attribuée à la tête d'échantillonnage. En effet bien que le constructeur définit la zone dynamique de la tête à ± 1 volt, les études qui ont été réalisées [5], mettent nettement en évidence une non-linéarité accompagnée d'une saturation au-dessus de 800 mV.

Cette erreur systématique affecte donc la zone comprise entre 0.8 et 1 volt. L'échelon incident possédant une amplitude V_0 de l'ordre de 250 mV, l'amplitude maximum que l'on obtiendra (ligne ouverte) sera $2V_0 = 500$ mV. On pourrait à priori penser que ce défaut de linéarité n'affecte pas le signal. Il n'en est rien, car le signal réel prélevé est en fait la superposition du signal de déclenchement (0 à 500 mV) et de la réponse de la diode tunnel qui comme nous l'avons vu précédemment a une amplitude comprise entre 250 et 500 mV.

A titre indicatif, nous avons relevé sur notre système, une tension de déclenchement de 300 mV pour une amplitude du signal global donné par une ligne ouverte de 800 mV. On doit en conséquence rester vigilant et être conscient de ce problème.

Par ailleurs, les non-linéarités de l'amplificateur vertical, du convertisseur A/N et des circuits de déclenchement et de balayage horizontal peuvent également être considérées comme des sources d'erreurs systématiques susceptibles d'affecter les mesures, particulièrement dans la transformation en fréquence, puisque l'application de la transformée discrète de Fourier suppose la linéarité du système de mesure et des échantillons équidistants dans le temps. Néanmoins, dans l'étude du comportement diélectrique d'un matériau, on s'affranchit en grande partie de ces sources d'erreurs, du fait du caractère relatif des mesures.

3.3.3 CALIBRATION ERRONEE DE L'ECHELLE DU TEMPS

Les variations dans la fréquence de répétition de la tension de balayage horizontal (en marches d'escalier) conduisent à un changement de la période du signal analogique à la sortie de l'oscilloscope à échantillonnage. Ces erreurs se manifestent surtout lorsque l'on utilise le système d'acquisition de données pour la moyennisation additive. En effet, durant l'intervalle d'acquisition la période des signaux additionnés peut changer quelque peu, elle doit être contrôlée et éventuellement corrigée afin de ne pas modifier l'échelle des temps.

Pour remédier à cette erreur, nous avons remplacé dans les circuits de balayage horizontal de l'oscilloscope la partie RC qui détermine la valeur de la période par une capacitance offrant une grande stabilité thermique et un potentiomètre à haute résolution qu'on a placé à l'extérieur de l'oscilloscope et qui associé à un

compteur de fréquences, permet un contrôle fin et continu de la période de balayage [6].

De plus, l'oscilloscope à échantillonnage opérant en temps équivalent, il est difficile d'établir une fonction de corrélation entre l'échelle de temps du signal mesuré par le système d'acquisition et le temps réel. En effet, une telle relation qui dépend directement de la vitesse de conversion A/N et du facteur d'expansion horizontale de l'oscilloscope à échantillonnage, est également tributaire de la fréquence de répétition du signal dans la ligne coaxiale et de la densité des points balayés (voir chapitre IV).

Pour calibrer l'échelle du temps nous avons utilisé une méthode directe qui consiste à mesurer (dans les mêmes conditions que celles utilisées dans nos expériences) un signal de référence ayant une durée réelle T_0 . Ce signal occupe un certain nombre de canaux (n) dans la mémoire visuelle du système d'acquisition et l'intervalle fixe Δt entre deux canaux successifs est ainsi déterminé avec précision par le rapport T_0/n . Pour se faire, nous avons utilisé un court-circuit ajustable et un filtre passe-haut qui génèrent le signal de référence. Cette combinaison produit un pic bien prononcé qu'on peut décaler à volonté en déplaçant le court-circuit.

3.3.4 DISTORTION DES SIGNAUX OBSERVES

L'impulsion produite par le générateur à diode tunnel est altérée par plusieurs types de distortions qui modifient la forme de l'onde originale. Parmi ces distortions, on trouve un signal ondulatoire qui se superpose à la ligne de base de l'échelon incident.

En présence de l'échantillon diélectrique dans la ligne coaxiale, cette distortion basse fréquence agit à son tour sur la réponse observée et perturbe le signal aux "temps longs" (voir figure 3.14). Il est en plus très difficile avec un telle distortion d'établir le niveau de base de la réponse observée; ce point est d'une importance capitale car la mauvaise détermination de la ligne de base conduit nécessairement à des erreurs qui se répercutent sur tous les résultats obtenus.

Afin de minimiser les effets des distortions parasites, nous avons pris deux enregistrements pour chaque mesure (cellule vide et cellule remplie avec l'échantillon diélectrique). La réponse du diélectrique est alors obtenue en effectuant la différence entre les deux enregistrements. Nous procédons de la même façon pour obtenir l'impulsion incidente, en remplaçant l'interface air-diélectrique par un court-circuit (voir paragraphe 5.1.3). La figure 3.15 montre la nette amélioration apportée sur les enregistrements.

Il est important de souligner ici que la méthode que nous avons développée pour contrôler la dérive temporelle permet une parfaite juxtaposition des échelles des temps des divers enregistrements. Ceci élimine le besoin de les recalculer par une méthode de calcul numérique. Pour vérifier la juxtaposition des enregistrements, on peut facilement comparer les réflexions parasites produites dans la ligne précédant la cellule de mesure. Ces réflexions sont indépendantes des réponses observées (voir figure 3.15).

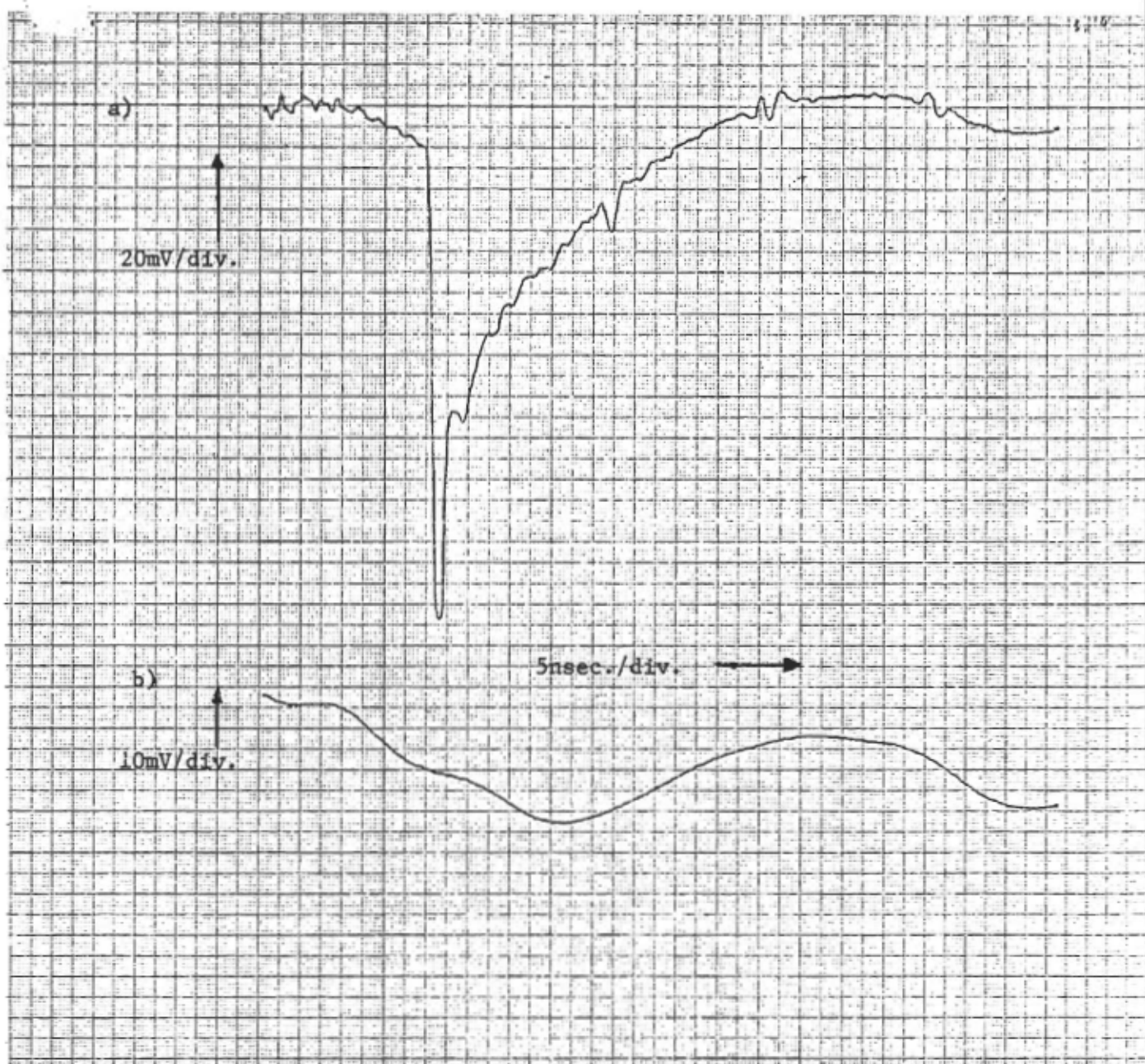


Figure 3.14: En a) Résultat de la superposition de la distortion montrée en b) sur le signal observé.

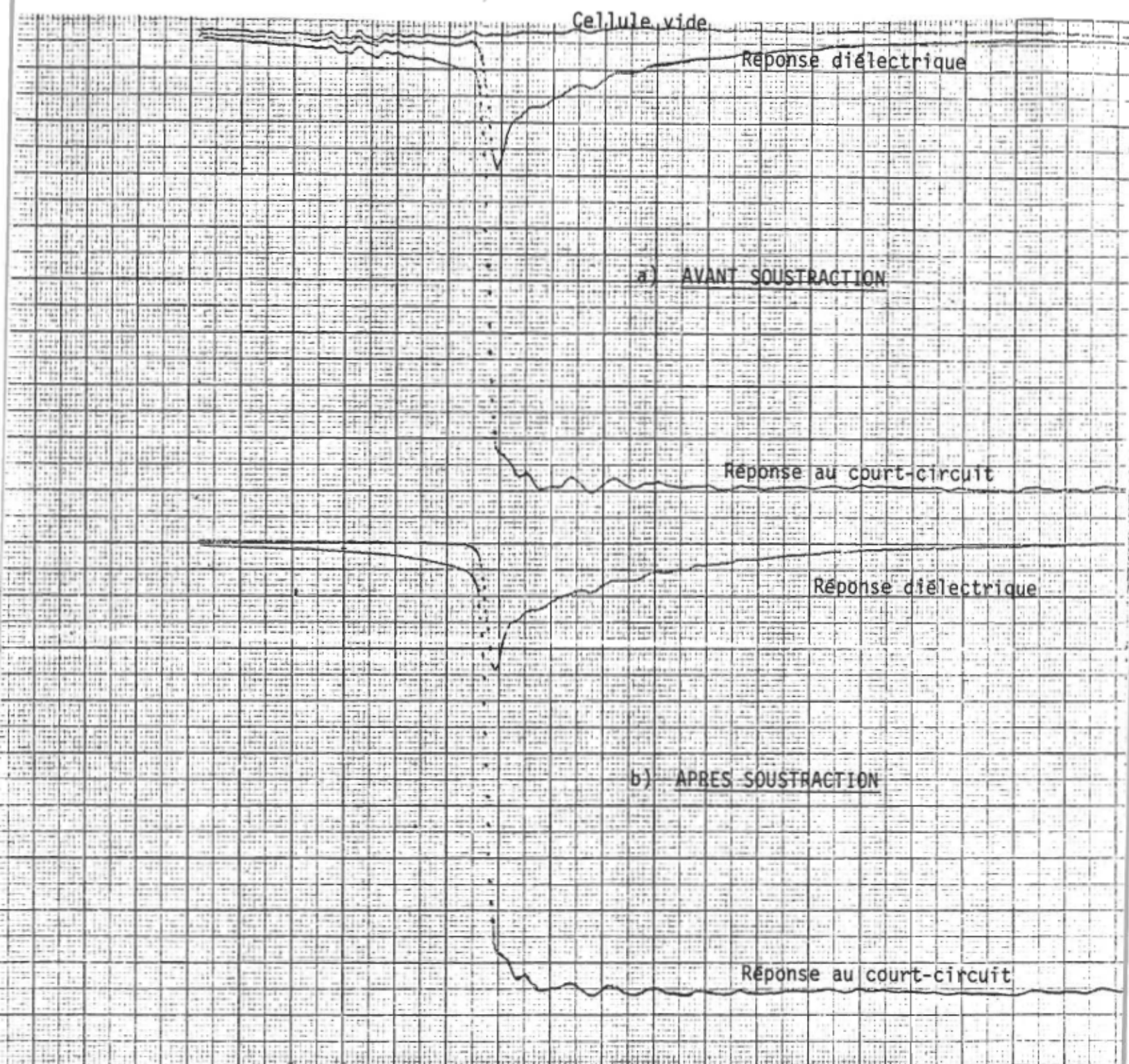


Figure 3.15: Procédure de minimisation des distortions des signaux mesurés.

3.4 LOGICIEL POUR L'ANALYSE DES DONNEES EXPERIMENTALES

L'analyse numérique des données expérimentales (1024 points /enregistrement) a été faite en "time sharing" sur l'ordinateur central CDC6400 de l'Université suivant un algorithme conçu pour effectuer l'analyse complète de la réponse du diélectrique étudié. Le programme que nous avons mis au point à cette fin est multi-optionnel et possède les caractéristiques suivantes:

(a) analyses dans le domaine temporel à partir des équations développées au 1^{er}, 2^{ème} et 3^{ème} ordre qui sont données respectivement par (2.38), (2.40) et (2.41) pour $t < T_m$ et par (2.43), (2.45) et (2.46) pour $t > T_m$. Le programme utilise les simples lois des sommes trapézoïdales de Simpson et de Newton pour effectuer les intégrations numériques de $R(t)$, de sa convolution et de leurs dérivées. Pour compléter les résultats de l'analyse temporelle, le programme détermine la valeur de (ϵ_∞) d'après le comportement à court terme donné par l'équation (2.54).

(b) en plus du calcul de la valeur numérique de $\Phi(t)$ à des intervalles réguliers Δt [Δt étant la cadence de numérisation du signal $R(t)$], le programme détermine par la méthode des moindres carrés les valeurs optimisées de $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ et de T qui reproduisent $\Phi(t)$. Ceci est fait à l'aide d'un sous-programme NLWOOD [7] qui, à partir des résultats de l'intégration numérique, calcule les coefficients de la fonction de réponse diélectrique $\Phi(t) = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)[1 - \exp(-t/T)]$. En addition à ces coefficients, ce programme donne en outre:

- le degré d'exactitude avec lequel la fonction analytique pour

$\Phi(t)$ (incorporant les valeurs des coefficients déterminés) reproduit les résultats numériques.

- le degré de précision de chacun des coefficients calculés.
- une estime de l'incertitude pour chaque coefficient exprimée pour un intervalle de confiance de 95% .
- une courbe des résidus.
- une courbe de distribution cumulative des résidus; c'est-à-dire que le programme trace les résidus par ordre de grandeur sur une grille de "probabilité normale de la fréquence cumulative". Si les résidus sont distribués normalement, les points doivent se situer approximativement sur une ligne droite avec une moyenne nulle. La hauteur de la ligne droite fournit une estime de la moyenne de la population et sa pente fournit l'écart type. Le but de cette courbe n'est pas de montrer l'écart type, mais plutôt de voir si la structure d'erreur possède une apparence normale (gaussienne).

(c) analyses dans le domaine fréquentiel de l'équation (2.70) dans le cas d'une terminaison adaptée et de l'équation (2.74) dans le cas d'une terminaison circuit ouvert. On utilise un sous programme de transformation discrète de Fourier basée sur la méthode de Samulon [8], qui calcule les parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence que nous faisons varier suivant une loi logarithmique. Pour déterminer la fréquence de relaxation avec précision, ce programme localise automatiquement la fréquence correspondant au maximum de l'absorption diélectrique et reprend les calculs autour de ce point en dilatant l'axe des fréquences.

(d) même que (c) mais utilisant la transformée de Fourier d'une rampe analytique comme impulsion incidente.

(e) détermination du temps zéro en extrapolant le front descendant de la réponse diélectrique jusqu'à la ligne de base. On utilise cette méthode de référence quand on effectue l'analyse avec une rampe analytique.

(f) le temps zéro sur les deux enregistrements est défini comme étant celui de deux points correspondants (même numéro de canal) et situés respectivement dans la partie du signal précédant la réponse diélectrique et celle précédant la réponse du court-circuit.

(g) corrections analytiques des erreurs de troncature, en extrapolant la partie finale du signal mesuré au-delà de la fenêtre d'observation. On utilise alors le sous-programme NLWOOD [voir(b)] pour trouver les coefficients de l'exponentielle représentant le signal de réponse.

(h) solutions approximatives de l'équation (2.70) en utilisant le développement en série de la fonction xcothx .

(i) solution numérique "exacte" de l'équation (2.70) en utilisant la technique de Müller [9] pour résoudre une équation quadratique complexe.

(j) représentations graphiques de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence et de ϵ'' en fonction de ϵ' .

Etant donnée la longueur du logiciel utilisé, il nous est impossible de le reproduire intégralement dans ce travail.

3.5 MODELES EMPIRIQUES DES SIGNAUX MESURES EN SDT

Quand on fait une transformation de Fourier discrète sur un signal expérimental échantillonné à des intervalles de temps égaux, on s'interroge sur la fidélité de la transformation et sur l'influence des erreurs qui lui sont associées. Parmi ces erreurs on trouve notamment: l'erreur de troncature, l'erreur du pas d'échantillonnage ("aliasing error") et l'erreur de quantification du signal analogique. Pour répondre à ces questions, il faut effectuer des tests sur un signal de référence dont on connaît parfaitement la transformée de Fourier. De tels signaux nous aident à évaluer les effets de chaque erreur et nous permettent de vérifier la validité des corrections apportées aux résultats de la transformation.

Afin de générer les valeurs numériques des signaux de référence, nous avons développé les deux fonctions analytiques suivantes:

$$\begin{aligned}
 f_1(t) &= 0, & t < a \\
 &= A \cdot (t-a)/(b-a), & a < t < b \\
 &= A \exp[-c(t-b)], & t > b.
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

et

$$\begin{aligned}
 f_2(t) &= 0, & t < a \\
 &= -A \cdot (t-a)/(b-a), & a < t < b \\
 &= B (1 - \exp[-c(t-b)]) - A, & t < b.
 \end{aligned}
 \tag{3.2}$$

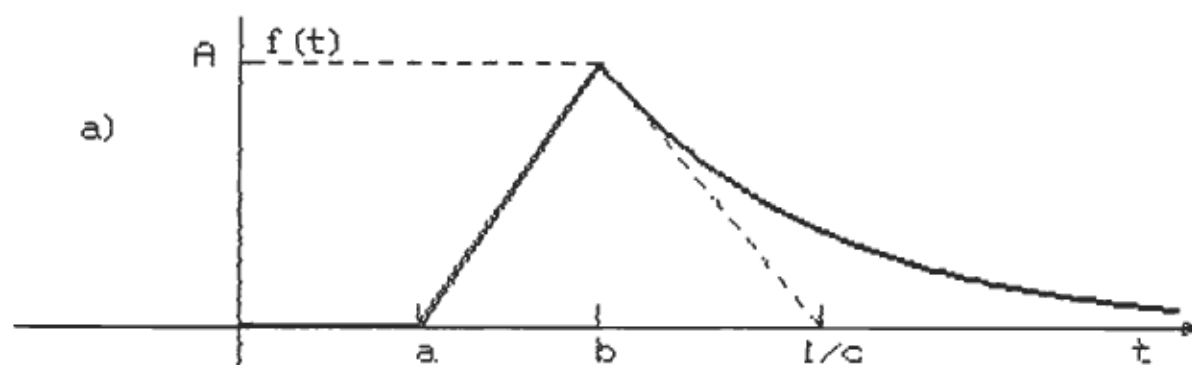
Les courbes représentatives de ces fonctions analytiques sont données respectivement sur les figures 3.16 et 3.17 et leurs transformées de Fourier s'expriment par:

$$\begin{aligned}
 F_1(j\omega) &= [A/(b-a)(j\omega)] \{ \exp(-j\omega b)[j\omega a - j\omega b - 1] + \\
 &\quad \exp(-j\omega a) \} + A \exp(-j\omega b)/(j\omega + c)
 \end{aligned}
 \tag{3.3}$$

et

$$\begin{aligned}
 F_2(j\omega) &= - [A/(b-a)(j\omega)] \{ \exp(-j\omega b)[j\omega a - j\omega b - 1] - \\
 &\quad B \exp(-j\omega b)/(j\omega + c) + (B-A) \exp(-j\omega b)/j\omega.
 \end{aligned}
 \tag{3.4}$$

En plus de leur simplicité et de leur grande utilité dans le développement des programmes de transformées de Fourier et dans l'élaboration des méthodes de corrections, l'attrait majeur des fonctions analytiques que nous avons utilisées réside dans leur grande ressemblance avec les signaux rencontrés expérimentalement en SDT. Ceci nous permet de simuler les expériences diélectriques réelles et de générer individuellement, les erreurs associées aux mesures expérimentales pour mieux voir leurs effets sur les résultats obtenus.



$$\begin{aligned}
 f(t) &= 0 & 0 < t \leq a \\
 &= A(t-a)/(b-a) & a < t \leq b \\
 &= A \exp[-c(t-b)] & t > b
 \end{aligned}$$

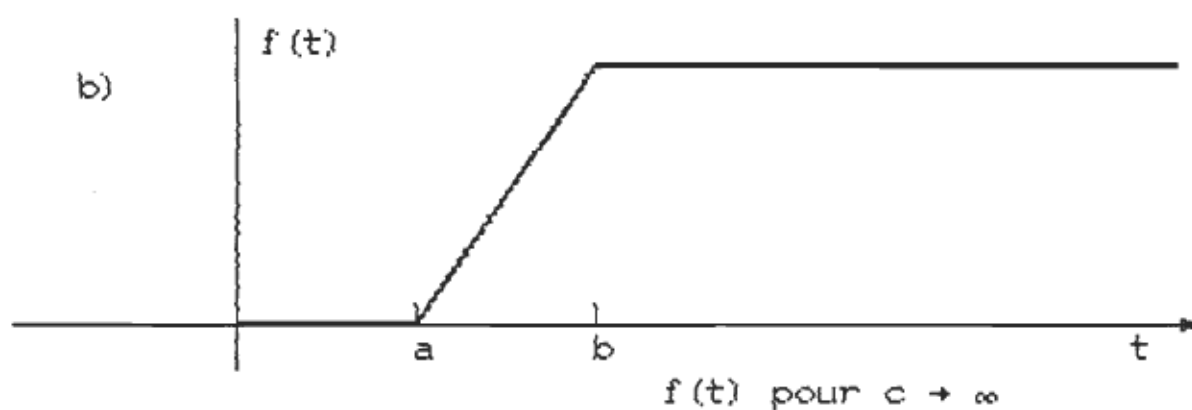


Figure 3.15: Formes analytiques a) de la réponse diélectrique dans le cas d'une terminaison adaptée b) de l'impulsion incidente.

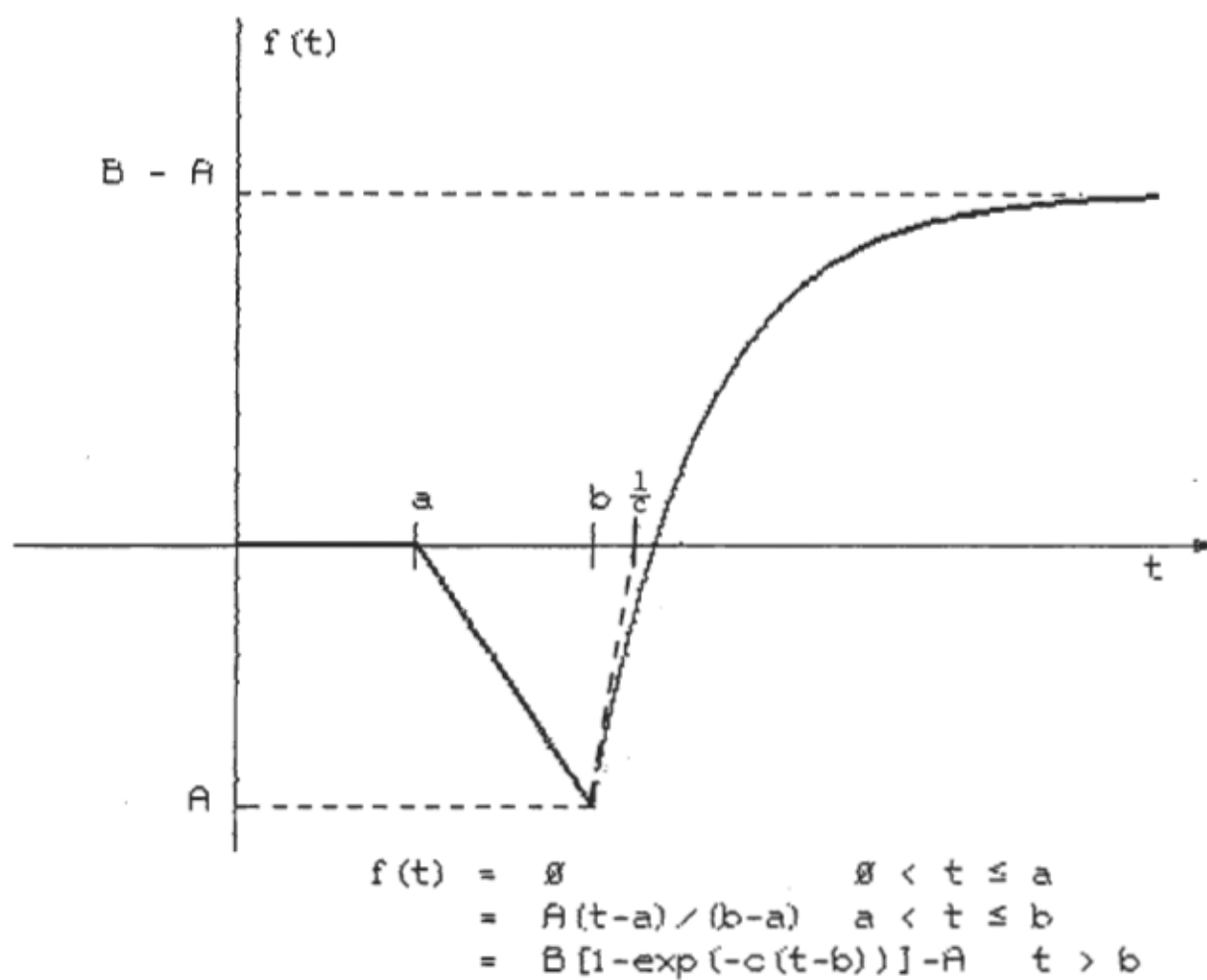


Figure 3.17: Forme analytique de la réponse diélectrique dans le cas d'une terminaison à circuit ouvert.

LISTE DES OUVRAGES CITES DANS LE CHAPITRE III

- 1- W.L. Gans et J.R. Andrews, NBS, Note Technique 672 (1975)
- 2- J.R. Andrews, IEEE Trans. I&M, IM-19, 171 (1970)
- 3- B.J. Elliott, IEEE Trans. I&M, IM-25, 376 (1976)
- 4- H.W. Loeb, G.M. Young, P.A. Quickenden et A. Suggett, Ber. Buns. Phys. Chem., 75, 1155 (1971)
- 5- N.S. Nahman et R.M. Jickling, NBSIR 73-330, (1973)
- 6- R.H. Cole, S. Mashimo et P. Windsor IV, J. Phys. Chem., 84, 786 (1980)
- 7- C. Daniel et F.S. Wood, "Fitting Equations To Data", Wiley & sons Inc., New York, (1971)
- 8- H.A. Samulon, Proc. IRE, 39, 175 (1951)
- 9- D.F. Müller, Math. Tab. Washington, 10, 208 (1956)

CHAPITRE IV

EQUIPEMENT EXPERIMENTAL

INTRODUCTION

Les méthodes de mesures dans le domaine du temps sont divisées en deux grandes catégories: méthodes en temps réel et méthodes en temps équivalent. Une méthode en temps réel ne requiert qu'un seul passage du signal pour acquérir sa forme d'onde. Par contre, une méthode en temps équivalent requiert de multiples passages pour acquérir le signal. Le système SDT se classe dans la deuxième catégorie. C'est un ensemble linéaire d'instruments qui mesure et enregistre l'évolution dans le temps des signaux transitoires dans la région des picosecondes. La caractérisation d'un diélectrique par le moyen d'un tel système consiste à déterminer la réponse de ce diélectrique à une excitation. Celle-ci est une impulsion de tension $V_0(t)$, dépendant du temps, fournie par un générateur. La réponse $R(t)$ du diélectrique est prélevée au moyen d'un détecteur. Il est important de reconnaître qu'aucun détecteur ne permet de relever exactement la dépendance temporelle de $R(t)$. Ils sont tous désavantagés par un certain temps de réponse des circuits électriques qui se traduit par

une intégration des variations trop rapides. Par ailleurs, leur fonctionnement est perturbé par des phénomènes parasites (bruits) qui viennent se superposer au signal mesuré. Il est à noter que cette altération s'applique non seulement au signal de réponse mais également sur l'excitation $V_o(t)$ qui n'est connue que par l'intermédiaire d'une mesure directe.

L'utilisation conjointe d'un système automatique d'acquisition et de traitement des données est d'une importance fondamentale pour les mesures obtenues en SDT. Les avantages qui peuvent provenir d'un système automatique résident dans sa capacité de faire la moyenne des signaux, de traiter les données et de contrôler les mesures.

4.1 MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage expérimental que nous avons réalisé au laboratoire est schématisé sur la figure 4.1. Le système de base consiste en un générateur d'impulsions associé à un oscilloscope à échantillonnage large bande. Une cellule thermostatée et un mini ordinateur complètent le système. Les photographies 4.2 et 4.3 représentent le dispositif expérimental actuel. La source d'excitation est une diode tunnel à temps de montée suffisamment rapide pour permettre de couvrir une bande de fréquence allant du continu au domaine des micro ondes. Le dispositif d'échantillonnage possède la même bande passante. Le mini ordinateur joue trois rôles importants:

- 1) Acquisition et conversion analogique/numérique (A/N) des données.
- 2) Moyennisation des mesures afin d'améliorer le signal mesuré par rapport au bruit du système (S/B).

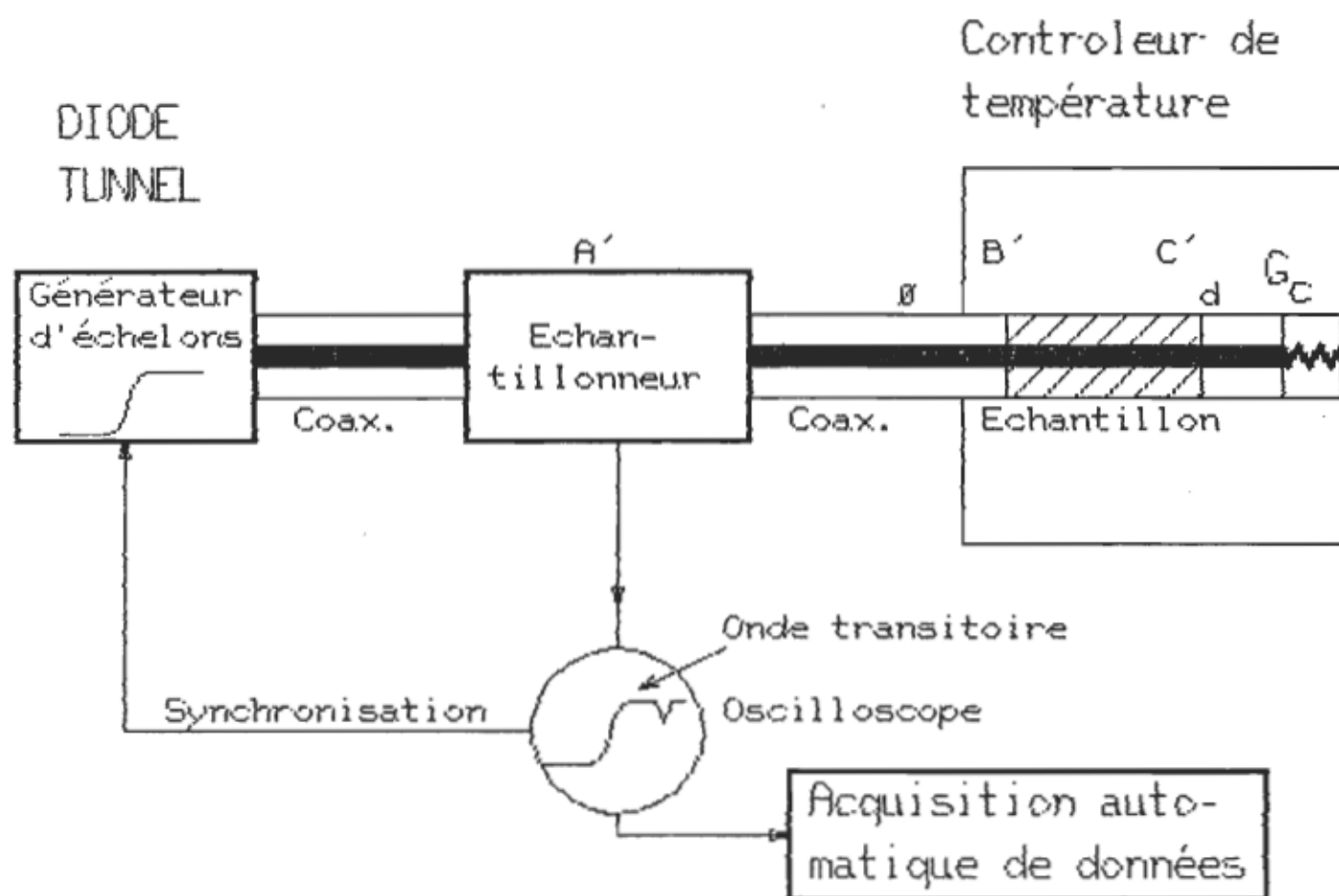


Figure 4.1: Schéma de la configuration expérimentale.

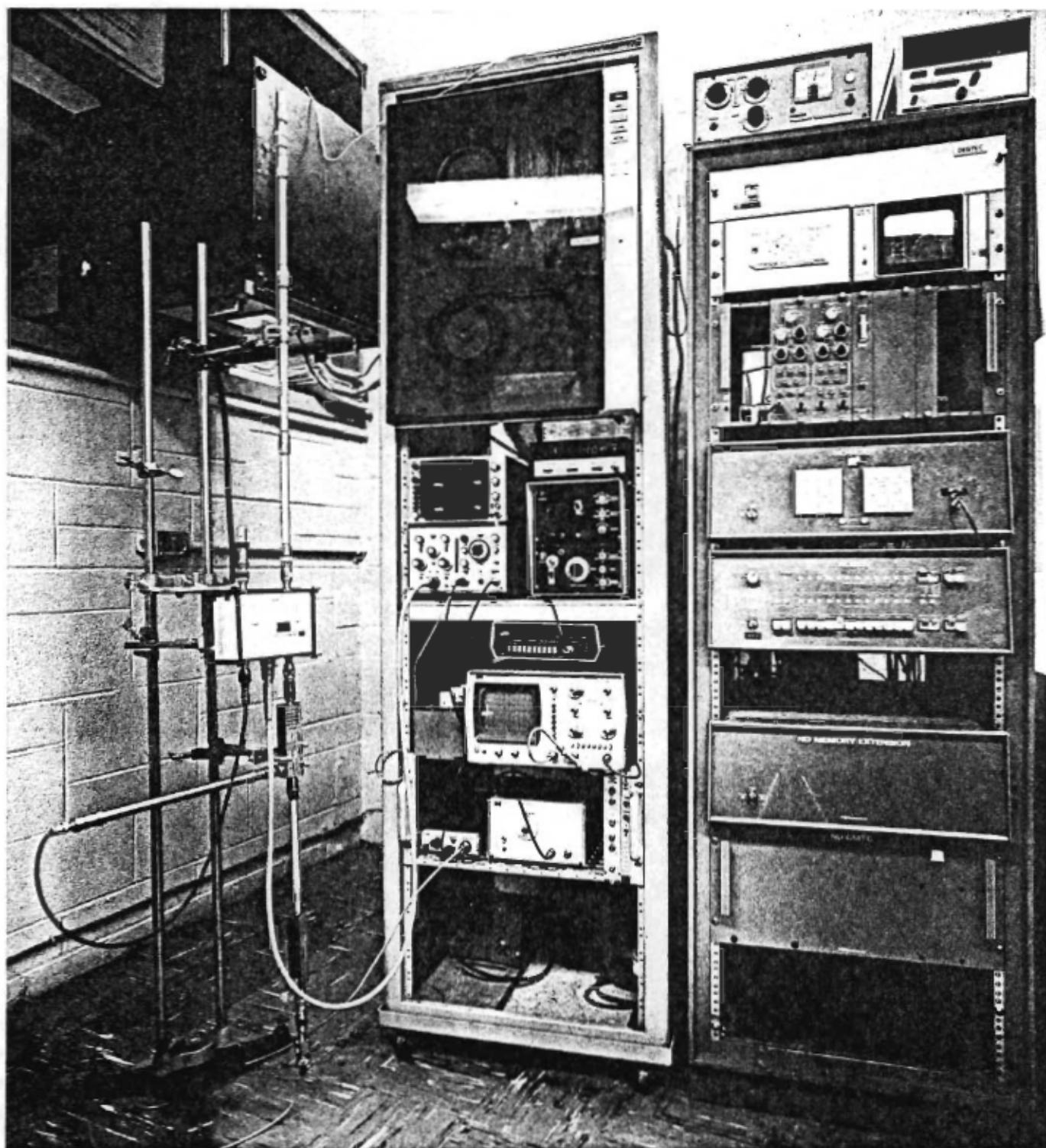


Figure 4.2: Vue de l'ensemble de spectrométrie temporelle et du système de traitement du signal.



Figure 4.3: Vue de l'ensemble de spectrométrie temporelle, du système de traitement du signal et des périphériques.

3) Traitement des données moyennées.

Nous utilisons en outre un thermostat, dont la température est parfaitement contrôlée pour les études thermiques.

4.2 GENERATEUR D'IMPULSIONS A DIODE TUNNEL

Le générateur d'impulsions agit comme source d'excitation. Dans les méthodes classiques de mesure en domaine fréquentiel, les mesures sont effectuées point par point en augmentant progressivement la fréquence d'un oscillateur à onde sinusoïdale. Alors qu'ici le générateur d'impulsions permet d'obtenir simultanément une série "infinie" de fréquences qui sont reliées harmoniquement au fondamental (f_0) du générateur. En pratique cependant, l'espace des fréquences est borné supérieurement car, au delà d'une certaine limite, l'amplitude décroissante du spectre devient plus faible que le niveau de bruit du système.

4.2.1 DEFINITION ET CARACTERISATION DE L'IMPULSION

Théoriquement une impulsion est décrite comme étant une onde de forme rectangulaire qui s'écarte brusquement de l'état initial pour atteindre un état intermédiaire avant de retourner à l'état nominal. En réalité on ne dispose jamais d'une impulsion parfaite comme celle de la figure 4.4. Le signal obtenu présente toujours une certaine déformation comme il est montré sur la figure 4.5 (qui définit les quelques paramètres les plus importants d'une impulsion). En premier lieu, l'impulsion est définie par son amplitude caractéristique. Ses états nominaux (initial et final) sont caractérisés par la ligne de

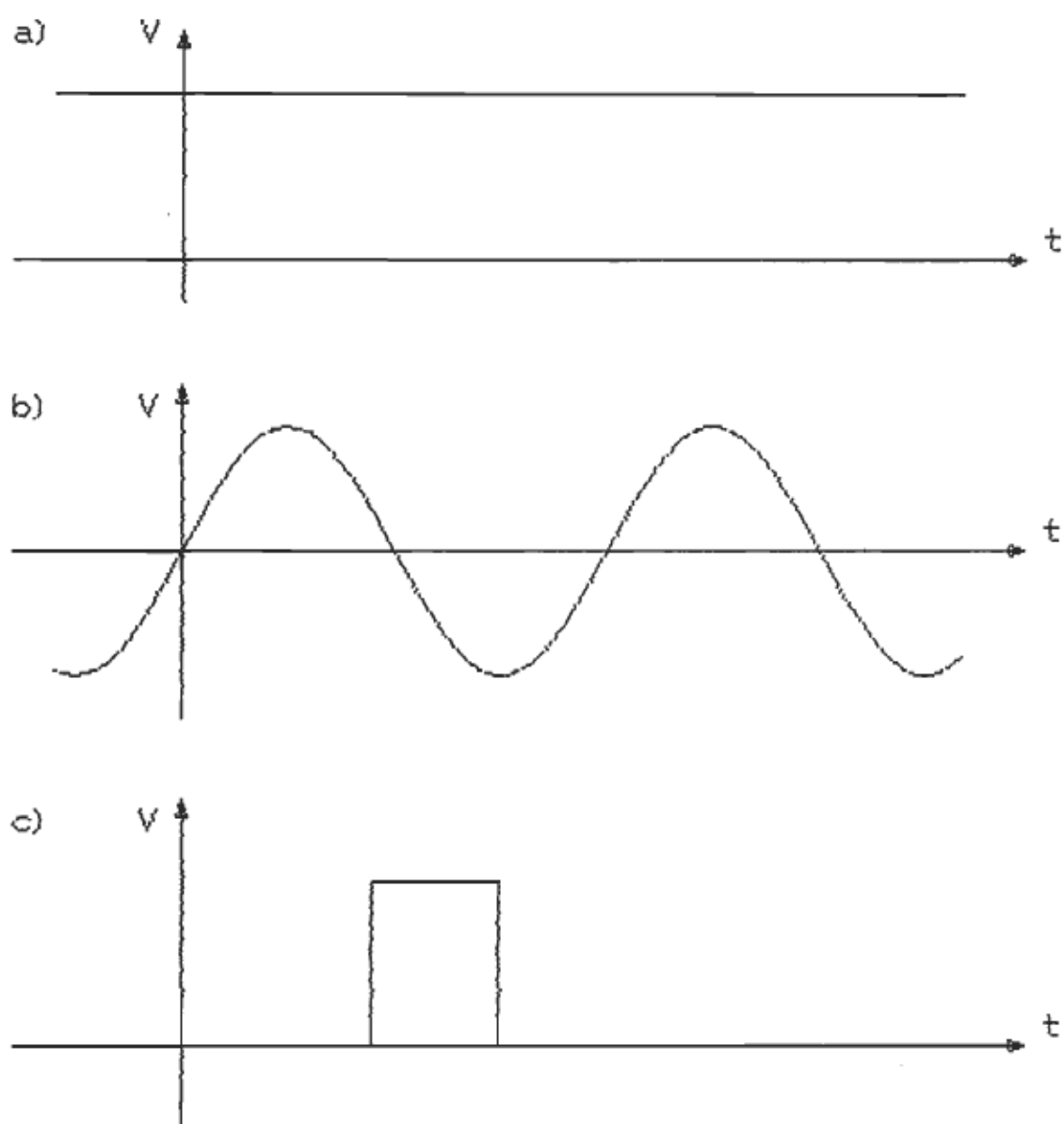


Figure 4.4: a) Tension continue b) Tension sinusoïdale c) Impulsion de tension.

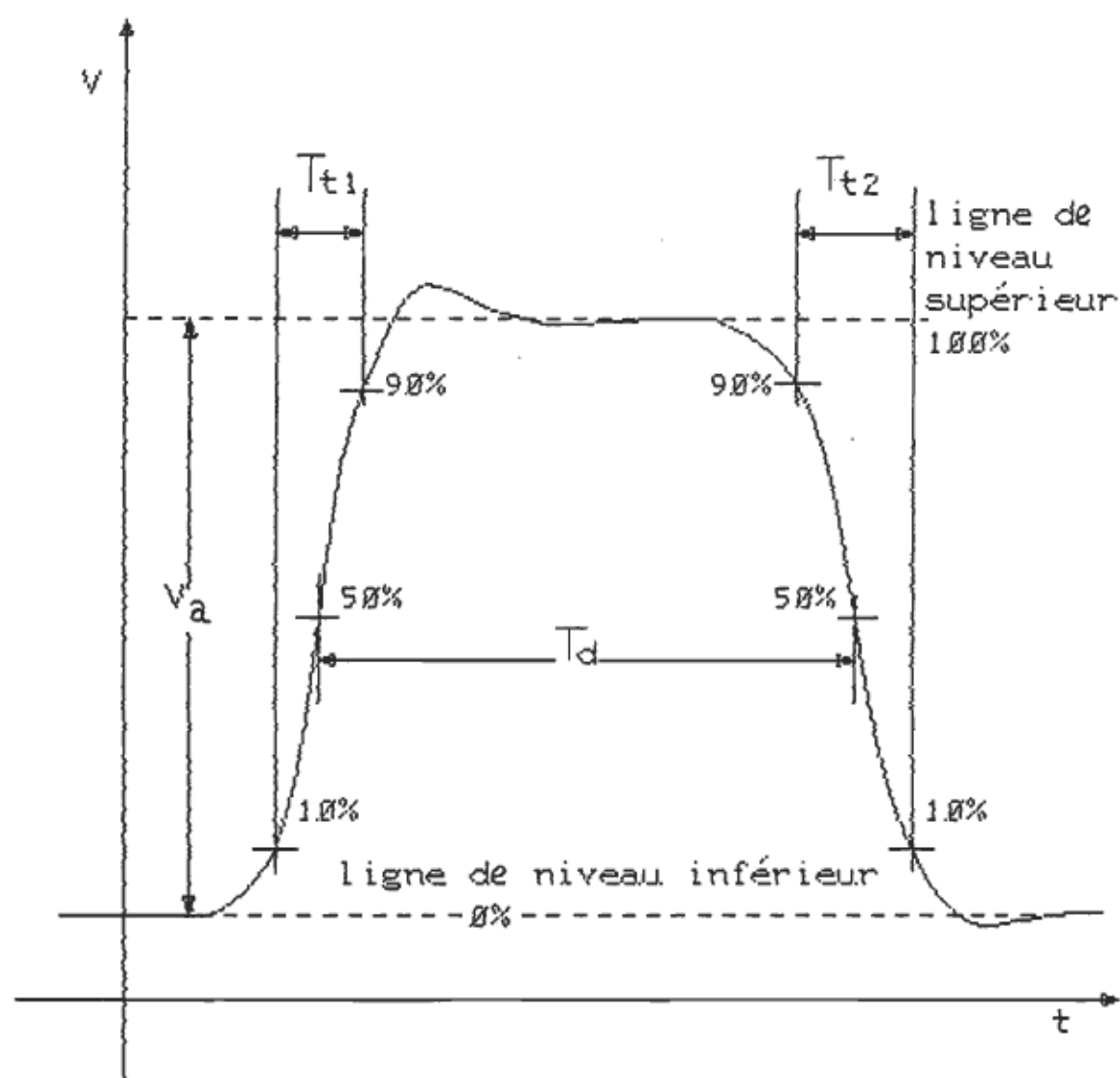


Figure 4.5: Paramètres caractéristiques d'une impulsion réelle.

niveau 0% et son état intermédiaire par la ligne de crête (100%). La différence entre ces deux lignes caractérise l'amplitude (V_a) de l'impulsion. Les paramètres de temps T_{t1} , T_{t2} et T_d dépendent de la détermination préalable des niveaux 0% et 100%. La quantité T_{t1} est le temps de la première transition (encore appelée temps de montée de l'impulsion), c'est le temps nécessaire au signal pour passer du niveau 10% à 90%. De même, T_{t2} est le temps de la dernière transition (ou temps de descente) défini entre 90% et 10%. T_d durée de l'impulsion, est l'intervalle de temps entre les deux points à mi-hauteur.

Si T_d tend vers l'infini, il en résulte un échelon dont la forme est donnée sur la figure 4.6. En pratique cependant, T_d n'est jamais "infinie" et la représentation de l'impulsion par un échelon n'est valable que dans le seul cas où la largeur de la fenêtre d'observation est inférieure à T_d .

La transformée de Fourier d'une seule impulsion est une fonction continue de la fréquence (figure 4.7). Alors que, si l'impulsion est répétée à une fréquence f_0 , sa transformée devient une fonction discrète (figure 4.8) et le spectre de raies ainsi obtenu n'est défini que pour f_0 et ses harmoniques.

4.2.2 LA DIODE TUNNEL

La source solide qui génère les impulsions les plus rapides est la diode tunnel (DT). Sa caractéristique courant-tension (figure 4.9) présente une région de pente négative (située entre V_p et V_v) particulièrement intéressante. Cette zone de conductance

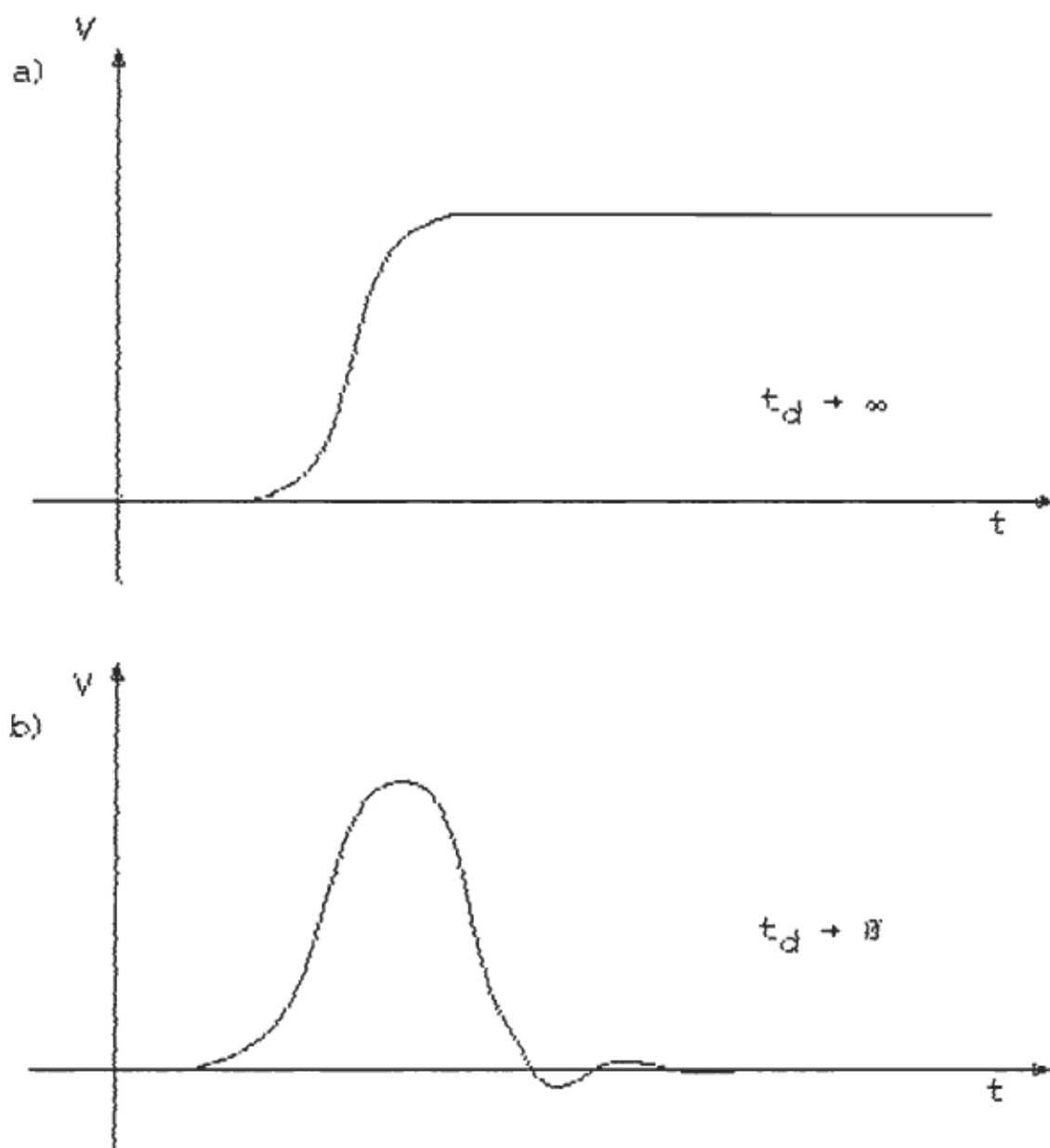


Figure 4.6: Formes d'ondes dans le domaine du temps;
 a) échelon b) impulsion de tension.

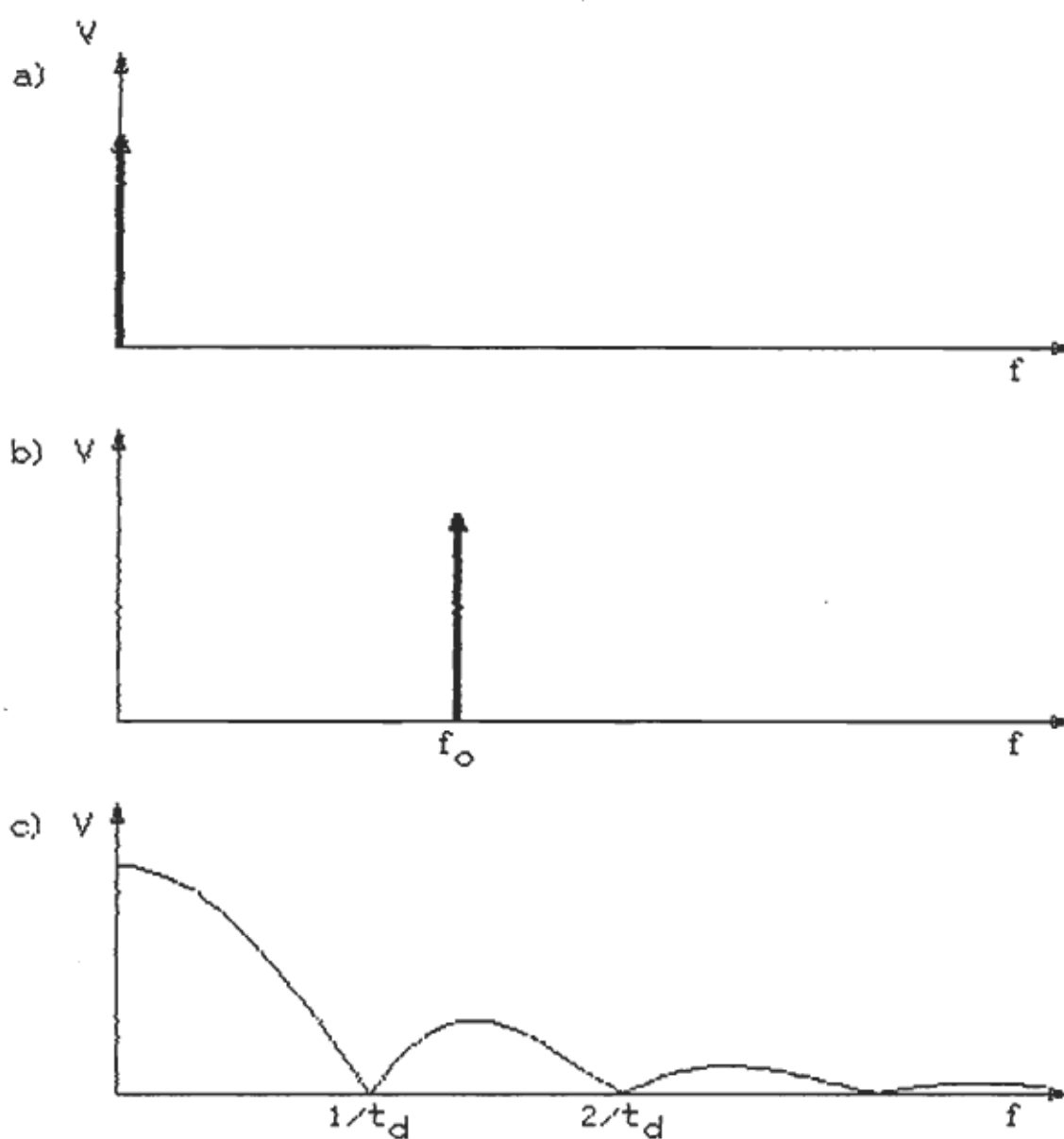


Figure 4.7: Spectre d'amplitude a) d'une tension continue b) d'une tension sinusoïdale c) d'une impulsion de tension.

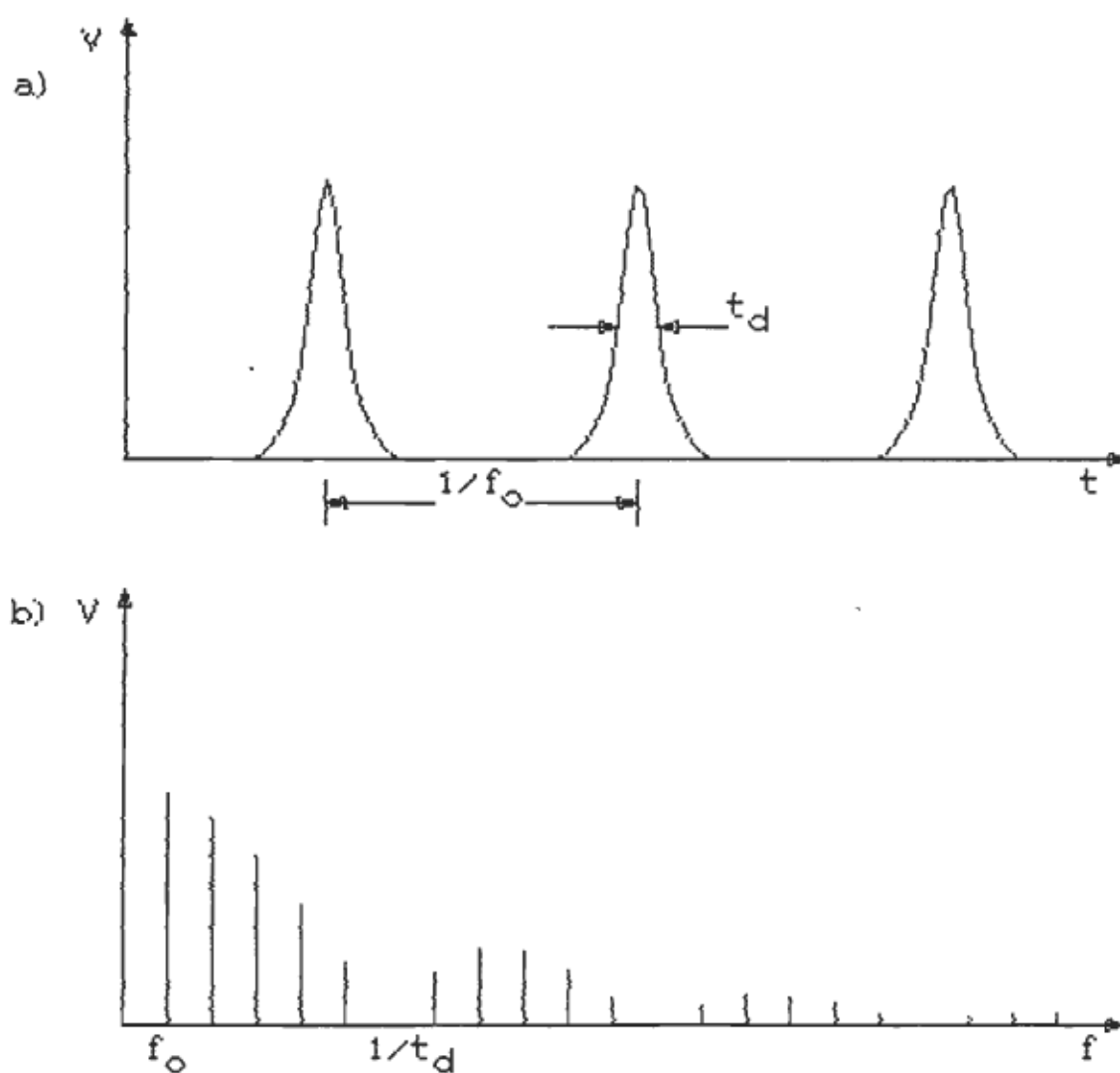


Figure 4.8: a) impulsions répétées
 b) Spectre d'amplitude des impulsions répétées.

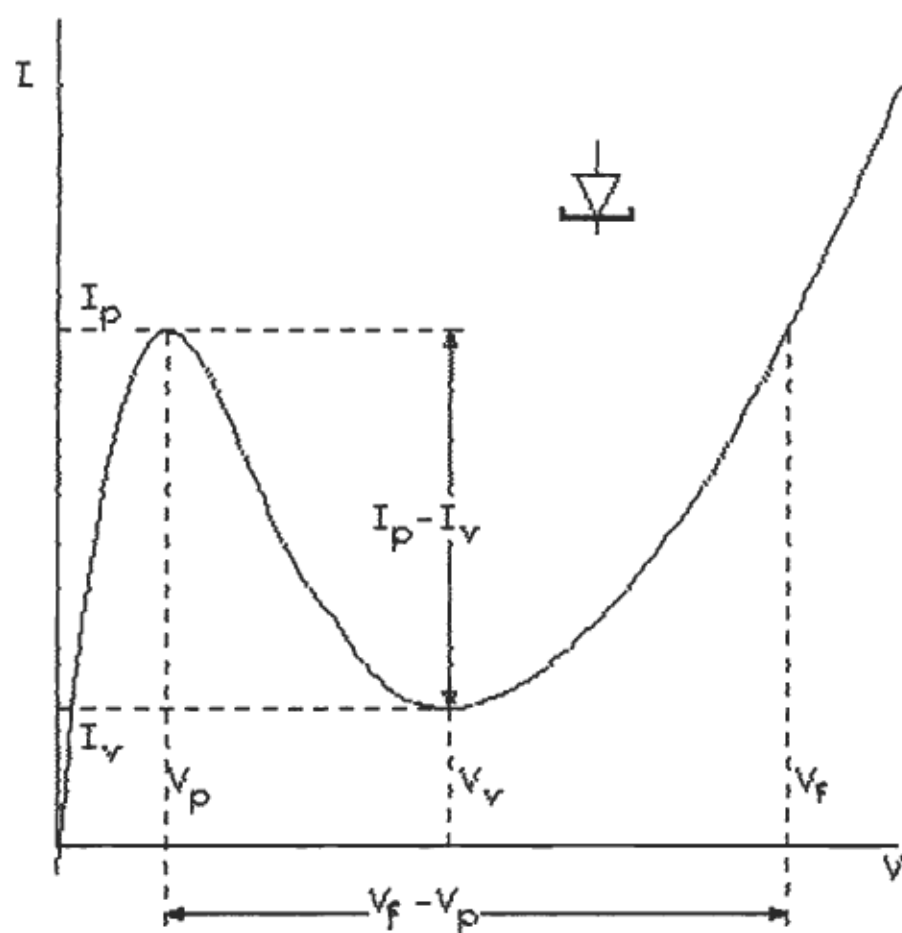


Figure 4.9: Courbe de spécifications de la diode Tunnel.

différentielle peut être utilisée avantageusement comme amplificateur ou commutateur ultra rapide. Comme générateur d'impulsions, la diode tunnel est polarisée légèrement au-dessous du maximum (V_p, I_p) au moyen d'un courant constant I_c . Si un petit courant de déclenchement I_d est ajouté de telle sorte que $I_c + I_d > I_p$, la diode commute rapidement à son seul état stable possible (V_f, I_p). Le temps de transition de V_p à V_f est situé entre 1 ns et 20 ps pour la plus rapide (germanium de type P). La forme d'onde obtenue est donnée sur la figure 4.10.

4.2.3 LE GENERATEUR D'IMPULSIONS hp-1105A/1106B

La figure 4.11 donne une représentation schématique du générateur d'impulsions à diode tunnel utilisé dans nos mesures. Ce dispositif (construit par la compagnie Hewlett-Packard) est constitué d'une monture à diode tunnel hp-1106B et d'un bloc de polarisation hp-1105A. Ce dernier joue le rôle d'excitateur de la DT, il est composé d'une source de tension stabilisée, d'un circuit différentiateur et d'un circuit de contrôle de sensibilité afin d'optimiser le fonctionnement de la DT. La source de tension basse impédance fournit le courant de polarisation I_c qui maintient la diode à un niveau stable préalable au déclenchement de l'impulsion. Le déclenchement répétitif de la DT se fait par l'intermédiaire d'un courant externe I_d appliqué à l'entrée du bloc de polarisation et transmis par le circuit différentiateur vers la sortie. Celle-ci étant stabilisée pour minimiser les excitations aléatoires de la diode. Par ailleurs, la sortie est isolée de façon à interdire le retour des signaux provenant de la diode. Très fragile, la diode est protégée contre les chocs mécaniques par un boîtier métallique. En outre, elle est munie d'un adaptateur d'impédance et d'un circuit d'isolation (6 dB)

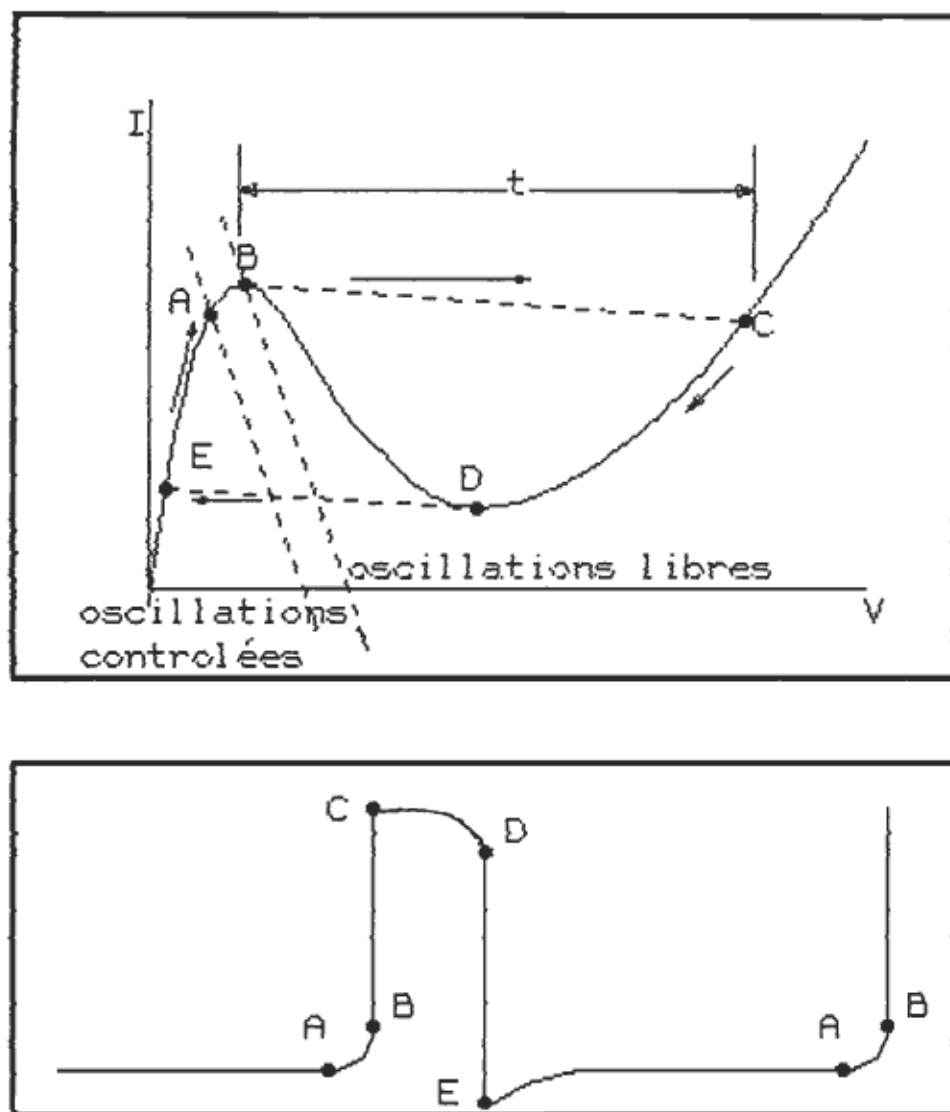


Figure 4.10: Forme d'onde typique donnée par une diode Tunnel.

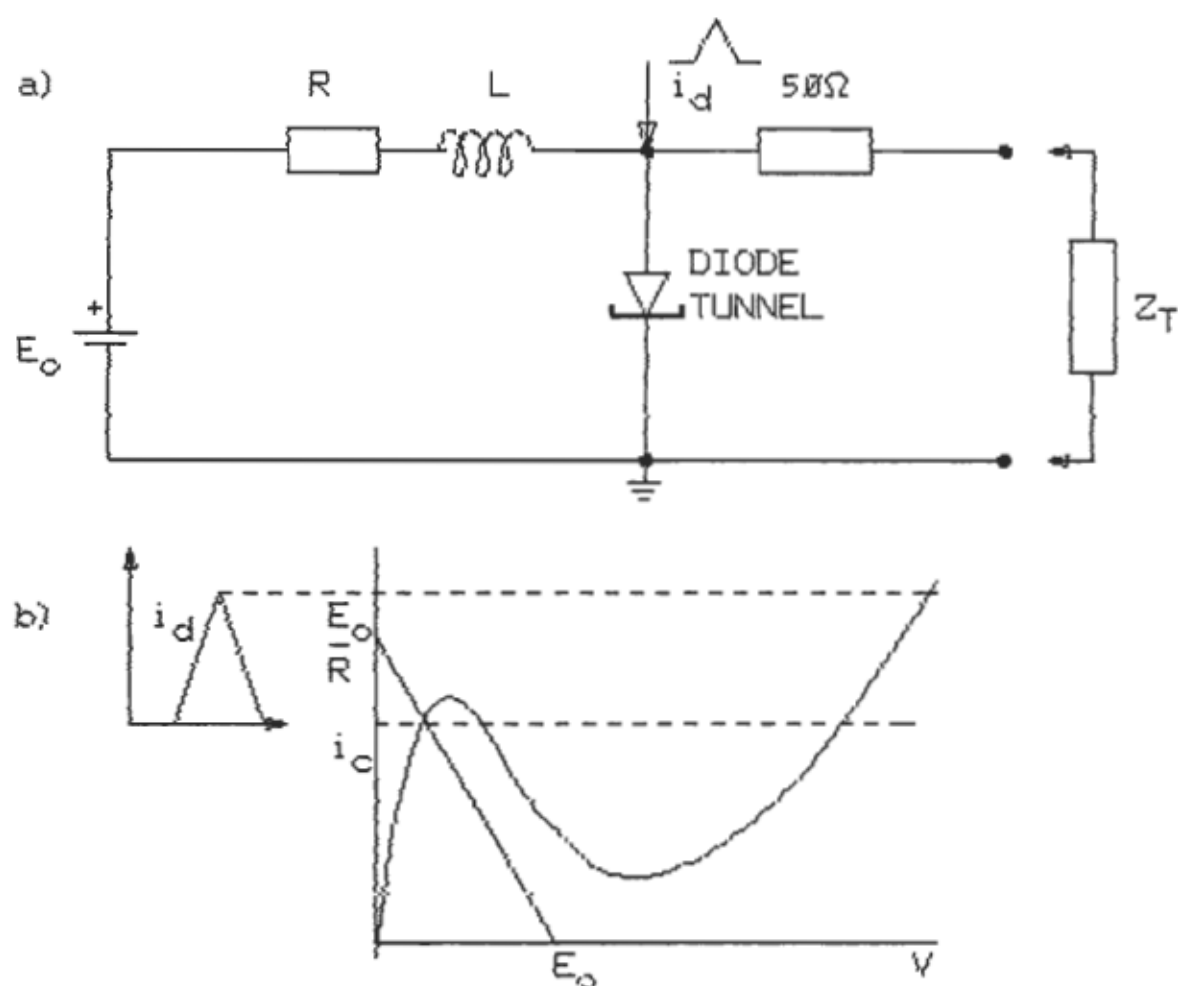


Figure 4.11: a) Représentation schématic d'une diode tunnel connectée à une ligne d'impédance 50Ω
 b) Caractéristique $I=f(V)$ d'une diode tunnel avec la droite de polarisation et l'impulsion de déclenchement.

pour maintenir au mieux le temps de transition rapide. L'interconnexion entre le bloc 1105A et la monture 1106B se fait par l'intermédiaire d'un câble coaxial (hp-10132A) d'une impédance de 50 ohms et d'une longueur de 180 cm.

Les spécifications techniques fournies par le constructeur, pour le générateur d'impulsions (1105A/1106B) et pour l'échelon produit (figure 4.12), sont résumées ci-dessous.

SORTIE

TEMPS DE MONTEE: T_{t1} est approximativement de 20 ps, il est dans tous les cas inférieur à 32 ps quand il est observé par l'intermédiaire d'un échantillonneur hp-1011A/1430C associé à une ligne terminée par une impédance de 50 ohms (hp-909A).

DEPASSEMENT: moins de $\pm 7.5\%$ quand il est observé dans les mêmes conditions que ci-dessus.

CHUTE D'AMPLITUDE: moins de 3% dans les premières 100 ns.

DUREE: T_d est approximativement de 3 μ s.

AMPLITUDE: V_a est d'environ 250 mV pour une charge de 50 ohms.

TAUX DE REPETITION: f_0 s'étend de 0 à 100 KHz en fonction du

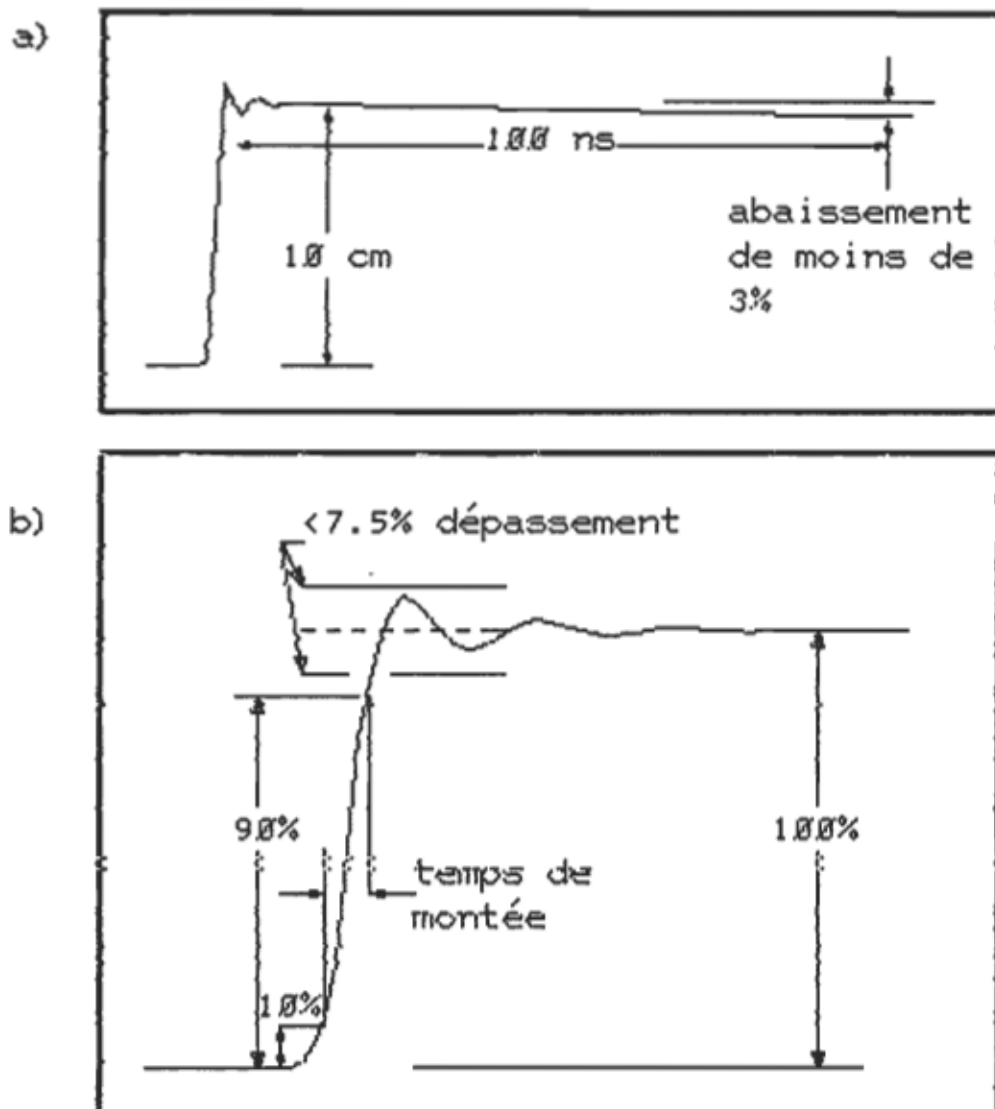


Figure 4.12: Caractéristiques de l'impulsion de la diode tunnel;
 a) à long terme
 b) à court terme.

déclenchement externe. 100 KHz pour un déclenchement interne.

IMPEDANCE: L'impédance caractéristique de sortie est de 50 ohms \pm 2%.

ENTREE (Déclenchement)

TEMPS DE MONTEE: moins de 20 ns. Le "jitter" est inférieur à 15 ps quand la DT est déclenchée par des impulsions synchronisées (Tt1=1ns) provenant de l'échantillonneur hp-1811A (le "jitter" augmente avec Tt1).

DUREE: supérieure à 2 ns.

AMPLITUDE: Minimum requis 0.5 V. Maximum permis 10 V.

IMPEDANCE: 200 ohms (couplée à travers une capacité de 20 pF).

TAUX DE REPETITION: 0 à 100 KHz.

PRECAUTIONS

a) Avec l'échantillonneur hp-1430C, la diode tunnel hp-1106B est conçue pour être uniquement utilisée avec le bloc de polarisation hp-1105A.

b) Avant de connecter la diode tunnel au reste du système, il est indispensable de s'assurer que toutes les tensions présentes ne dépassent pas ± 1 V sur une charge de 50 ohms. On devra en outre s'assurer qu'il n'y a pas de charges électrostatiques sur la ligne à connecter (mise à la terre préalable à la connexion). Un courant de pointe excessif endommagerait gravement la résistance de sortie et la DT.

c) La DT étant un élément très fragile, il est impératif pour sa durée de vie et pour conserver ses performances de ne pas ouvrir le boîtier.

4.2.4 PROBLEMES ASSOCIES AU DECLENCHEMENT DE LA DIODE TUNNEL

L'utilisation d'un générateurs d'impulsions à diode tunnel entraîne des difficultés inhérentes au fait que la DT est un dispositif dipolaire sans aucune isolation entrée/sortie. Dans un montage parallèle, la tension d'entrée se retrouve à la sortie. Dans le cas d'une configuration série, le courant à l'entrée égale le courant à la sortie. Il est dans ces conditions pratiquement impossible de dissocier le signal de déclenchement du signal de sortie. La tension de déclenchement qui s'ajoutera à l'impulsion émise

par la diode est responsable en partie des défauts que l'on remarque sur les niveaux extrêmes (0 % et 100%) et auxquels s'ajoutent les effets de rebondissement liés à la rapidité de la transition. Ces défauts rendent difficile l'évaluation précise des niveaux 0% et 100% nécessaires à la caractérisation de l'impulsion.

La figure 4.13 donne une représentation simplifiée du générateur DT. Dans son état d'équilibre la diode tunnel est polarisée légèrement au-dessous de son courant de bascule. Le signal d'entrée est différencié par C1 en une impulsion de déclenchement qui est additionnée avec la tension de polarisation continue. Le signal résultant est ensuite appliqué (après avoir traverser un filtre passe-bas) à la DT qui bascule alors instantanément et produit une impulsion qui apparaîtra à l'entrée et à la sortie de la monture. Le boîtier de la DT contient également un adaptateur d'impédance de 6 dB qui assure une impédance de sortie de 50 ohms (compatible avec l'impédance caractéristique des lignes). Après son action sur la DT, le signal déclencheur se retrouve à la sortie où il se superpose à l'impulsion générée par la DT. Cette superposition est à la source des distortions que l'on remarquera sur le signal détecté par la tête d'échantillonnage. La figure 4.14 montre le signal déclencheur à la sortie de la monture, avec une tension de polarisation suffisamment basse pour interdire la commutation de la DT. La figure 4.15 représente un signal typique recueilli par la tête d'échantillonnage qui montre la superposition de l'échelon et du signal de déclenchement.

Le principe de fonctionnement de la diode tunnel montre clairement que toute variation du niveau du signal déclencheur ($I_c + I_d$) va modifier le temps nécessaire à la diode pour atteindre son point de

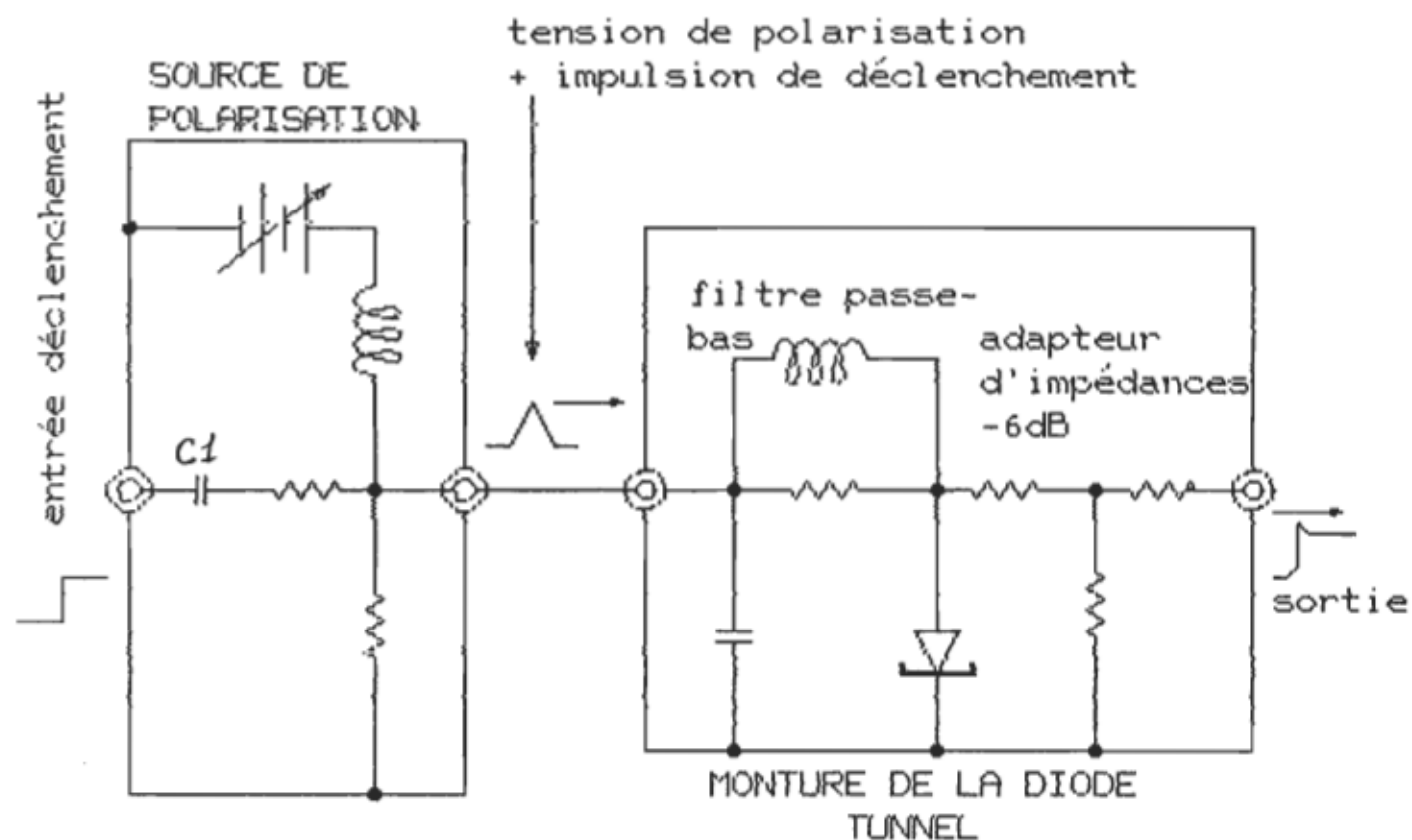


Figure 4.13: Monture de la diode tunnel et schéma typique de la polarisation.

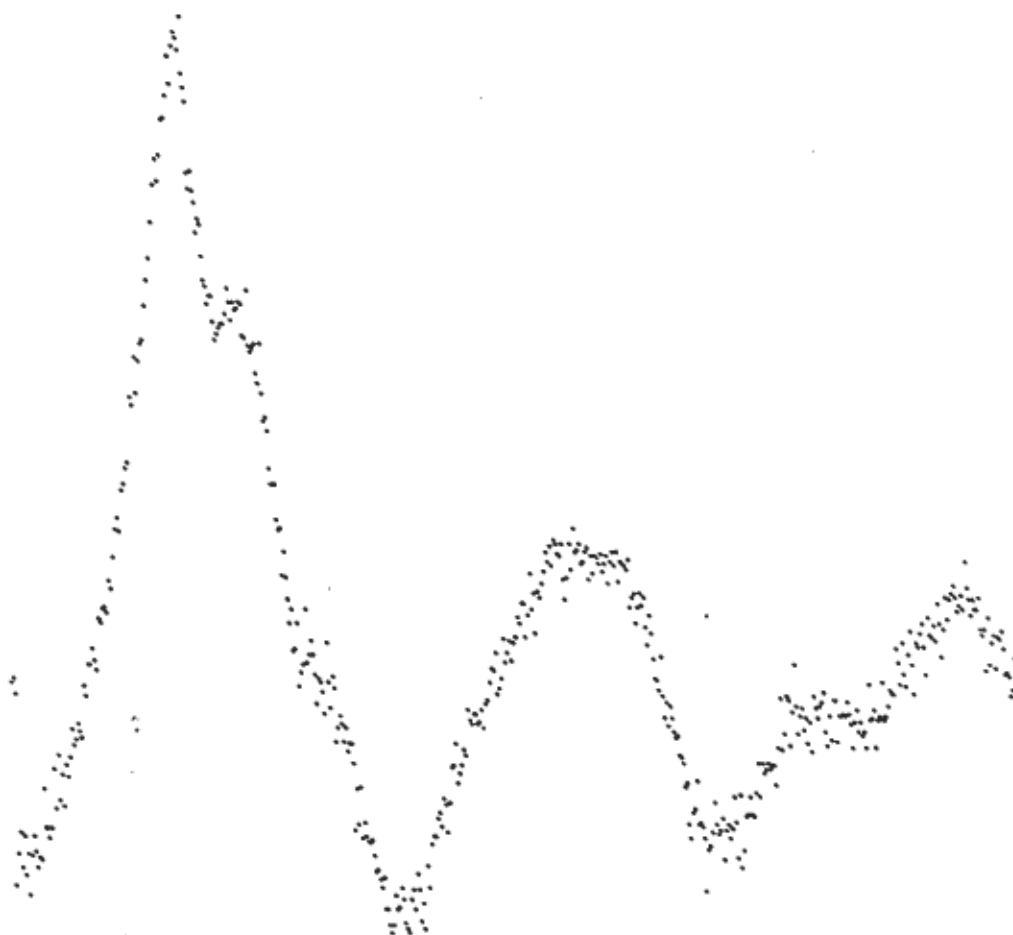


Figure 4.14: Impulsion de déclenchement après passage dans la monture de la diode tunnel. L'amplitude est de 20 mV, juste en-dessous du niveau de déclenchement.

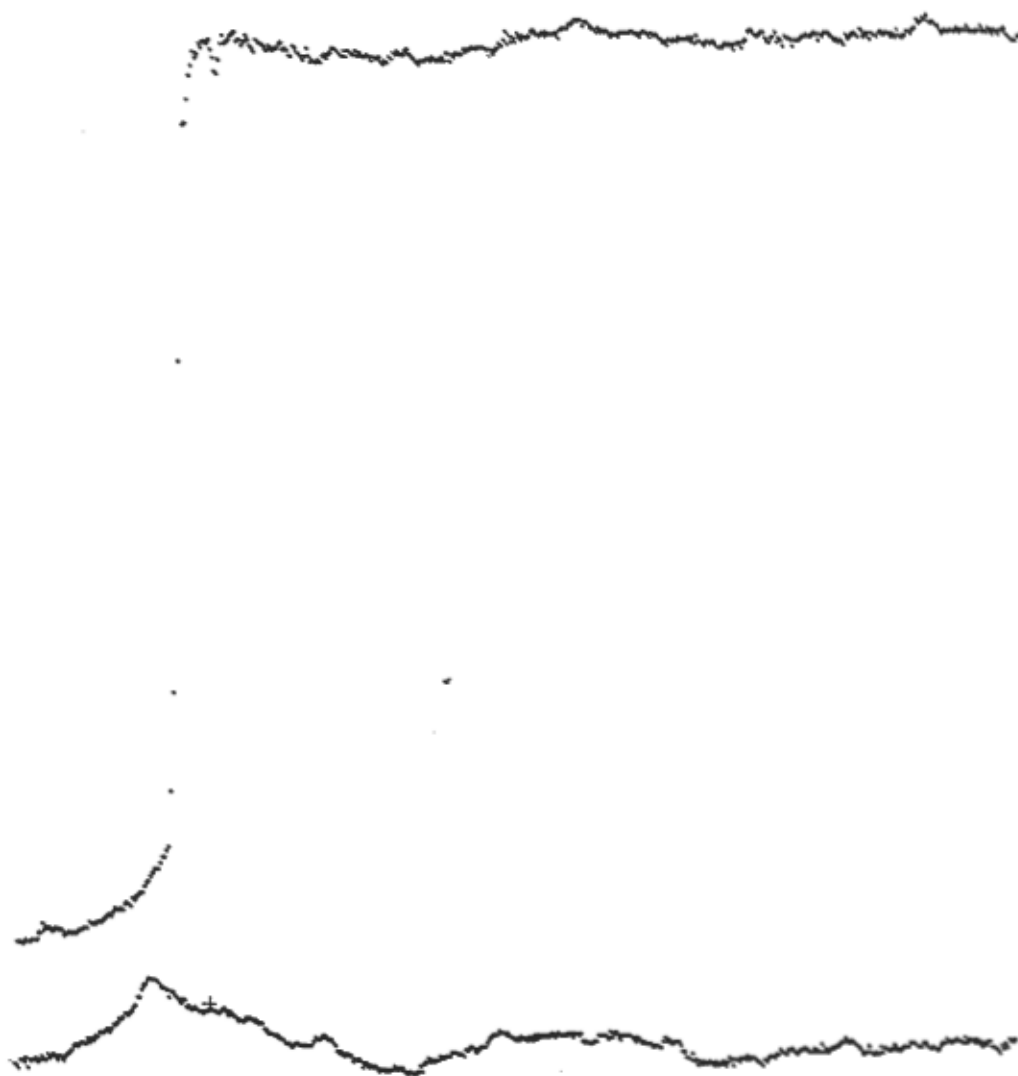


Figure 4.15: Forme d'onde à la sortie d'un générateur d'échelons à diode tunnel commercial avec, en bas, l'impulsion de déclenchement. L'amplitude de l'échelon est de 250 mV.

basculement (V_p , I_p) et différer ainsi l'apparition de l'échelon de tension. En plus du décalage horizontal (décalage du temps), la variation du niveau du signal déclencheur produit un décalage vertical (décalage d'amplitude) de l'échelon généré qui est dû à la superposition des deux signaux. La variation du niveau de signal déclencheur provient de plusieurs causes et se présente sous les trois aspects suivants: "jitter", dérives à long terme et sauts brusques.

Le "jitter" du courant déclencheur ($I_c + I_d$) est dû au bruit aléatoire du bloc 1105A responsable du courant de polarisation I_c et du bloc 1181A responsable du courant de déclenchement I_d . Les effets du bruit sur l'échelon généré se traduisent par un "jitter" horizontal de l'ordre de 10 ps et un "jitter" vertical de l'ordre de 10 mV.

Les variations thermiques à long terme modifient le courant de polarisation I_c (provenant du bloc 1105A) et se traduisent par une dérive de l'échelon généré. Contrairement au "jitter" qui est aléatoire, la dérive est directement liée aux variations de la température dans le temps. En fonctionnement normal et dans l'intervalle d'une minute, la dérive de la source de polarisation peut induire une dérive horizontale de l'ordre de 10 ps et une dérive verticale de l'ordre de 10 mV.

Les changements des terminaisons entraînent les variations les plus importantes du courant I_c . En effet comme le montre la figure 4.11, le courant produit par la source de polarisation V_c varie en fonction de l'impédance terminale Z_t . La variation maximale est produite par le changement ligne court - courtée - ligne ouverte, l'impédance Z_t passant brusquement de 0 à l'infini. L'effet de ce

changement sur l'échelon généré va entraîner un décalage vers la gauche d'environ 200 ps et un décalage d'amplitude vers le haut d'environ 300 mV.

A moins d'être corrigées ou compensées, les erreurs associées au générateur d'impulsions ont des effets néfastes sur les mesures obtenues en SDT surtout si l'on ne dispose pas d'un système rapide d'acquisition et de traitement de données. Nous décrirons plus loin les méthodes que nous avons développées pour éliminer les effets de ces erreurs.

4.2.5 SOLUTIONS PARTIELLES DES PROBLEMES DE DECLENCHEMENT

La figure 4.16 montre une nouvelle technique [1] de déclenchement de la diode tunnel qui élimine les distortions causées par la superposition du signal de déclenchement I_d avec l'échelon généré à la sortie. Dans cette technique, le signal de déclenchement est couplé à la ligne de sortie par un coupleur directionnel. Quand l'échelon de déclenchement passe à travers le coupleur, il se transforme en une impulsion de déclenchement qui se propage vers la diode. Si le coupleur est parfait (directivité infinie), aucune partie de l'impulsion de déclenchement ne se propagera vers la charge. La polarisation dc est appliquée à la DT de la façon habituelle. L'impulsion de déclenchement rentre maintenant dans la monture de la DT par l'ancienne sortie où après avoir traverser l'adaptateur 6 dB elle commutera la DT. Après avoir basculer la DT, l'impulsion de déclenchement est complètement absorbée dans la monture, dont l'impédance d'entrée est de 50 ohms. Ainsi, aucune impulsion de

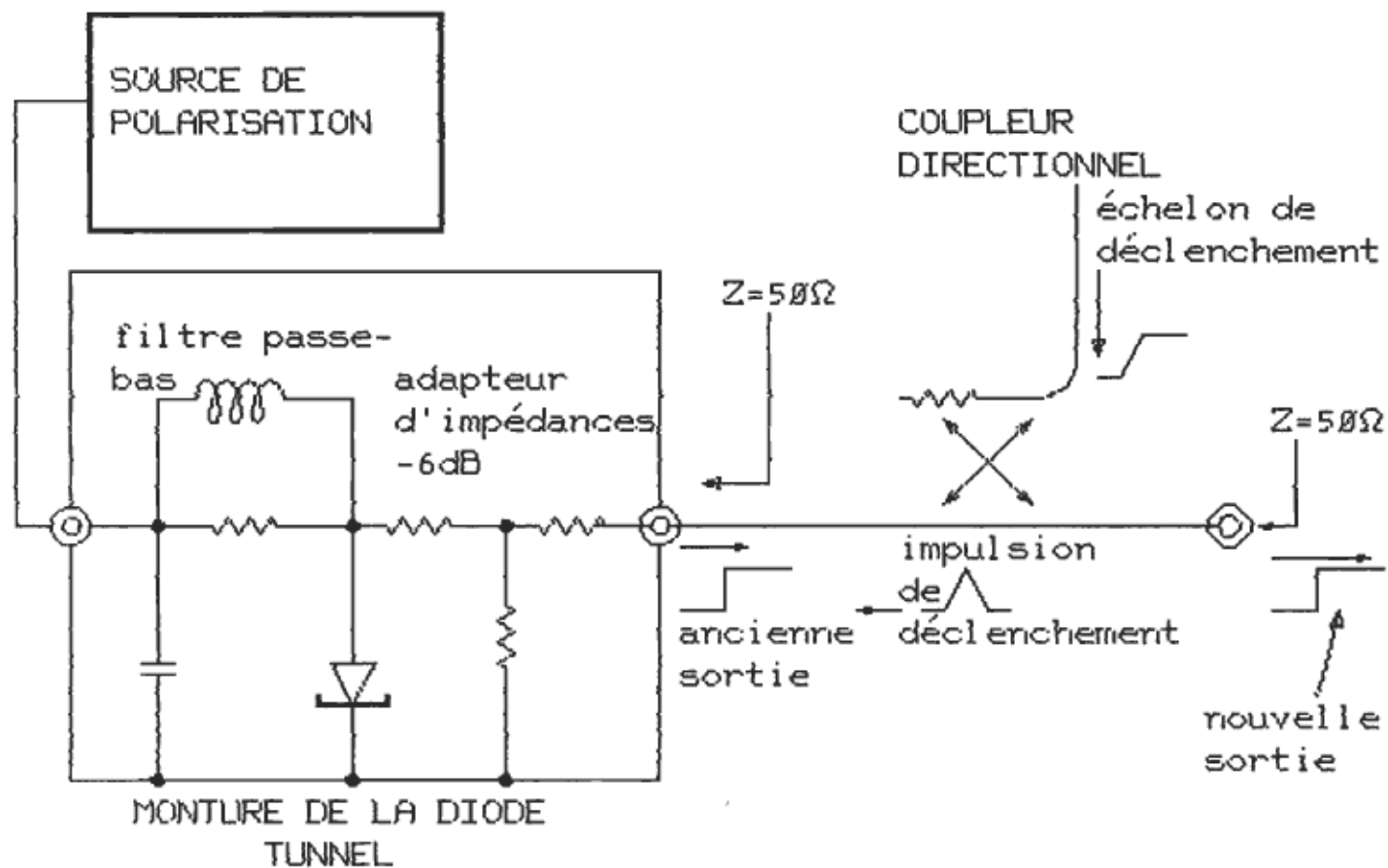


Figure 4.16: Nouvelle méthode de déclenchement de la diode tunnel utilisant un coupleur directionnel.

déclenchement n'est réfléchi pour apparaître à la nouvelle sortie. Quand la DT est déclenchée, elle génère son échelon de transition rapide comme précédemment et celui-ci se propage vers la charge.

La figure 4.17 montre les résultats que nous avons obtenus en utilisant cette technique. Le coupleur directionnel (Narda modèle 3095) a une bande passante allant de 7 à 12.4 GHz (bande X des hyperfréquences), une directivité de 35 dB et un facteur de couplage de 10 dB. Le signal de déclenchement provient du générateur d'impulsions 1105A/1106B décrit plus haut. La terminaison Z_t est de 50 ohms. Une comparaison entre les figures 4.15 et 4.17, montre une réduction remarquable de la distortion des lignes des niveaux 0% et 100%.

A défaut de pouvoir réduire les variations du courant de polarisation I_c , il est conseillé d'améliorer l'électronique du bloc 1105A afin qu'il puisse satisfaire aux critères suivants: une bonne stabilité thermique pour réduire la dérive à long terme et un bon filtrage de l'alimentation pour réduire le bruit (60 Hz) inhérent au secteur. Une telle amélioration [2] réduit le "jitter" par un facteur 4 et la dérive à long terme par un facteur 2.

4.3 MESURE DE L'IMPULSION

4.3.1 CARACTERISATION D'UN APPAREIL DE MESURE DANS LE DOMAINE DU TEMPS

La mesure de l'impulsion se fait normalement au moyen d'un oscilloscope qui visualise la forme d'onde complète en fonction du



Figure 4.17: Forme d'onde à la sortie d'un générateur d'échelons à diode tunnel utilisant un coupleur directionnel pour le déclenchement. L'amplitude est de 250 mV.

temps. On caractérise un oscilloscope par sa linéarité et sa bande passante.

La linéarité implique une relation entrée/sortie qui peut être décrite par une équation différentielle linéaire de la forme:

$$a_n d^n y(t)/dt^n + a_{n-1} d^{n-1} y(t)/dt^{n-1} + \dots + a_1 dy(t)/dt + a_0 y(t) =$$

$$b_n d^n x(t)/dt^n + b_{n-1} d^{n-1} x(t)/dt^{n-1} + \dots + b_1 dx(t)/dt + b_0 x(t) \quad (4.1)$$

où $x(t)$ et $y(t)$ représentent respectivement l'impulsion à mesurer et la forme d'onde observée (a et b étant des constantes). La meilleure approximation d'un système linéaire physique est un filtre passe-bas (figure 4.18) ayant une seule constante de temps et dont la réponse $k(t)$ à un échelon $u(t)$ est donnée par (voir figure 4.19):

$$k(t) = [1 - \exp(-t/RC)]u(t) \quad (4.2)$$

D'après cette équation, le temps de transition de la réponse est donné par:

$$T_t = t(90\%) - t(10\%) = 2.2 RC \quad (4.3)$$

Cette quantité représente une mesure de la rapidité de la transition en fonction de la constante du temps ($T = RC$) du système. Par conséquent, pour cette classe de systèmes (ayant la même réponse que (4.2)), on peut définir leur vitesse de réponse en fonction de la constante de temps T :

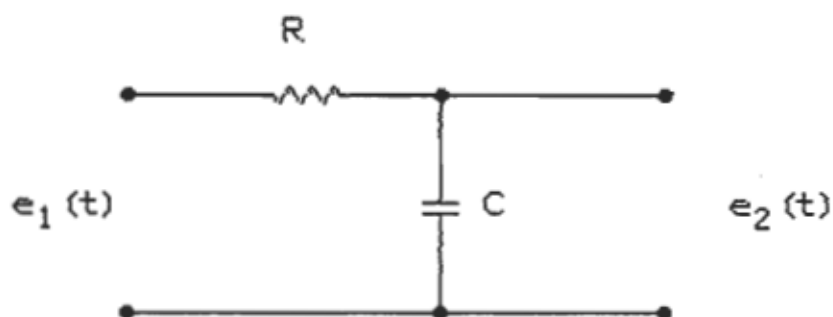


Figure 4.18: Un filtre passe-bas de constante RC.

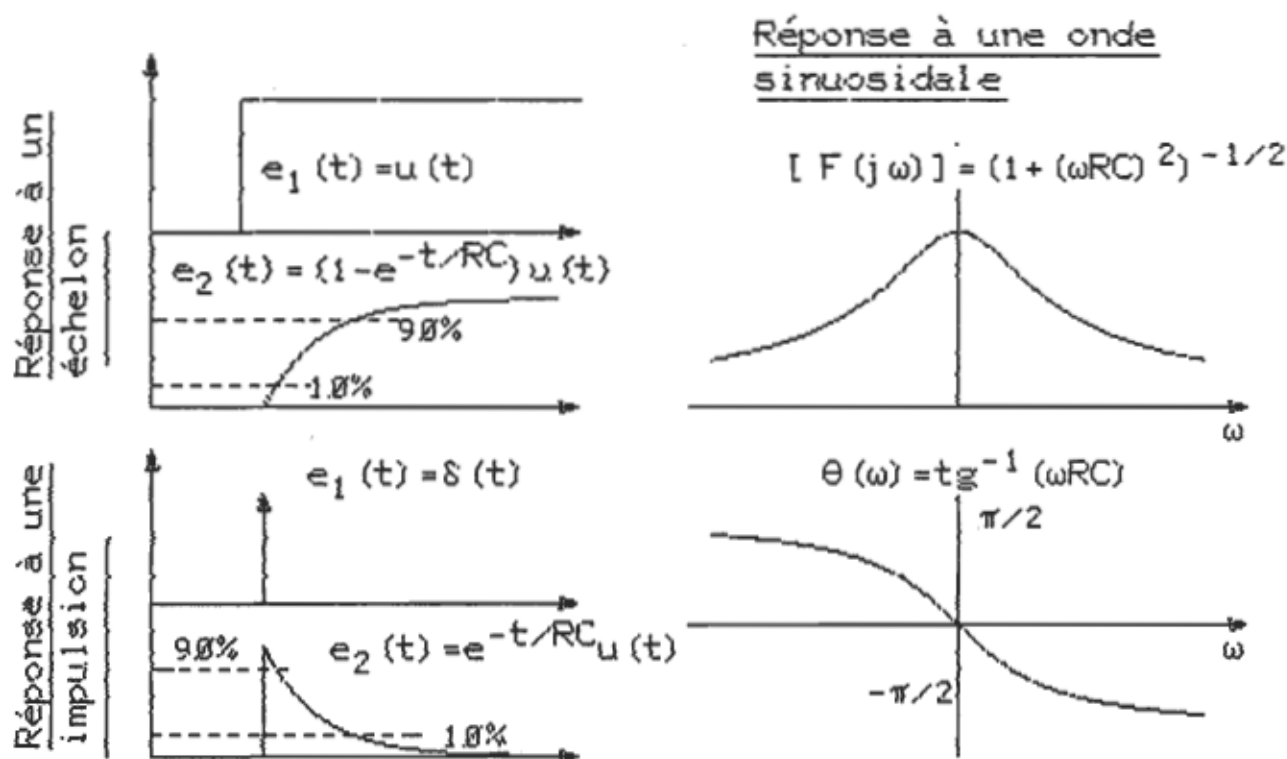


Figure 4.19: Réponses du filtre passe-bas de la figure 4.18 à différentes formes d'ondes.

$$T_t = 2.2T \quad (4.4)$$

Pour relier la bande passante d'un système à sa constante de temps, on peut écrire:

$$W_c = 1/RC = 1/T \quad (4.5)$$

et

$$T_t = 2.2/W_c = 2.2/2\pi f_c = 0.35/f_c \quad (4.6)$$

cette équation montre que si la bande passante d'un système est définie comme étant celle qui s'étend de $f=0$ jusqu'à la fréquence f_c (correspondant à une diminution d'amplitude de la réponse de 0.707), le temps de montée (10-90%) s'obtient alors à partir de l'équation (4.6). Cela ne signifie pas que la réponse devient nulle au delà de f_c , mais tout simplement que f_c représente une limite acceptable de l'étendue de la fonction de transfert du système en fonction de la fréquence. Par exemple, si la bande passante d'un système est de 18GHz, son temps de montée d'après l'équation (4.6) est 19.4 ps.

Le temps de montée global de plusieurs systèmes linéaires en cascade est donné par l'approximation:

$$T_t = (T_{t1}^2 + T_{t2}^2 + T_{t3}^2 + \dots)^{1/2} \quad (4.7)$$

où T_{t1} , T_{t2} , T_{t3} représentent respectivement le temps de montée de chaque composant du système.

4.3.2 OSCILLOSCOPE A ECHANTILLONNAGE

Sa tête d'échantillonnage fait que cet appareil de mesure dans le domaine du temps possède la bande passante la plus étendue (dc-18GHz) correspondant à un temps de montée inférieur à 20 ps. Sa limitation réside dans le fait que le signal d'entrée devrait se répéter à une fréquence de récurrence comprise entre 0 et 100 KHz. A chaque répétition, un seul point discret est prélevé sur le signal. Chaque prélèvement est retardé dans le temps de sorte que l'intervalle de temps entre deux points échantillonnés successivement est égal à $T_0 + \delta t$, où $T_0 = 1/f_0$ et δt le retard (figure 4.20). La forme d'onde, ainsi étirée dans le temps, est visualisée sur l'écran de l'oscilloscope point par point. Quand la densité d'échantillonnage est suffisamment grande, la forme d'onde discrète apparaît continue sur l'écran de l'oscilloscope.

Par rapport aux oscilloscopes conventionnels qui fonctionnent en temps réel, l'avantage des oscilloscopes à échantillonnage réside dans le fait que, seul l'échantillonneur doit posséder un temps de montée très rapide, le reste du système peut être composé de circuits basses fréquences (quelques KHz). La bande passante du système devient alors seulement une fonction du temps d'ouverture de la porte d'échantillonnage et ne dépend pas de la vitesse de balayage, comme c'est le cas pour les oscilloscopes conventionnels dont la bande passante ne peut excéder 500 MHz.

Un oscilloscope conventionnel utilise une rampe linéaire pour le balayage horizontal continu de l'écran cathodique. Alors que, le signal horizontal utilisé dans un oscilloscope à échantillonnage se

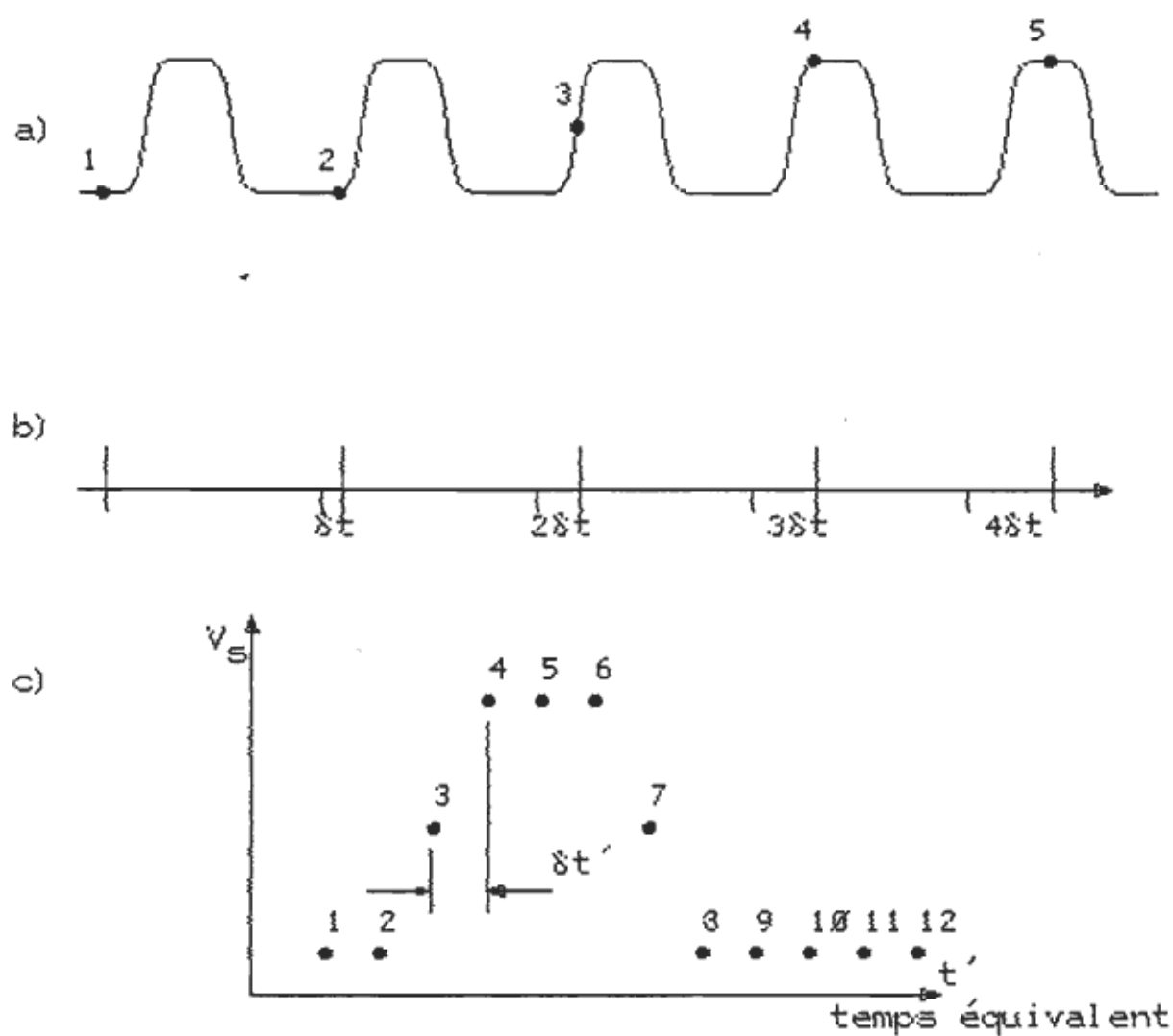


Figure 4.20: Echantillonnage séquentiel

a) signal d'entrée

b) impulsions d'échantillonnage

c) résultat sur l'écran cathodique.

présente sous la forme d'un escalier (figure 4.21). Chaque marche d'escalier correspond à un point échantillonné et l'ensemble des marches constitue le balayage horizontal de l'écran cathodique.

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 de chronométrage apparaît sur une entrée d'un comparateur de tension, un niveau de référence dc étant appliqué à l'autre entrée. Lorsque la rampe atteint le niveau de référence, le comparateur entre en fonction et sa sortie commande simultanément l'ouverture de la porte d'échantillonnage pour prélever un point et au générateur du signal de balayage d'ajouter une marche d'escalier. La tension de la première marche de balayage (correspondant au premier point échantillonné) est nulle. Pour chaque marche successive, la tension de balayage est augmentée d'une valeur constante qui est retranchée au niveau de référence dc (existant à l'entrée du comparateur) pour déterminer la tension initiale de la prochaine rampe. Le temps nécessaire à la rampe pour atteindre la tension de référence est proportionnel à la différence entre la tension initiale de la rampe au départ et le niveau du comparateur. De cette façon, le prélèvement de chaque échantillon sur la forme d'onde à l'entrée est successivement retardé d'une quantité constante dans le temps (voir figure 4.22).

4.3.3 CIRCUITS DE BASE D'UN OSCILLOSCOPE A ECHANTILLONNAGE

Le diagramme de base d'un circuit à échantillonnage est donné

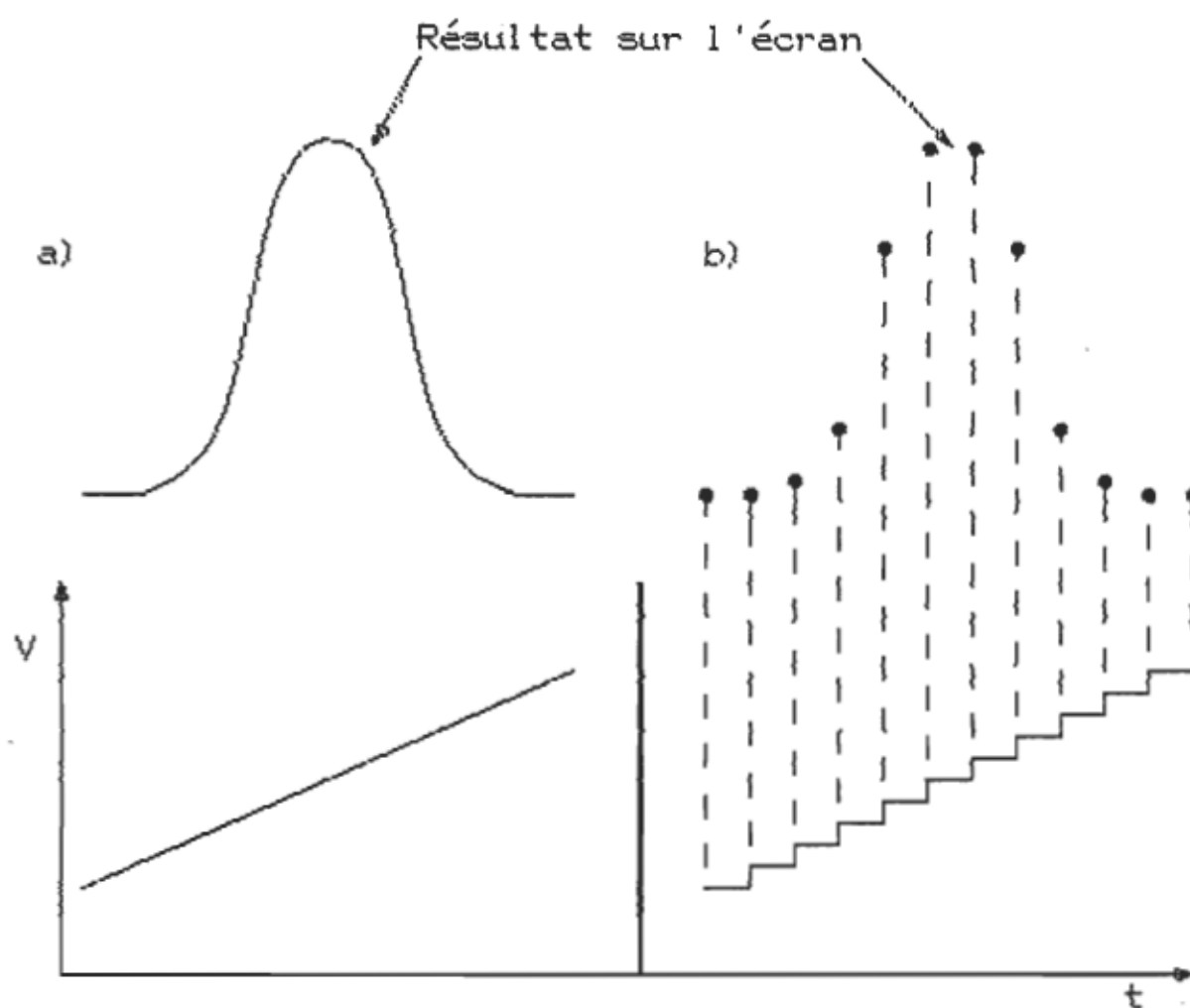


Figure 4.21: Tensions de balayage horizontal pour
 a) un oscilloscope conventionnel
 b) un oscilloscope échantillonneur.

Résultat sur le tube cathodique

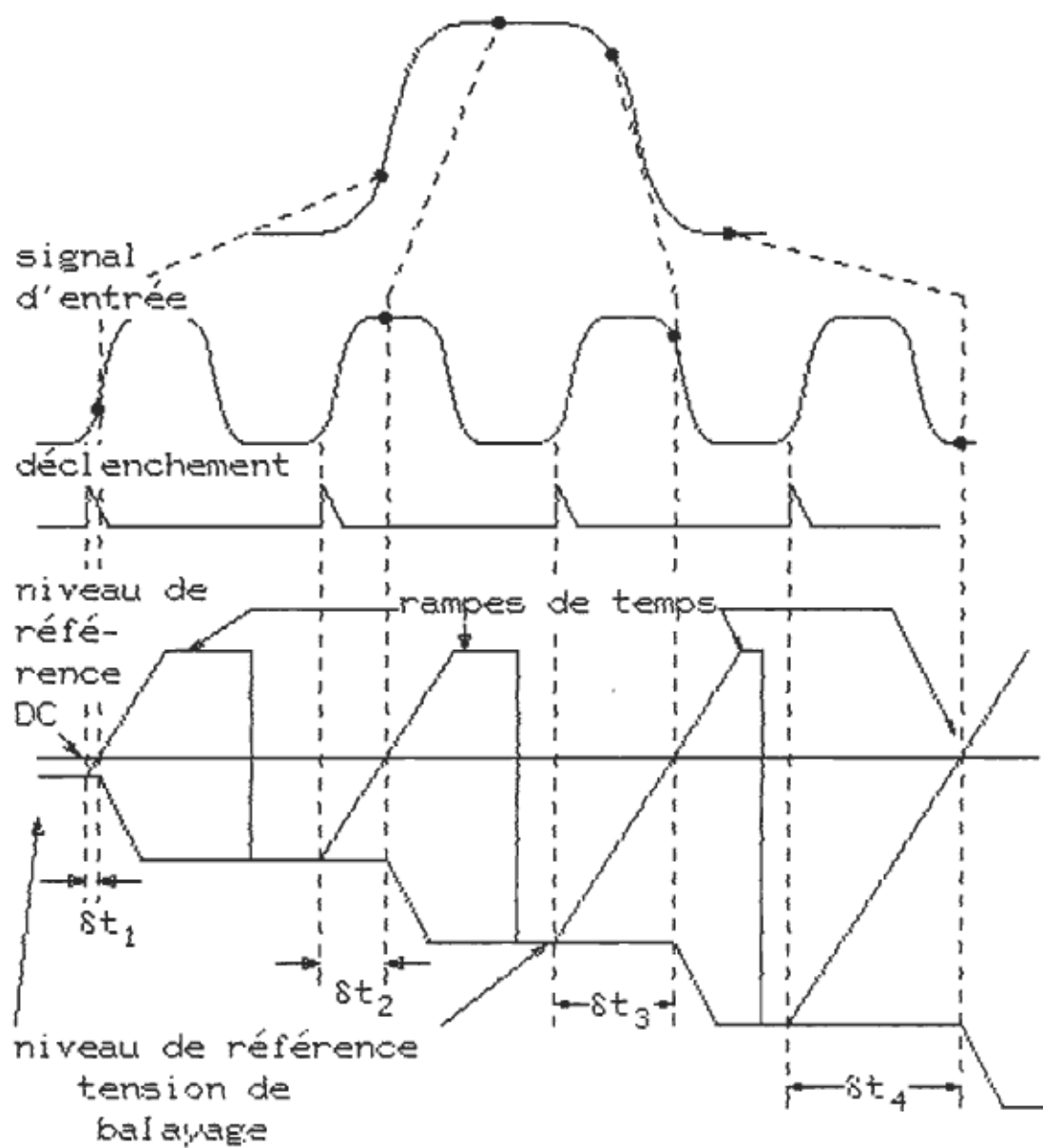


Figure 4.22: Opération du comparateur

sur la figure 4.23. Il est constitué d'un interrupteur d'échantillonnage (porte), d'une résistance en série et d'une capacité mise à la terre. A la réception d'une commande de prélèvement d'échantillon, l'interrupteur se ferme (ouverture de la porte) et la capacité commence à se charger. Pour une résistance donnée, la quantité de charge acquise durant la brève période de fermeture, est proportionnelle à la valeur de la capacité et à la différence entre sa tension initiale et celle du signal d'entrée.

La figure 4.24 montre les circuits de transfert qui doivent être associés à la porte d'échantillonnage pour pouvoir générer un affichage significatif. L'élément principal de ces circuits est le "stretcher" (intégrateur et asservissement). Il augmente la charge acquise par la capacité (durant l'ouverture de la porte d'échantillonnage) afin que la tension aux bornes de la capacité soit égale à celle qu'avait le signal d'entrée au moment du prélèvement précédent. Ainsi, si la tension du signal d'entrée reste inchangée, il n'y aura pas de variation de charge de la capacité durant l'ouverture suivante de la porte d'échantillonnage.

La figure 4.25 montre l'ensemble 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.

La base de temps joue également un rôle fondamental pour la reconstitution de la forme d'onde sur l'écran de l'oscilloscope. Le nombre de points discrets visualisés sur l'écran de l'oscilloscope est

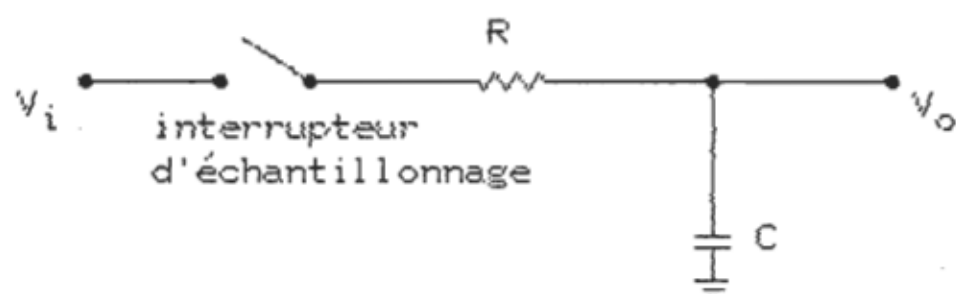


Figure 4.23: Circuit d'échantillonnage de base.

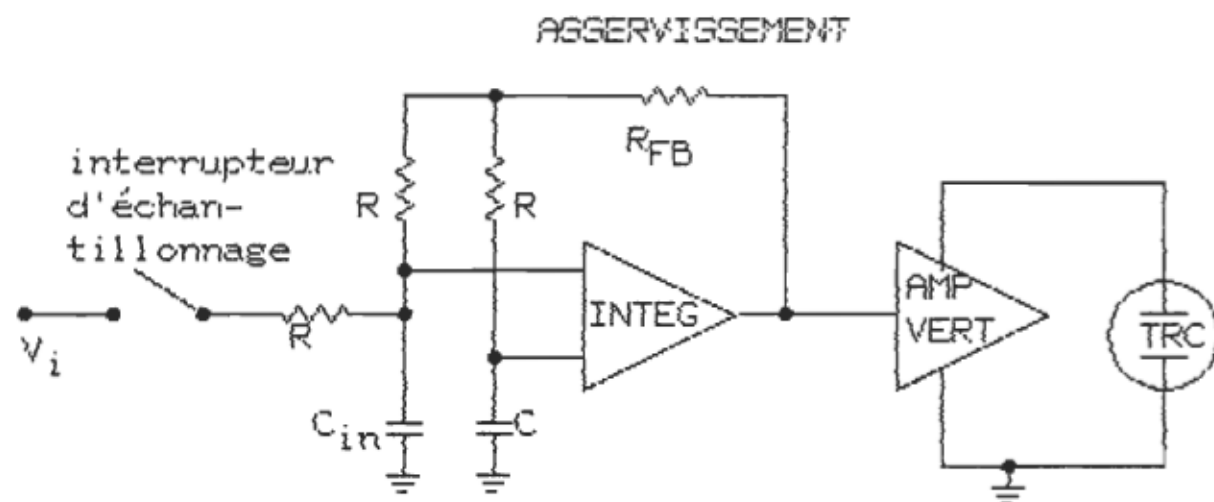


Figure 4.24: Echantillonneur de base et amplificateur vertical

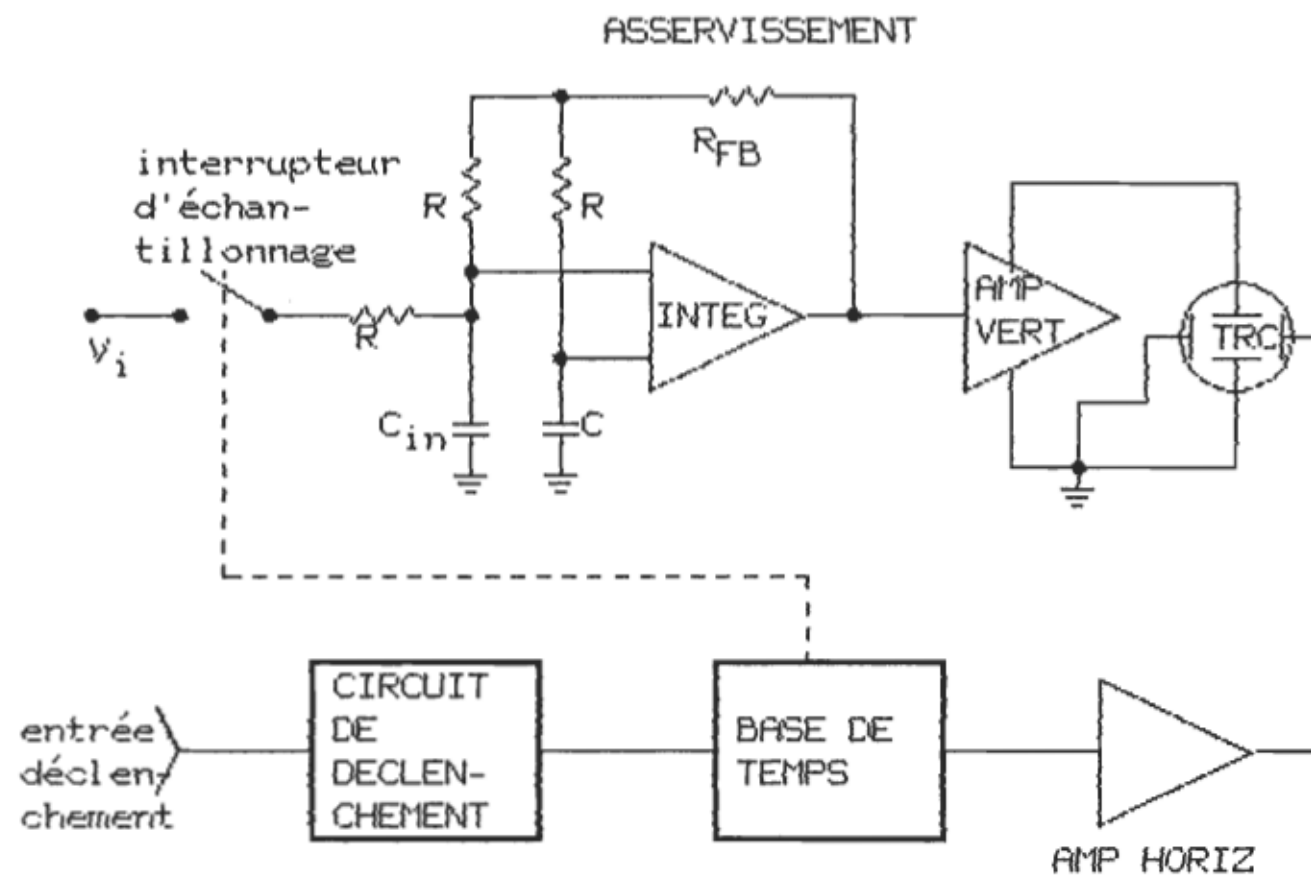


Figure 4.25: Système complet d'échantillonnage

déterminé par le nombre de marches de l'escalier de balayage. En faisant varier la fréquence de récurrence du système (f_0) on modifiera la densité de balayage (c'est-à-dire le nombre de marches et par conséquent le nombre de points échantillonnés) sans toutefois affecter l'échelle du temps (figure 4.26).

L'oscilloscope à échantillonnage que nous avons utilisé est un modèle hp-1181A/1430C, il est composé des quatre modules suivants:

- 1) une tête d'échantillonnage télécommandée.
- 2) un tiroir d'amplification verticale.
- 3) un tiroir base de temps.
- 4) un oscilloscope à mémoire.

4.3.4 TETE D'ECHANTILLONNAGE MODELE hp-1430C

La figure 4.27 donne un diagramme schématique de l'échantillonneur à deux voies indépendantes. Il comprend:

- 1) deux têtes d'échantillonnage de type "feed-through".
- 2) deux préamplificateurs différentiels.
- 3) un générateur d'impulsions et des circuits de polarisation.

Le but de la tête d'échantillonnage est de prélever 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 est tellement brève que la capacité n'a que le temps de se charger partiellement ($\approx 5\%$ de la charge que produirait la tension du signal). Cette tension est ensuite acheminée par le préamplificateur et l'amplificateur vertical vers le tube cathodique de l'oscilloscope (figure 4.28). C'est un signal d'asservissement provenant de

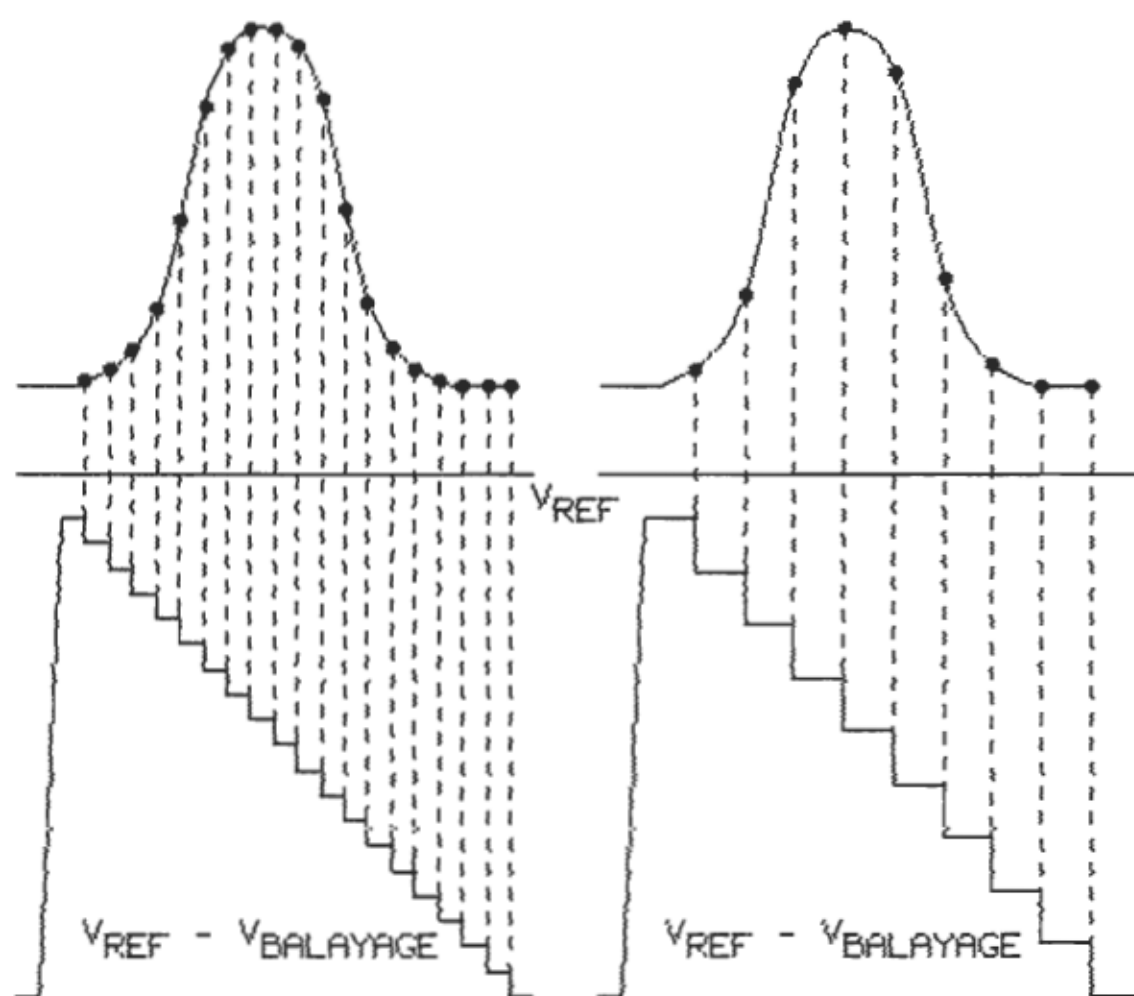


Figure 4.26: Effet de la densité du balayage.

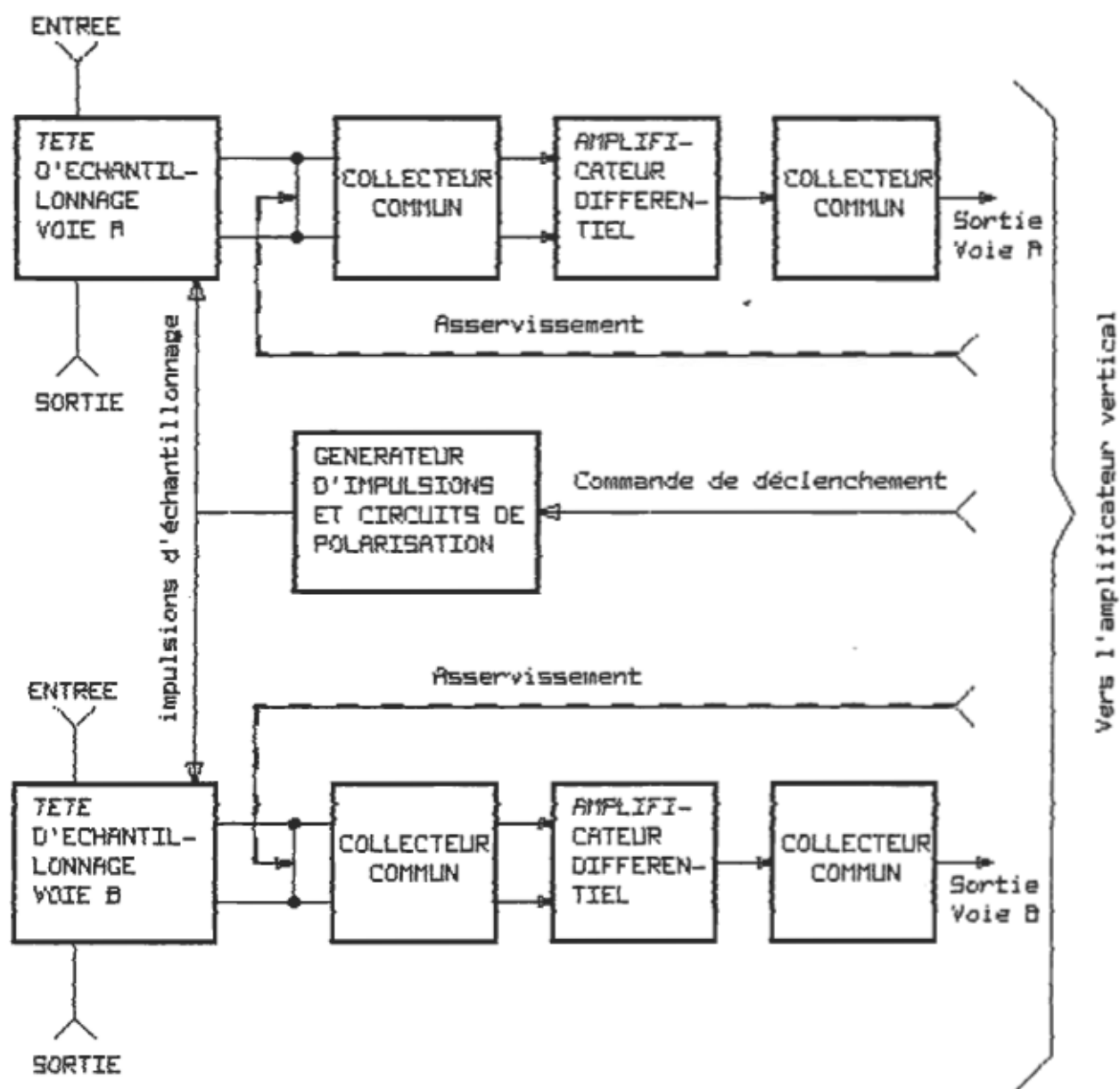


Figure 4.27: Diagramme en bloc de l'échantillonneur.

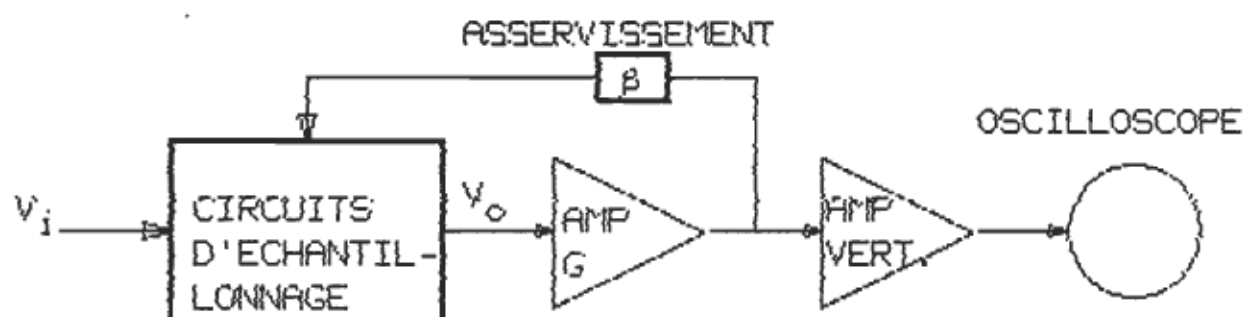


Figure 4.28: Diagramme en bloc du système d'échantillonnage.

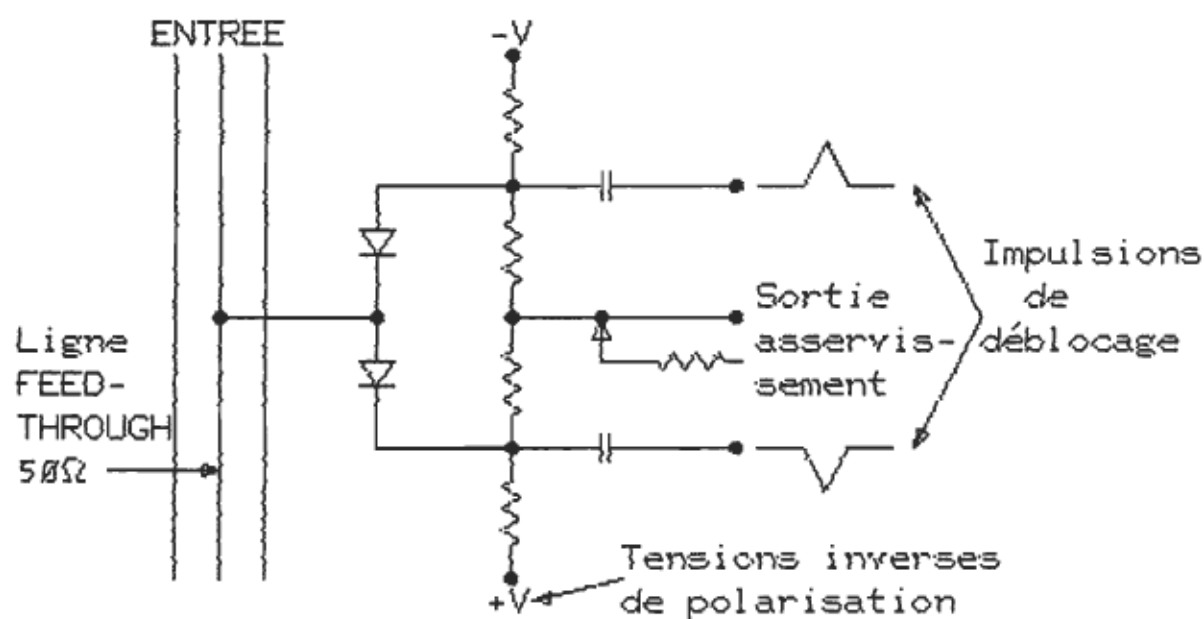


Figure 4.29: Circuit d'échantillonnage à deux diodes.

l'amplificateur vertical qui amènera la charge de la capacité à 100% avant le prélèvement d'un nouvel échantillon. Les circuits de polarisation inverse fournissent la tension nécessaire pour bloquer la porte d'échantillonnage. La base de temps commande le générateur qui produit un signal (impulsion de déblocage) qui surpasse la polarisation inverse et ouvre la porte d'échantillonnage.

La tête hp-1430C possède un temps de montée de 20 ps (bande passante: dc-18 GHz). C'est un échantillonneur coaxial de type "feed-through" et d'une impédance caractéristique de 50 ohms avec des connecteurs entrée/sortie de type N. Sa zone dynamique est de ± 1 volt et la tension d'entrée maximale autorisée est de ± 3 volts. Le bruit électronique est de l'ordre de 10 mV cac, son coefficient de réflexion est de l'ordre de 10% et la différence dans le temps entre les deux voies est de l'ordre de 5 ps. Les connecteurs d'entrée/sortie font partie intégrale de l'échantillonneur et ne peuvent en aucun cas être démontés sans causer de sérieux dommages.

La représentation schématique de l'échantillonneur est donnée sur la figure 4.29. Les deux diodes d'échantillonnage (jouant le rôle d'interrupteur rapide) sont équilibrées par une tension de polarisation inverse (≈ 1.5 volts) qui les empêche de conduire. En dépassant cette tension de polarisation, les impulsions de déblocage ouvrent la porte d'échantillonnage. Le signal à l'entrée "feed-through" commence alors à charger les capacités d'échantillonnage. A la fin des impulsions de déblocage, les diodes sont rééquilibrées par la polarisation inverse et la porte se referme. En général, la conduction inégale des diodes (dûe à la présence du signal d'entrée) produit des charges inégales sur les capacités

d'échantillonnage, il en résulte une tension de sortie reliée à l'amplitude et à la polarité de l'entrée. La fonction de réaction permet de réajuster la polarisation inverse des diodes après chaque échantillonnage de sorte que lors du prélèvement suivant on ne détecte que le changement du signal d'entrée (mesure différentielle). Si le niveau du signal d'entrée change, la réaction provenant de l'amplificateur vertical produit un décalage de la tension de polarisation (figure 4.30). Ainsi, la réaction a deux buts:

- 1) elle augmente la zone dynamique de l'échantillonneur.
- 2) elle maintient le point de fonctionnement des diodes dans une région quasi-constante.

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

L'efficacité totale du système dépend des facteurs suivants:

- 1) constante de temps RC de la porte d'échantillonnage.
- 2) impédance de la source du signal d'entrée.
- 3) impédance des diodes d'échantillonnage.
- 4) durée de l'impulsion de déblocage.
- 5) gain de la boucle de réaction.

L'impédance de la source du signal et la constante de temps RC sont fixes. Cependant, avec l'amplificateur vertical hp-1811A, on peut ajuster l'efficacité de l'échantillonnage au moyen des réglages "RESPONSE" et "TR ADJUST". Le premier change le gain de la boucle de réaction (la procédure pour l'obtention d'une efficacité optimale est bien expliquée dans la notice technique fournie avec l'appareil). Le

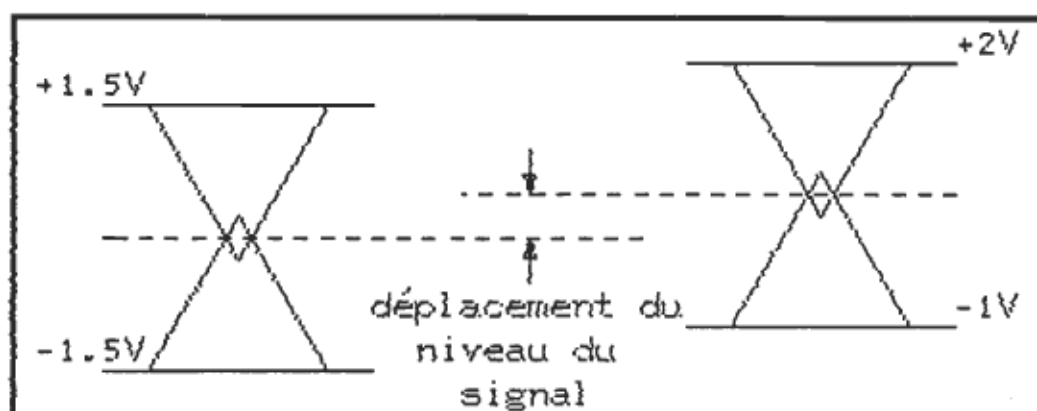


Figure 4.30: Déplacement du niveau du signal avec des variations des tensions de polarisation.

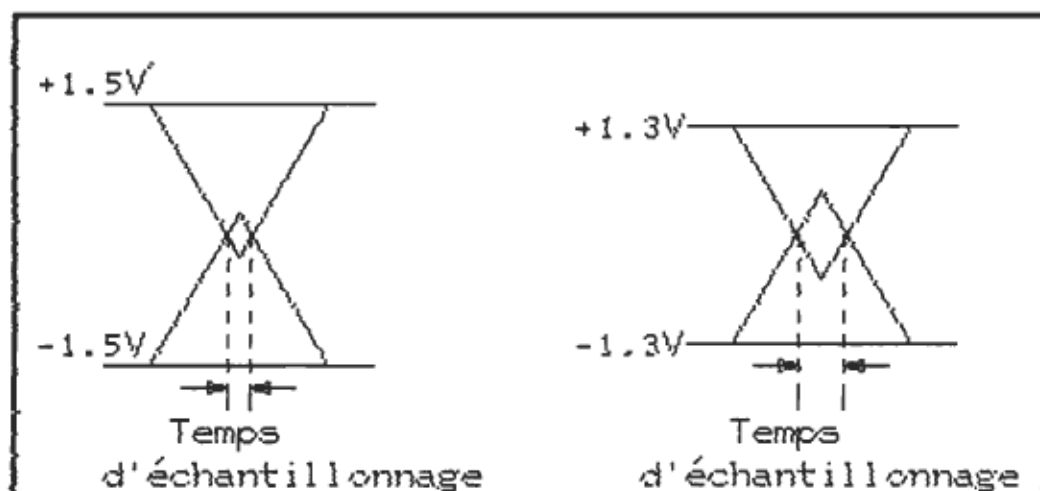


Figure 4.31: Temps d'échantillonnage vs tensions de polarisation.

second change la polarisation des diodes d'échantillonnage (figure 4.31) et permet de contrôler la durée de l'impulsion de déblocage. L'augmentation de la polarisation diminue la durée d'ouverture de la porte et par conséquent améliore le temps de réponse du système. La diminution de la polarisation ralentie la réponse mais par contre diminue le bruit. Il est donc nécessaire de chercher un compromis entre les deux pour optimiser les mesures.

4.3.5 CARACTERISTIQUES TECHNIQUES DE L'AMPLIFICATEUR VERTICAL ET DE LA BASE DE TEMPS MODELE hp-1181A

MODES OPERATOIRES

Pour afficher les mesures, l'amplificateur vertical est relié à un oscilloscope à mémoire hp-181A. En plus de l'affichage du contenu individuel des canaux A & B, plusieurs autres combinaisons d'affichage sont possibles avec cet amplificateur. Dans le mode alternatif (ALT), les deux signaux échantillonnés par les canaux A et B sont visualisés simultanément, l'affichage alterne entre les deux à chaque prise d'un nouvel échantillon. Le mode A fonction de B "A vs B" représente le signal du canal A comme étant la déflexion suivant Y et celui du canal B comme étant la déflexion suivant X. Dans le mode additif (A+B), les deux signaux sont additionnés algébriquement pour donner un seul signal. En utilisant le commutateur de polarité, chacun des deux canaux peut être interveni pour permettre un affichage différentiel ($\pm A \pm B$).

AMPLIFICATION VERTICALE

La gamme des facteurs de déflexion s'étend de 2 à 200 mV/div (6

positions calibrées) par sauts proportionnels à 1, 2 et 5.

Précision: $\pm 3\%$.

Vernier: il fournit un ajustement continu du gain et étend le facteur de déflexion minimale à moins de 1 mV/div.

Polarité: positive ou négative "+up ou -up".

BASE DU TEMPS

Mode "DIRECT": 1 ns/div à 5 us/div (12 positions calibrées) par sauts proportionnels à 1, 2 et 5. La précision est de 3% avec le vernier en position calibrée.

Mode "EXPANDED": ce mode permet l'expansion, jusqu'à un facteur 100, de l'affichage direct sur les échelles du temps dans le mode normal et étend ainsi la zone inférieure de l'affichage direct à 10 ps/div. La précision est de $\pm 4\%$ (± 1 ps/div, $\pm 10\%$ en utilisant l'oscilloscope dans le mode "MAGNIFIER" $\times 10$).

Vernier: il fournit une variation continue de la base de temps et étend le balayage rapide jusqu'à moins de 4 ps/div.

DECLENCHEMENT

"NORMAL": le niveau de contrôle "LEVEL" peut être ajusté pour permettre le déclenchement à partir d'une grande variété de signaux.

"AUTO": déclenchement automatique sur la plupart des signaux avec un minimum d'ajustement du niveau de contrôle. Le niveau zéro est automatiquement affiché en l'absence de signal.

"CW": 80 mV cac pour les signaux de déclenchement ayant une forme d'onde sinusoïdale allant de 1 KHz à 1 GHz avec un "jitter" inférieur à 10 ps plus 1% de la période du signal de déclenchement. L'affichage peut être obtenu avec des signaux de

déclenchement supérieurs à 5 mV.

±SLOPE: se déclenche sur des impulsions ayant une amplitude de 50 mV (crête) et une durée de 3 ns; avec un "jitter" inférieur à 30 ps.

LEVEL: pour minimiser le "jitter", le niveau de contrôle est variable sur une zone de 800 mV de chaque côté du signal de synchronisation.

Vernier "POSITION": permet de déplacer un marqueur surbrillant en un point quelconque de l'écran de l'oscilloscope (l'expansion horizontale du signal pourra se faire par la suite autour de ce point).

Balayage "SCAN":

- Dans le mode interne "SWEEP", il permet de faire varier à volonté d'une manière continue le nombre des points affichés (100 à 1000 points /écran ou de 500 à 2000 points/écran dans le mode filtré).

- Dans le mode "MANUAL" le balayage est contrôlé par l'opérateur ce qui permet de décrire le signal point par point pour en permettre l'enregistrement sur une table traçante X-Y.

Sortie (PRE TRIG OUTPUT): 1 ns, 1.5V dans 50 ohms.

SORTIES

Le signal vertical à la sortie de chaque voie est sensiblement d'un volt. Le signal horizontal est approximativement 0.75 volt.

4.3.6 CARACTERISTIQUES TECHNIQUES DE L'OSCILLOSCOPE MODELE hp-181A

Le modèle hp-181A est un oscilloscope à persistance variable et il est muni d'une mémoire qui peut conserver le signal visuel sur une

durée d'environ une heure. Sa bande passante s'étend du continu à 5 MHz quand il est en mode dc et de 5 Hz à 5MHz quand il est en mode ac. Son impédance d'entrée est d'un mégohm avec une capacité shunt d'environ 30 pf. Le signal horizontal (0 à 0.75 V) est disponible à la sortie "MAIN SWEEP OUTPUT". La tension verticale (± 1 V) de la voie A est disponible à la sortie "MAIN GATE OUTPUT" et celle de la voie B à la sortie "DELAYED GATE OUTPUT". Chacune de ces sorties est constituée d'un amplificateur du type émetteur-suiveur qui fournit un courant maximal de 3 mA et qui est capable d'alimenter sans distortion une charge d'une impédance supérieure à 1 kohm.

4.4 CHARGES ADAPTEES, ATTENUATEURS ET LIGNES A AIR COAXIALES

La terminaison adaptée hp-909A est une charge de 50 ohms compatible avec l'impédance caractéristique du système. Son coefficient de réflexion demeure inférieur à 5% pour toute la bande couverte par le SDT. Elle est munie d'un connecteur de précision de marque AMPHENOL (APC-7) qui possède un taux de fuite RF extrêmement faible.

Si l'amplitude du signal à l'entrée de l'échantillonneur dépasse la valeur maximale autorisée (± 1 Volt), il faut utiliser des atténuateurs coaxiaux afin de ramener le signal dans les limites dynamiques de l'appareil. L'atténuateur utilisé est le modèle hp-8419A qui possède un facteur d'atténuation fixe de 20 dB et une impédance caractéristique de 50 ohms. Il couvre la bande dc-18GHz avec une atténuation uniforme et une bonne linéarité de phase.

L'interconnexion entre le générateur d'impulsions et la tête

d'échantillonnage d'une part et cette dernière avec la cellule de mesure d'autre part, se fait par l'intermédiaire de lignes à air coaxiales. Le conducteur extérieur de ces lignes a un diamètre interne de 7mm, alors que le diamètre du conducteur interne est de 3.04 mm. ce dernier est rigoureusement centré à l'aide de deux fenêtres (en matière plastique) de 50 ohms. Ces fenêtres sont fixées aux extrémités du conducteur central par l'intermédiaire de goujons de même diamètre que ce dernier et qui servent de contact aux extrémités. L'ensemble est maintenu en place par des connecteurs AMPHENOL (APC-7) (figure 4.32). Afin de diminuer les pertes, la plupart des constituants de ces lignes sont dorés. Ces lignes de précision ont une impédance caractéristique de 50 ohms à 2% près. Les lignes utilisées ont une longueur de 10 (11566A) ou 20 cm (11567A). On trouvera sur la figure 4.33 une vue éclatée de ce type de ligne à air.

4.5 CELLULE DE MESURE ET CONTROLE DE LA TEMPERATURE

Les cellules que nous utilisons sont à la fois simples et souples. Elles sont constituées par des portions de lignes à air coaxiales comme celles décrites plus haut. Dans le cas d'une terminaison 50 ohms, le liquide à étudier est introduit dans la cellule à l'aide d'une seringue microlitique qui passe à travers un petit trou perforé dans une des fenêtres en plastique, comme le montre la figure 4.34-a. La longueur de l'échantillon est déterminée à partir du volume injecté dans la cellule. Dans le cas d'une terminaison circuit ouvert (figure 4.34-b) la longueur de l'échantillon est déterminée par la longueur du conducteur interne, en prenant soin de remplir la cellule sur une longueur supérieure à celui-ci. Pour assurer l'étanchéité de la cellule nous avons placé à l'extrémité du

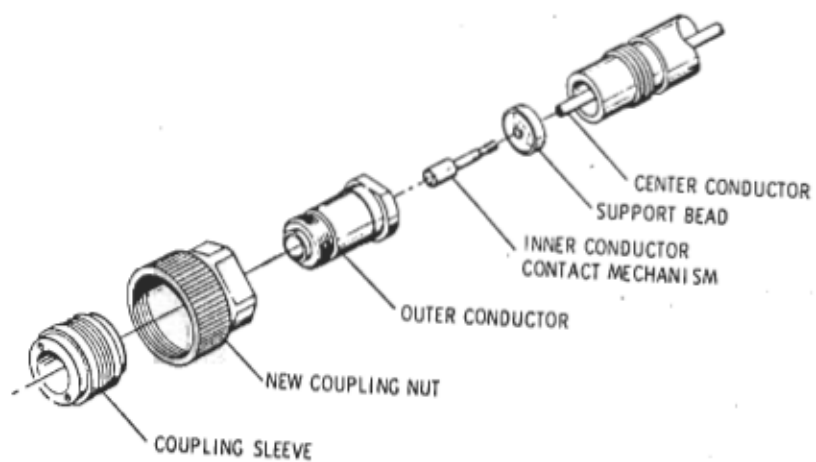


Figure 4.32: Connecteur Amphénol APC-7.

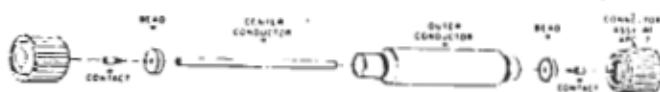


Figure 4.33: Ligne à air coaxiale.

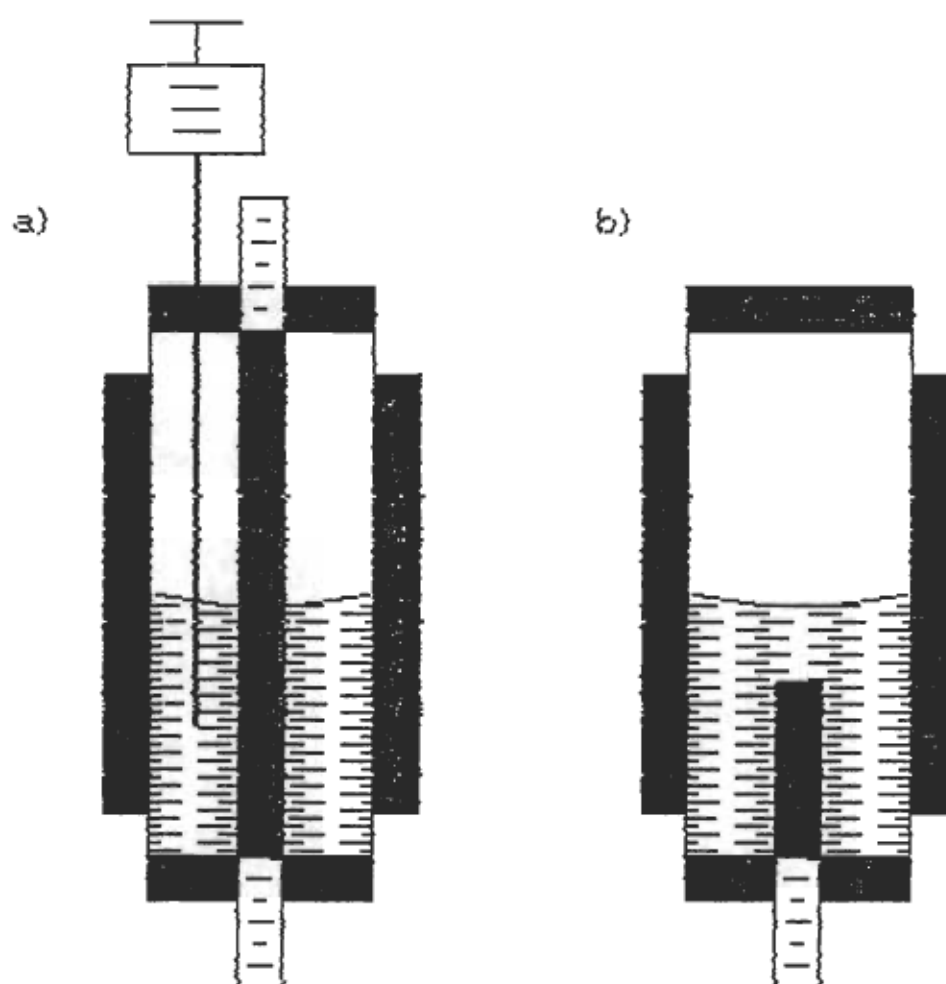


Figure 4.34: Schéma de la cellule à échantillons liquides. a) Terminaison 50Ω
b) Terminaison circuit ouvert.

conducteur externe un film de plastique "PARAFILM M". Une fois étirés, de tels films adhèrent au bout de la cellule et empêchent le liquide de s'écouler.

De conception simple, ces cellules présentent néanmoins l'inconvénient de devoir être utilisées en position verticale. Il faut en outre s'assurer que les liquides étudiés ne produiront pas de réactions chimiques:

1) Avec le conducteur extérieur le seul en aluminium (les autres parties métalliques de la lignes étant dorées).

2) Avec les fenêtres en plastiques (on devra en particulier se méfier des liquides comportant des groupements benzéniques).

Dans le cas de la terminaison 50 ohms, il faut aussi s'assurer qu'il n'y ait pas de gouttes qui adhèrent aux parois au-dessus du volume de l'échantillon, ce qui conduirait à une évaluation erronée de sa hauteur.

Pour les mesures à température contrôlée, la cellule est placée dans une enceinte (à air) thermostatée (INRECO modèle 11901) d'un volume de 0.027 m³. Un circuit électronique contrôle la température avec une précision de $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ entre -185°C (azote liquide) et $+ 316^{\circ}\text{C}$. L'effet réfrigérant dû à l'évaporation de l'azote liquide servira de source froide et une résistance électrique servira d'élément chauffant. Pour avoir un meilleur contrôle de la température, nous avons installé à l'intérieur de l'enceinte un autre élément chauffant contrôlé par un contrôleur proportionnel de température construit par la compagnie Fisher. L'utilisation de ce dernier permet le contrôle de la température avec une précision meilleure que $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$.

4.6 ACQUISITION DES DONNEES

L'acquisition des résultats échantillonnés peut se faire de façon manuelle ou automatique. Dans le premier cas, le signal analogique visualisé sur l'écran de l'oscilloscope, est prélevé à la sortie "MAIN GATE OUTPUT" située à l'arrière du coffret. Un potentiomètre "SCAN" (situé sur le tiroir 1181A) nous permet d'exécuter (comme on l'a vu précédemment) un balayage manuel du signal qui peut alors être reproduit à partir d'une table traçante X-Y. La numérisation de la courbe représentative du signal analogique se fait ensuite en prélevant son amplitude à des intervalles de temps équidistants (axe des X).

Bien que cette méthode soit la plus simple et la moins coûteuse, elle est néanmoins sujette à plusieurs inconvénients dont les principaux sont:

- 1) le manque de précision.
- 2) l'impossibilité de minimiser les erreurs associées au système de mesure.
- 3) la lenteur d'exécution.
- 4) la numérisation fastidieuse du signal.

Tous ces problèmes sont surmontés par l'utilisation d'un ensemble d'acquisition automatique de données qui est principalement constitué de:

- 1) un convertisseur analogique/numérique (CAN).
- 2) une horloge pour synchroniser les opérations de conversion.
- 3) un calculateur numérique pour gérer l'acquisition et le traitement élémentaire des données.

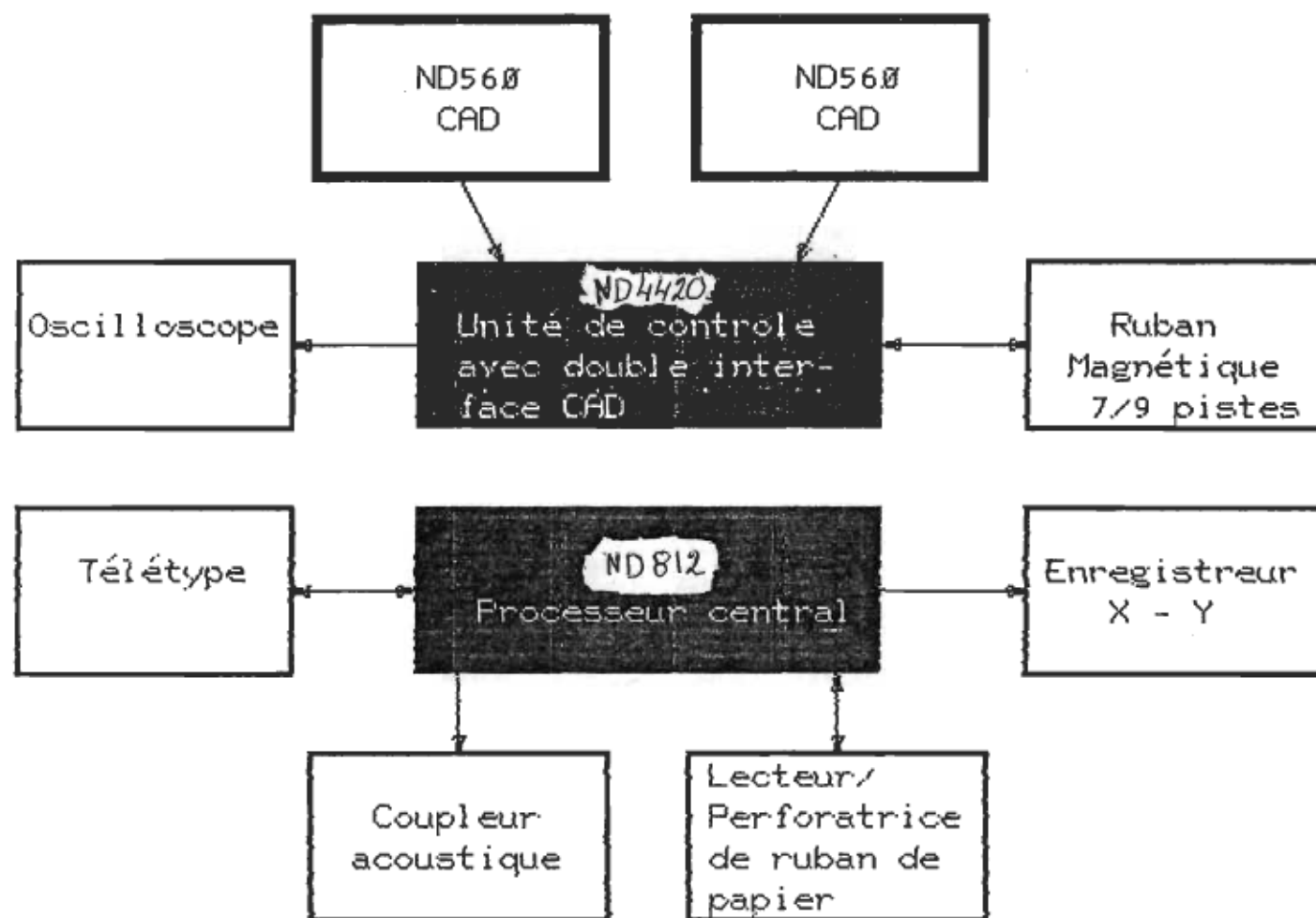


Figure 4.35: Système d'acquisition des données et ses périphériques.

4.6.2 LE CALCULATEUR CENTRAL (CC) ND-812

C'est un mini ordinateur (12-bit) à usage général. Sa capacité est de 4 K octets et il est associé à une mémoire additionnelle ferro-magnétique de 16 K octets. Il comporte:

- 1) quatre registres arithmétiques.
- 2) une console de programmation.
- 3) des circuits électroniques de multiplication et de division.
- 4) une structure d'entrée/sortie (E/S) programmable.

Le temps d'un cycle entier de la mémoire est de 2 us et il exécute une instruction arithmétique ou logique en 1 us.

4.6.3 CONVERTISSEUR ANALOGIQUE/NUMERIQUE (CAN) ND-560

Cet élément de haute résolution est muni de plusieurs fonctions de contrôle. Il est utilisé en association avec un moniteur de temps mort (ND-565). L'efficacité d'acquisition de ce convertisseur est assurée par un oscillateur en quartz (50 MHz) qui contrôle la cadence de numérisation avec une très grande stabilité à long terme. La pente de conversion peut varier de 128 à 4096 par incréments en puissances de 2 (binaire). Le temps de conversion est de $(6.0 + 0.02N)$ us, où N est le nombre des points numérisés.

L'impédance d'entrée du CAN est de 1 kohms et accepte des tensions analogiques (dc ou ac) d'amplitude nominale située entre 0 et +8 V.

4.6.4 PERIPHERIQUES DU SYSTEME D'ACQUISITION

Le système d'acquisition est équipé de plusieurs périphériques qui augmentent considérablement son potentiel et sa souplesse. Ils sont énumérés ci-dessous:

- 1) un télétype standard (decwriter II) qui opère à 10 et/ou 30 caractères/sec, en communication directe (entrée/sortie) avec le calculateur central.
- 2) un lecteur/perforateur de ruban.
- 3) un lecteur de bande magnétique (7/9 pistes) modèle PERTEC.
- 4) une table traçante X-Y à commande numérique modèle CALCOMP-565.

4.6.5 INTERFACE MINI-ORDINATEUR/ORDINATEUR-CENTRAL

Le but de cette interface est d'établir par l'intermédiaire d'une ligne téléphonique reliée à un coupleur acoustique (modem), une liaison directe entre le mini-ordinateur ND-812 et l'ordinateur central CDC-600 de l'université. Cette liaison permet l'acheminement automatique et rapide des résultats expérimentaux vers l'ordinateur central.

L'interface que nous avons construite à cette fin est donnée sur la figure 4.36. Elle est constituée essentiellement d'un commutateur rotatif (3 positions/12 pôles), d'un témoin de transmission et d'un circuit électronique d'adaptation. Le commutateur permet d'établir les liaisons suivantes:

- 1) mini-ordinateur/télétype (MT) pour le transfert des commandes d'acquisition et la réception des résultats expérimentaux.

- 2) mini-ordinateur/ordinateur-central (MC) pour le transfert des données expérimentales à traiter.
- 3) ordinateur-central/télétype (CT) pour l'envoi des commandes d'appels des programmes d'analyse et la réception des résultats de celle-ci.

4.7 PROBLEMES ASSOCIES A L'ACQUISITION DES DONNEES

Le "jitter" et la dérive lente présents à la fois dans le générateur d'impulsions et l'oscilloscope à échantillonnage, sont responsables des erreurs principales qui affectent les mesures. Elles sont du même ordre de grandeur que le temps de montée du signal. Ceci limite sévèrement la précision obtenue par l'analyse directe des signaux initiaux visualisés sur l'écran de l'oscilloscope à échantillonnage. Le "jitter" (statistiquement gaussien [3], [4]) peut être facilement diminué en faisant une moyenne des signaux. Par contre compte tenu de son caractère hautement irrégulier, la dérive lente ne peut être moyennisée. Ceci interdit l'utilisation de la moyenne comme une technique de réduction du bruit électronique et du "jitter".

Plusieurs solutions furent apportées à ce problème. Parmi elles, citons en particulier celle d'Elliott [5] qui utilise un amplificateur de type "lock-in" avec un deuxième oscilloscope à échantillonnage pour contrôler la dérive. Il y a également la méthode proposée par Cronson et al. [6] qui consiste en une technique d'échantillonnage à trois points et qui est conçue pour détecter et corriger les erreurs de dérive pour une certaine classe de signaux.

De notre côté, nous avons mis au point une méthode différente

qui a l'avantage de permettre:

- 1) l'élimination des erreurs causées par la dérive des signaux mesurés. Ceci nous permet de moyenniser les données, donc de réduire considérablement les effets du "jitter" et du bruit.
- 2) le déclenchement du système d'acquisition des données d'une façon répétitive et en synchronisme avec le signal d'entrée.
- 3) un moyen sûr et précis pour repérer l'origine des temps des signaux mesurés.

Cette méthode de suppression de la dérive se base sur une technique d'échantillonnage successif et synchronisé (ESS) décrite par Elliott [3]. Il utilise deux oscilloscopes à échantillonnage en cascade pour éliminer les effets de la dérive lente et un filtre passe-bas pour réduire le "jitter" et le bruit électronique. Dans notre méthode, le système d'acquisition des données joue le rôle du deuxième oscilloscope et opère en temps réel alors que la réduction du "jitter" et du bruit se fait au moyen d'un traitement statistique.

4.7.1 METHODE D'ECHANTILLONNAGE SUCCESSIF ET SYNCHRONISE

Dans cette méthode, le système d'acquisition des données est synchronisé pour suivre la dérive de l'oscilloscope à échantillonnage de sorte que le signal à la sortie de ce dernier reste dans une position stationnaire par rapport au convertisseur analogique /numérique. Ce type de synchronisation est réalisé par le déclenchement du système d'acquisition à l'aide d'un circuit auxiliaire qui dépiste un point (de niveau préalablement fixe) sur le front montant du signal (figure 4.37). La dérive étant éliminée, le "jitter" peut être maintenant réduit en moyennisant le signal mesuré

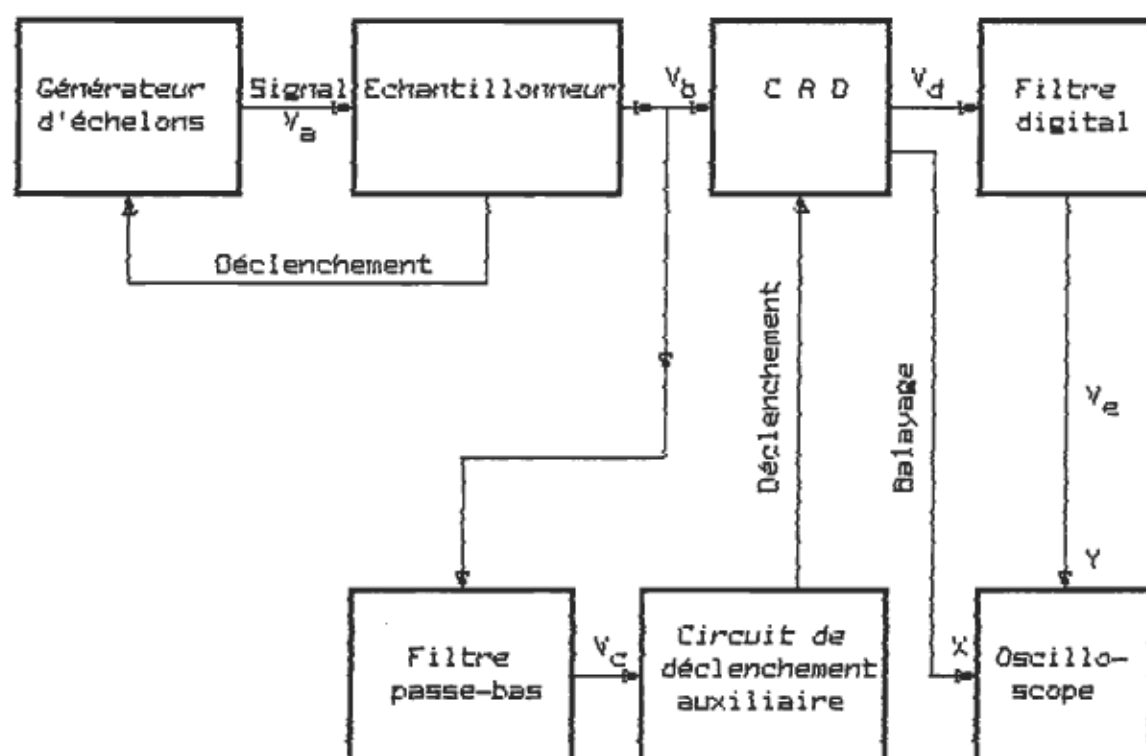


Figure 4.37: Diagramme en bloc de la méthode d'échantillonnage par synchronisation successive.

par le CAN.

Il s'agit de déterminer avec précision la forme détaillée de l'impulsion $V_a(t)$ qui se répète à une fréquence f_0 au niveau de la tête d'échantillonnage (voir figures 4.37 et 4.38).

La sortie analogique du SDT est $V_b(t)$ qui est une réplique ralentie de $V_a(t)$ mais altérée par des aberrations parasites: dérive lente, "jitter" et bruit électronique (figure 4.39).

Le nombre d'échantillons n_1 pris par le SDT pour reconstituer le signal $V_b(t)$ est compris entre 100 et 1000. Le temps t_1 nécessaire pour effectuer l'opération est compris entre 1 et 10 ms. La fréquence de répétition du signal $V_b(t)$ à la sortie du SDT est donnée par $f_1 = f_0/n_1$. Dans la figure 4.39, n_1 est petit pour offrir une meilleure illustration.

Un filtre passe-bas élimine la plupart des parasites d'ordre supérieur altérant $V_b(t)$ pour donner $V_c(t)$ [figure 4.40], qui à son tour commande le circuit auxiliaire de déclenchement. Ce dernier est activé à un niveau fixe de $V_c(t)$ et génère une impulsion de tension qui déclenche le système d'acquisition de données.

En opérant ainsi, le signal $V_b(t)$ se présentera toujours dans les mêmes conditions devant la fenêtre d'observation qui est contraint de suivre la dérive du signal.

Sur le signal $V_b(t)$ qui se présente maintenant sans dérive à l'entrée du convertisseur A/N, on prélève n_2 échantillons pour former

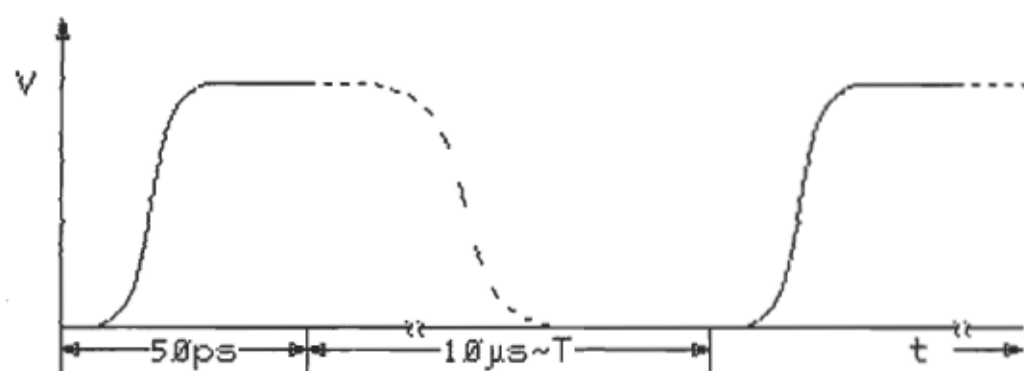


Figure 4.38: Forme d'onde typique à l'entrée, V_a .

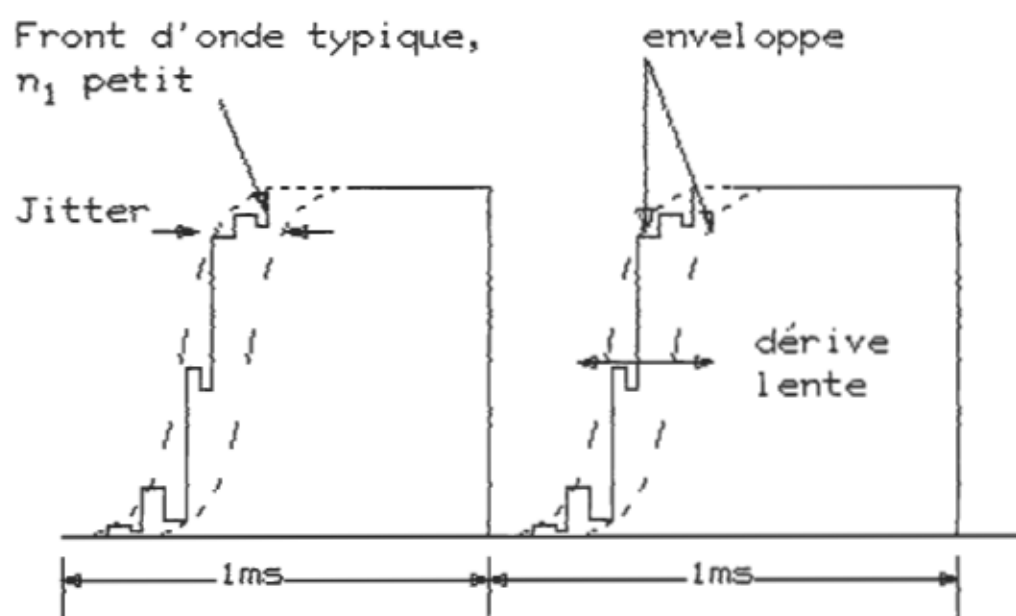


Figure 4.39: Forme d'onde de sortie V_b après le premier échantillonnage.

$V_c(t)$ [voir figure 4.41] qui est entaché d'un "jitter" supérieur à celui de $V_b(t)$. Le "jitter" additionnel (de l'ordre de 20%) provient de $V_c(t)$ [figure 4.40].

Le filtrage de $V_d(t)$ par traitement statistique (moyenne numérique), produit le signal $V_e(t)$ [voir figure 4.42] qui est une réplique précise du signal d'entrée $V_a(t)$ mais avec une autre échelle de temps.

4.8 REALISATION PRATIQUE DE LA METHODE ESS

Dans ce paragraphe nous décrivons en détail les modifications et les circuits additionnels que nous avons apportés à l'oscilloscope à échantillonnage pour obtenir une interface compatible avec le système d'acquisition de données.

4.8.1 CONTROLE DE LA BASE DU TEMPS

La forme d'onde qu'on désire numériser par le convertisseur A/N (qui travaille en temps réel) se répète avec une période T_1 comprise entre 1 et 10 ms. Il faut donc que la numérisation se fasse avec une période T_2 inférieure à T_1 . Pour l'acquisition d'un signal constitué de 1024 points, la période T_2 est d'environ 100 ms nettement supérieure à T_1 . Par ailleurs, étant donnée la répétitivité de la mesure, il est nécessaire de s'assurer de la stabilité de T_1 et de T_2 durant l'acquisition. Bien que cette condition soit respectée pour T_2 ceci n'est pas toujours vérifié pour T_1 . En effet, compte tenu de la dérive lente de la base de temps de l'oscilloscope à échantillonnage, T_1 varie d'environ 10% en l'espace de quelques minutes. Une telle

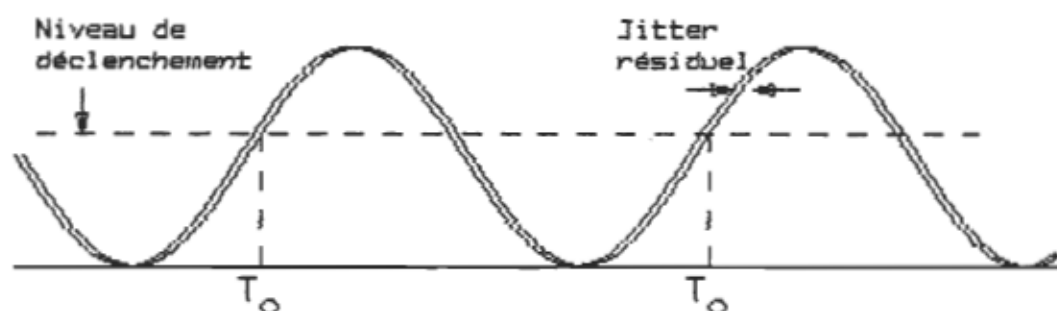


Figure 4.40: Forme d'onde après filtrage, V_C .

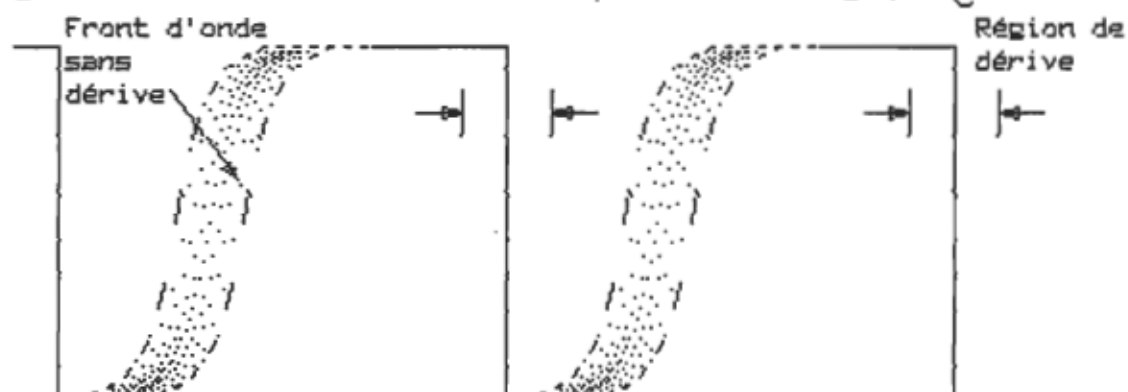


Figure 4.41: Forme d'onde après le second échantillonnage, V_d .

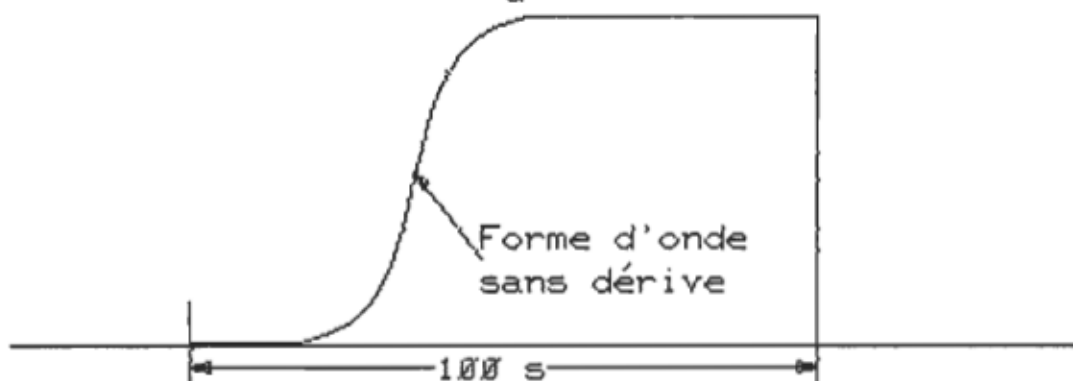


Figure 4.42: Forme d'onde de sortie après le filtrage digital, V_e .

variation demande à être contrôlée et éventuellement à être corrigée car elle peut induire des erreurs non négligeables dans l'échelle des temps.

Pour augmenter la période T_1 du signal de balayage horizontal et en même temps stabiliser sa dérive, nous avons remplacé la capacité d'intégration dans le circuit de balayage horizontal de l'oscilloscope (voir figure 4.43) par une autre capacité quatre fois plus grande et d'une très bonne stabilité thermique. Nous avons en outre contrôlé la dérive résiduelle de T_1 par l'intermédiaire d'un compteur de fréquences (Heatkit IM-4100) et d'un potentiomètre à haute résolution, placé en série avec le potentiomètre de balayage horizontal "SCAN".

4.8.2 CIRCUITS AUXILIAIRES DE DECLENCHEMENT

1) PRINCIPE DE BASE

La forme classique des signaux rencontrés dans une expérience diélectrique est montrée sur la figure 4.44. Nous désirons pouvoir étudier en détail n'importe quelle partie de ce signal. Il faut donc prévoir des circuits qui permettront d'ajuster l'amplitude et le niveau continu à des valeurs compatibles avec le système d'acquisition de données (circuits de traitement des signaux analogiques avant la conversion A/N) et un circuit de déclenchement du convertisseur A/N de façon à pouvoir déplacer la fenêtre d'observation de longueur ajustable sur la partie du signal qui nous intéresse.

Ce circuit de déclenchement doit être conçu de façon à ce que la fenêtre d'observation soit toujours à la même position par rapport au signal réfléchi. La façon conventionnelle de réaliser ceci est de

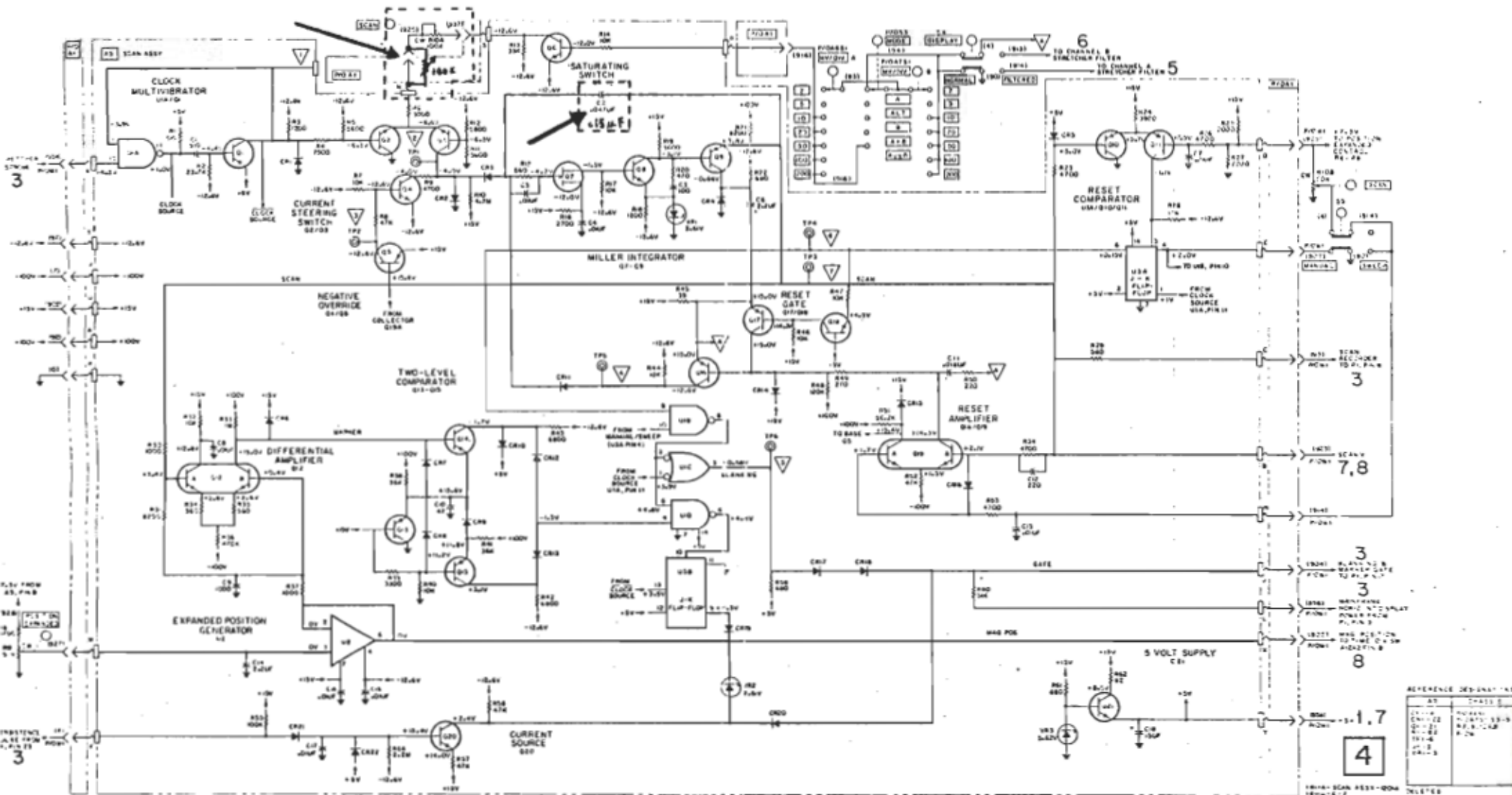


Figure 4.43: Changements apportés aux circuits de balayage horizontal de l'oscilloscope.

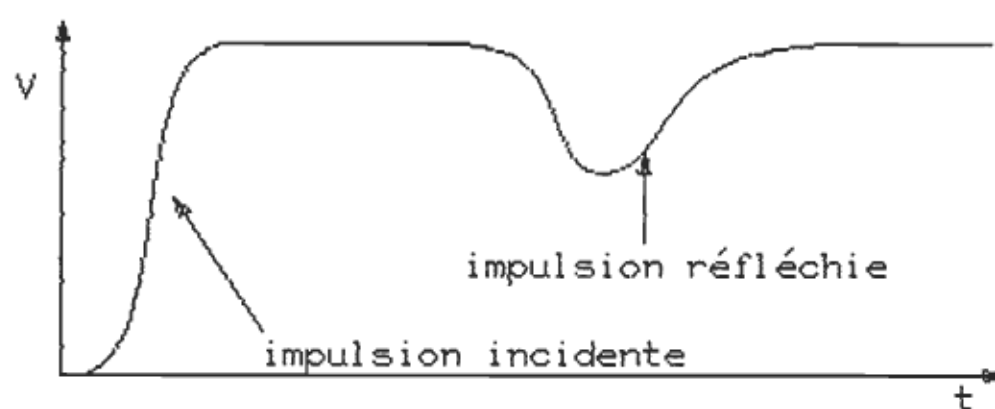


Figure 4.44: Signal à la sortie verticale de l'oscilloscope échantillonneur.

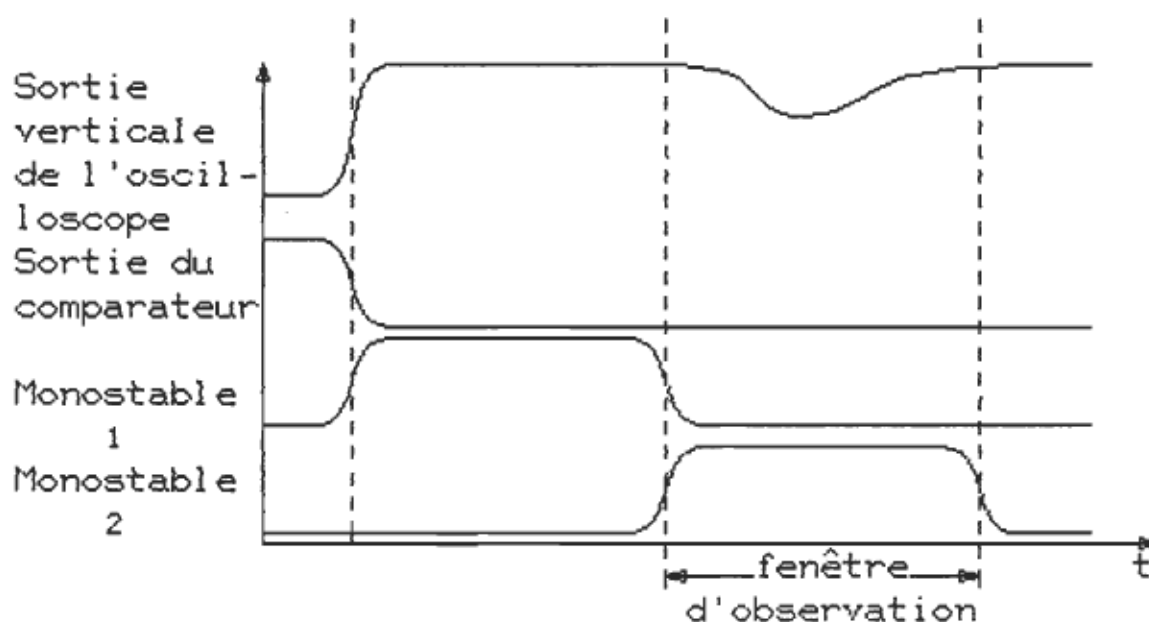


Figure 4.45: Déclenchement du comparateur par la montée de l'impulsion incidente.

faire déclencher un comparateur sur le front de montée de l'impulsion incidente et d'insérer par l'intermédiaire d'un monostable à retard un délai entre le déclenchement du comparateur et le déclenchement du convertisseur A/N, tel que l'illustre la figure 4.45. La longueur de la fenêtre d'observation est contrôlée par un second monostable à retard. Ainsi, puisque le signal réfléchi est toujours à la même position par rapport au signal incident, la fenêtre d'observation demeure stationnaire par rapport au signal réfléchi.

Cependant, cette façon de procéder entraîne l'inconvénient suivant: étant donné que l'impulsion incidente doit déclencher le comparateur, il faut qu'elle soit échantillonnée et visualisée sur l'écran de l'oscilloscope pour être présente à la sortie. Il en résulte que si nous voulons aussi avoir le signal réfléchi, on devra faire une contraction de l'échelle des temps, occasionnant ainsi une diminution de la précision sur la mesure du temps par le système d'acquisition. De cette manière le signal analysé ne représente qu'une partie du signal mesuré.

Pour remédier à cet inconvénient, nous avons retenu la technique proposée par Cole [7], qui consiste à insérer un coupleur directionnel dans la ligne coaxiale entre la diode tunnel et une voie de l'échantillonneur. A l'aide de ce coupleur (Narda modèle 3095, 10dB 7-12GHz), on prélève une partie du signal incident et on l'applique (au moyen d'une ligne à retard) sur l'autre voie de l'échantillonneur que l'on adapte par une charge de 50 ohms. C'est ce signal (retardé d'une valeur convenable) qui déclenchera le comparateur. La situation se présente alors comme l'indique la figure 4.46. Ainsi, on améliore nettement le rapport temps d'exploitation/temps d'échantillonnage.

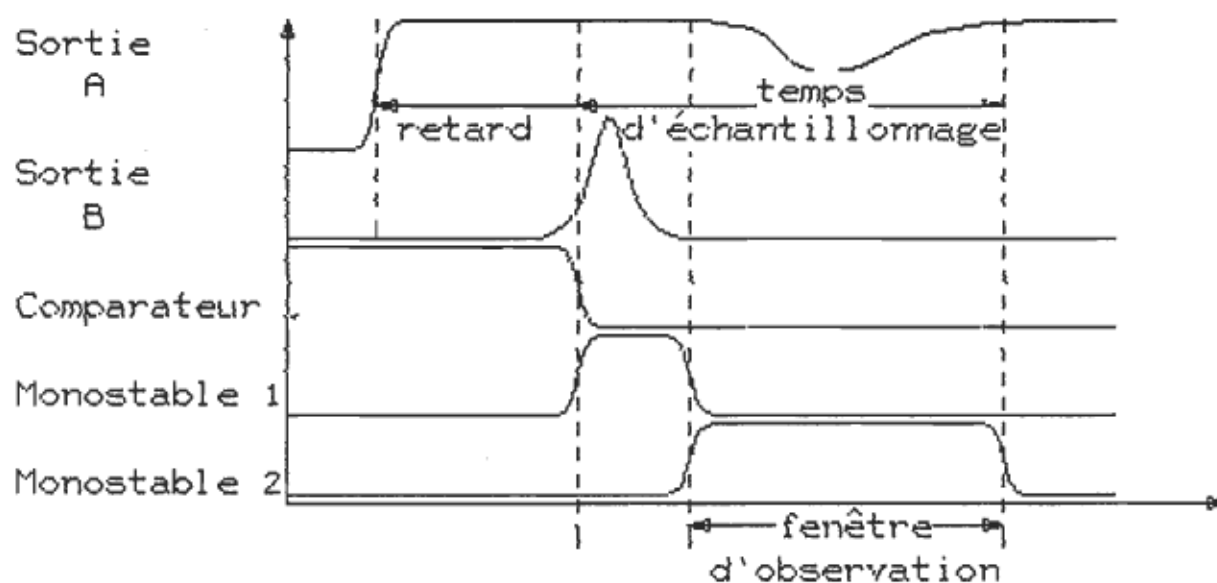


Figure 4.46: Déclenchement du comparateur au moyen du coupleur directionnel.

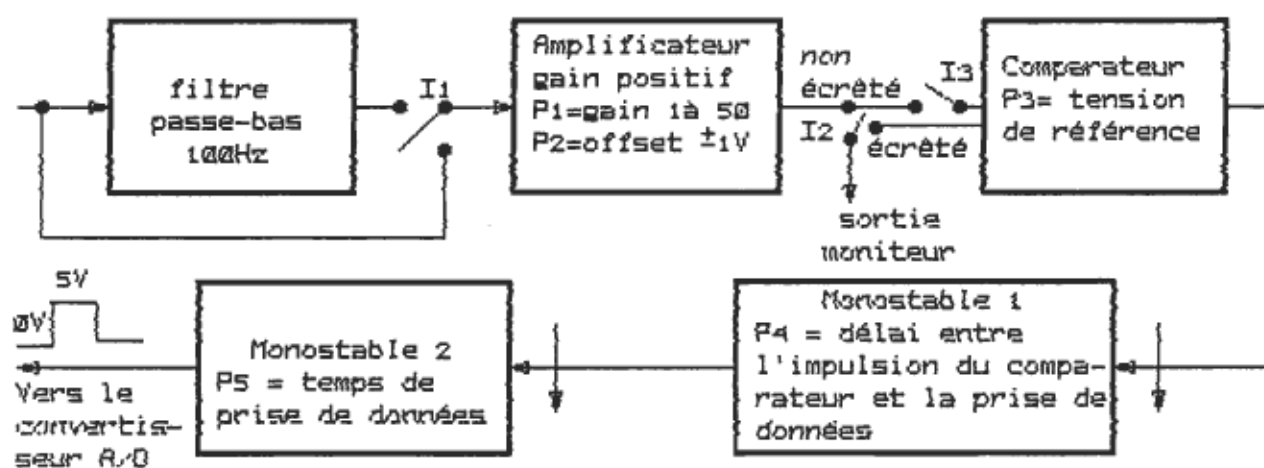


Figure 4.47: Diagramme en bloc des circuits auxiliaires.

L'utilisation d'un coupleur directionnel pour dériver le signal de déclenchement produit des distortions négligeables sur la réponse du diélectrique (échantillonnée dans le canal A). La terminaison du canal B par une charge adaptée (50 ohms) élimine les réflexions parasites qui autrement viendraient interférer avec le signal du canal A.

II) DESCRIPTION DES CIRCUITS DE DECLenchement

La figure 4.47 montre le diagramme schématique du circuit accomplissant cette fonction. Il est constitué (figures 4.48 et 4.49):

- d'un filtre passe-bas (rendu optionnel par l'interrupteur II) possédant une fréquence de coupure supérieure de 100 Hz. Ce filtre permet d'atténuer les parasites générés par l'oscilloscope à échantillonnage tout en conservant les informations importantes du signal (déclencheur) et permettant ainsi un déclenchement plus stable du comparateur.

- d'un amplificateur non inverseur à gain ajustable par le potentiomètre P1 et à niveau ajustable par le potentiomètre P2. A l'aide de ces contrôles de niveau et de gain, on peut ajuster le signal sur le comparateur de façon à ce qu'il puisse se déclencher sur le front de montée le plus rapide. On minimisera ainsi, les effets de dérive et des fluctuations verticales dûes aux variations thermiques ou aux autres changements des conditions ambiantes. Notons qu'à l'entrée de l'amplificateur on a disposé un filtre passe-haut dont la fréquence de coupure inférieure est de 8 Hz; ceci afin que la dérive

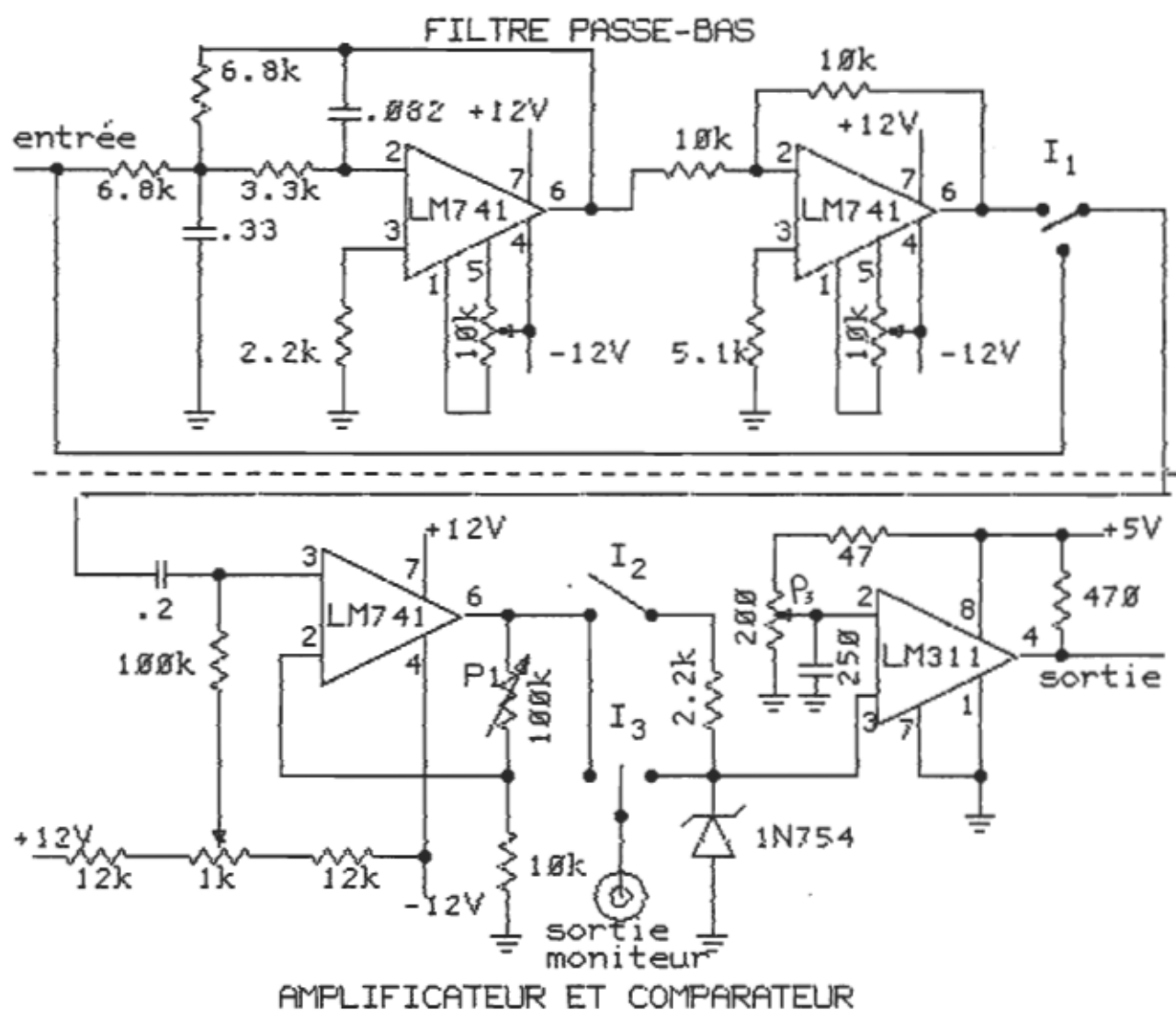
ou le changement du niveau continu du signal d'entrée (comme par exemple celui qui se produit lors d'un changement de la terminaison de l'échantillon diélectrique ou du gain de l'oscilloscope à échantillonnage) n'affectent pas la sortie tout en conservant l'ensemble des informations continues dans le signal. La sortie de l'amplificateur peut être visualisée en branchant un oscilloscope à la sortie B (figure 4.53), l'interrupteur I2 étant à la position "non-écrêté".

- d'un comparateur en boucle ouverte alimenté sous 5 volts afin que le signal de sortie soit compatible TTL. La tension de référence est ajustable avec précision par le potentiomètre à 10 tours P3, de 0 à 5 volts.

- d'un monostable ayant pour fonction d'introduire un retard constant (ajustable par le potentiomètre P4) entre l'arrivée de l'impulsion de déclenchement provenant de la voie B de l'échantillonneur et la prise de données par le convertisseur R/N, afin de ne pas saturer inutilement les mémoires du système d'acquisition.

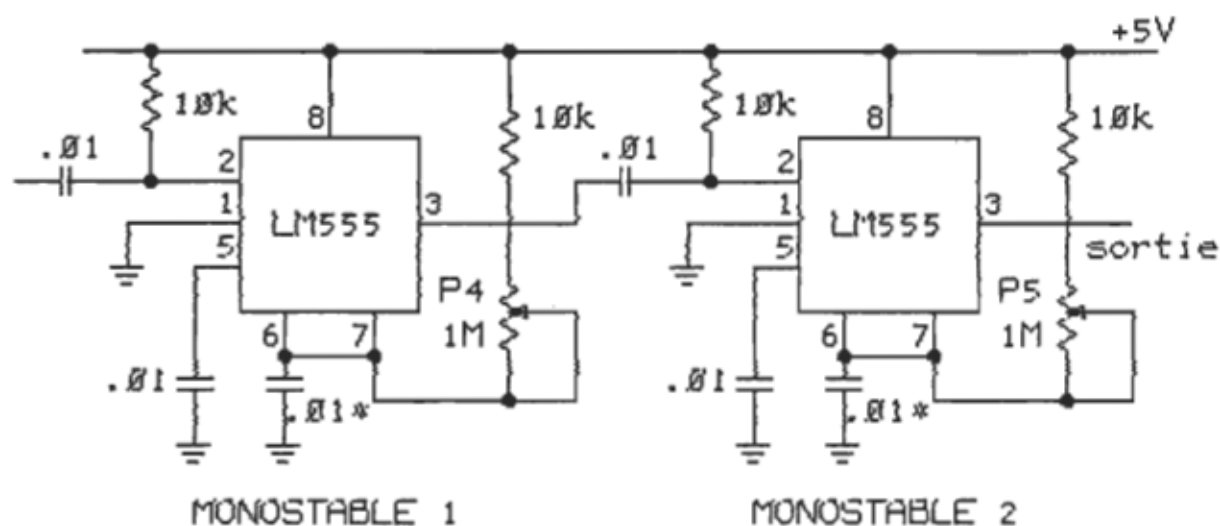
- d'un monostable ayant pour fonction de contrôler la longueur de la fenêtre d'observation. Celle-ci est ajustable par le potentiomètre P5.

Le signal analogique résultant à la sortie de ce monostable est un créneau d'amplitude 5 volts qu'on applique (au moyen du bouton-poussoir "ACQUIRE") à l'unité de contrôle ND-4420 pour ainsi commander le convertisseur R/N. Les circuits de déclenchement sont montrés en détail sur les figures 4.48 et 4.49.



NB: Toutes les valeurs de résistance sont en ohm,
 $\pm 5\%$, $1/4$ W.
 Toutes les valeurs de condensateurs sont en μF .

Figure 4.48: Schema des circuits de déclenchement du CAD (suite figure 4.49).



NB: Les condensateurs marqués '*' sont en tantalum pour une meilleure stabilité en température.

Figure 4.49: Schéma des circuits de déclenchement (suite de la figure 4.48).

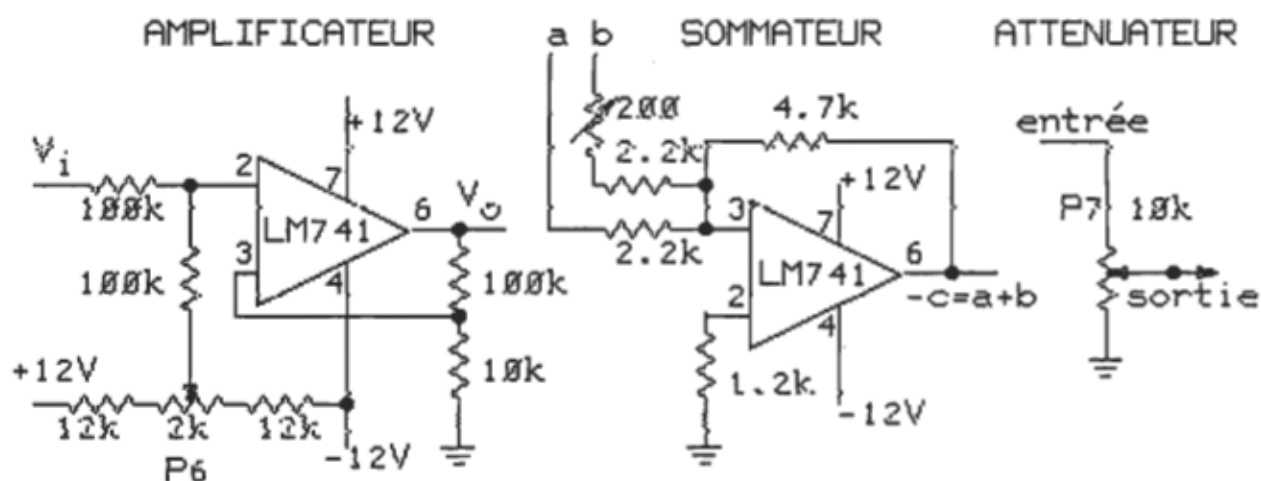


Figure 4.50: Schéma des circuits de traitement du signal analogique.

4.8.3 INTERFACE ANALOGIQUE ET CIRCUITS DE TRAITEMENT

Le niveau de tension autorisé à l'entrée du convertisseur A/N est compris entre 0 et +8 V correspondant à une quantification du signal en 4096 états. Or cette tension n'est pas disponible à la sortie de l'oscilloscope à échantillonnage, il faut en conséquence recourir à des amplificateurs. Ceux-ci ne doivent pas affecter le fonctionnement des circuits auxquels ils sont connectés. La figure 4.50 montre (entre autres) le schéma d'un tel amplificateur.

La forme de l'onde échantillonnée dans le canal A est que l'on désire numériser, se trouve à la sortie de l'oscilloscope. La tension en ce point se situe entre ± 1 V correspondant à une déflexion verticale de 8 cm sur l'écran de l'oscilloscope (0.25 V/cm). Pour avoir une variation de 0 V à 8 V il faut un gain de +4 et un offset de 4 V. L'amplificateur opérationnel LM741 fournit le gain nécessaire et l'offset est ajusté par le potentiomètre P6.

Les circuits de traitement du signal analogique (avant la conversion A/N) sont constitués d'un atténuateur variable (P7) et de deux sommateurs inverseurs à gain unitaire (voir figure 4.50). Ces derniers permettent l'addition algébrique du signal provenant du canal A avec le signal de déclenchement provenant du canal B pour fournir un point de repère fixe dans le temps. L'amplitude du signal B est ajustable par l'atténuateur.

4.8.4 ALIMENTATION

Les tensions nécessaires de ± 12 V et de +5 V sont obtenues par l'intermédiaire d'un transformateur abaisseur de tension (figure 4.51) branché sur le secteur, suivi d'un étage redresseur/filtreur (D1, C1, D2, C2) et de régulateurs de tension à circuits intégrés. Ce montage permet d'avoir facilement des tensions continues bien stabilisées (< 1 mV cc d'ondulation résiduelle).

4.8.5 REALISATION PRATIQUE DES CIRCUITS

Les circuits auxiliaires ont été montés dans un coffret métallique à deux tiroirs. Celui du haut contient les sources de tension et l'atténuateur. Celui du bas regroupe les autres circuits qui sont montés sur une plaquette perforée, chaque étage ayant un espace bien délimité.

Tous les interrupteurs et les potentiomètres nécessitant des réglages répétés sont montés sur la face avant des tiroirs (figure 4.52).

Les connexions extérieures sont de type BNC et sont montées sur la face arrière du coffret (figure 4.53). Une fiche à 10 broches sert à raccorder le tiroir du haut avec celui du bas.

4.8.6 PROCEDURE DE MISE EN MARCHÉ DES CIRCUITS DE DECLenchement

L'intervalle de temps entre l'impulsion de déclenchement (provenant de la voie B de l'oscilloscope à échantillonnage) et le

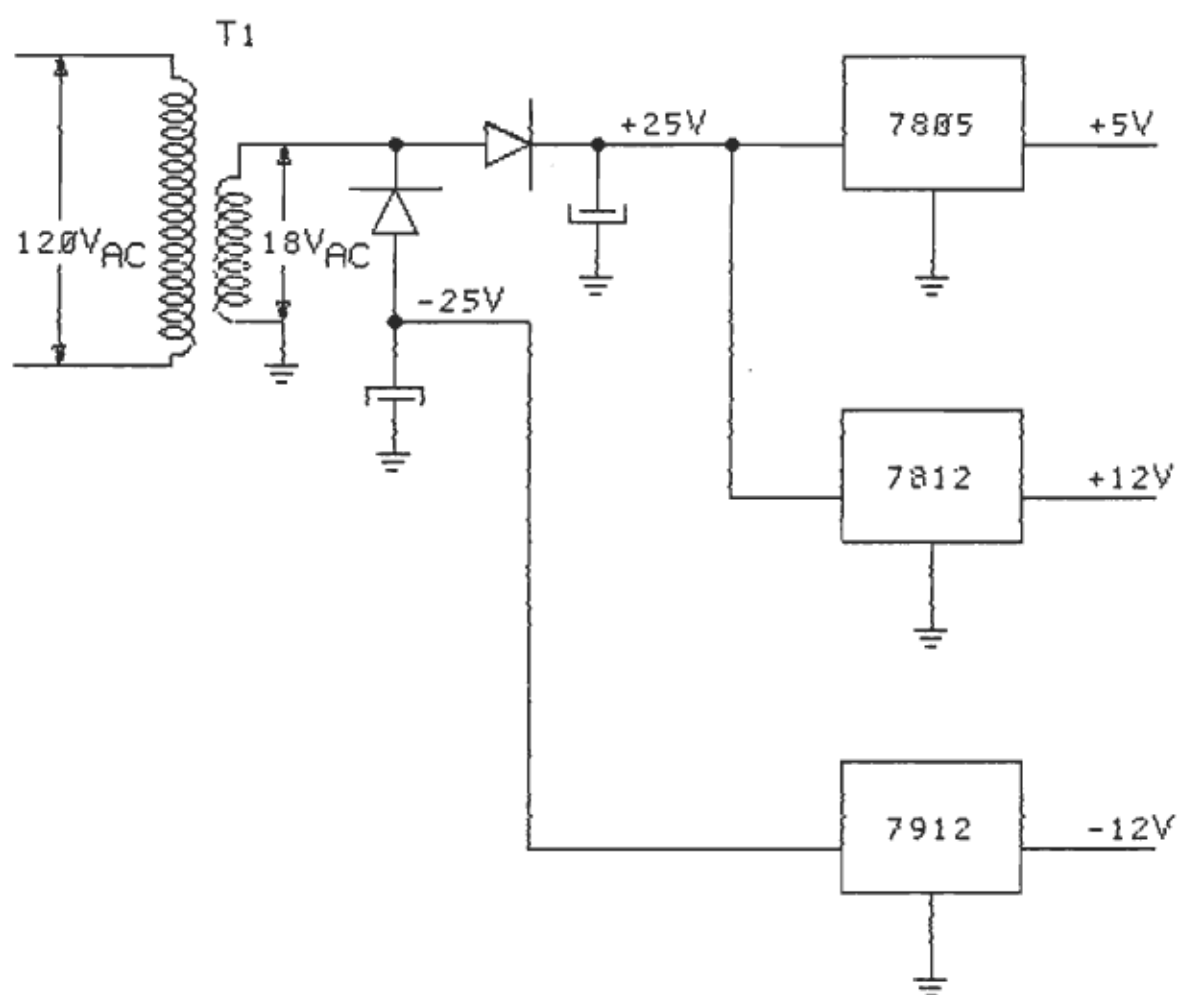


Figure 4.51: Alimentation des circuits auxiliaires.

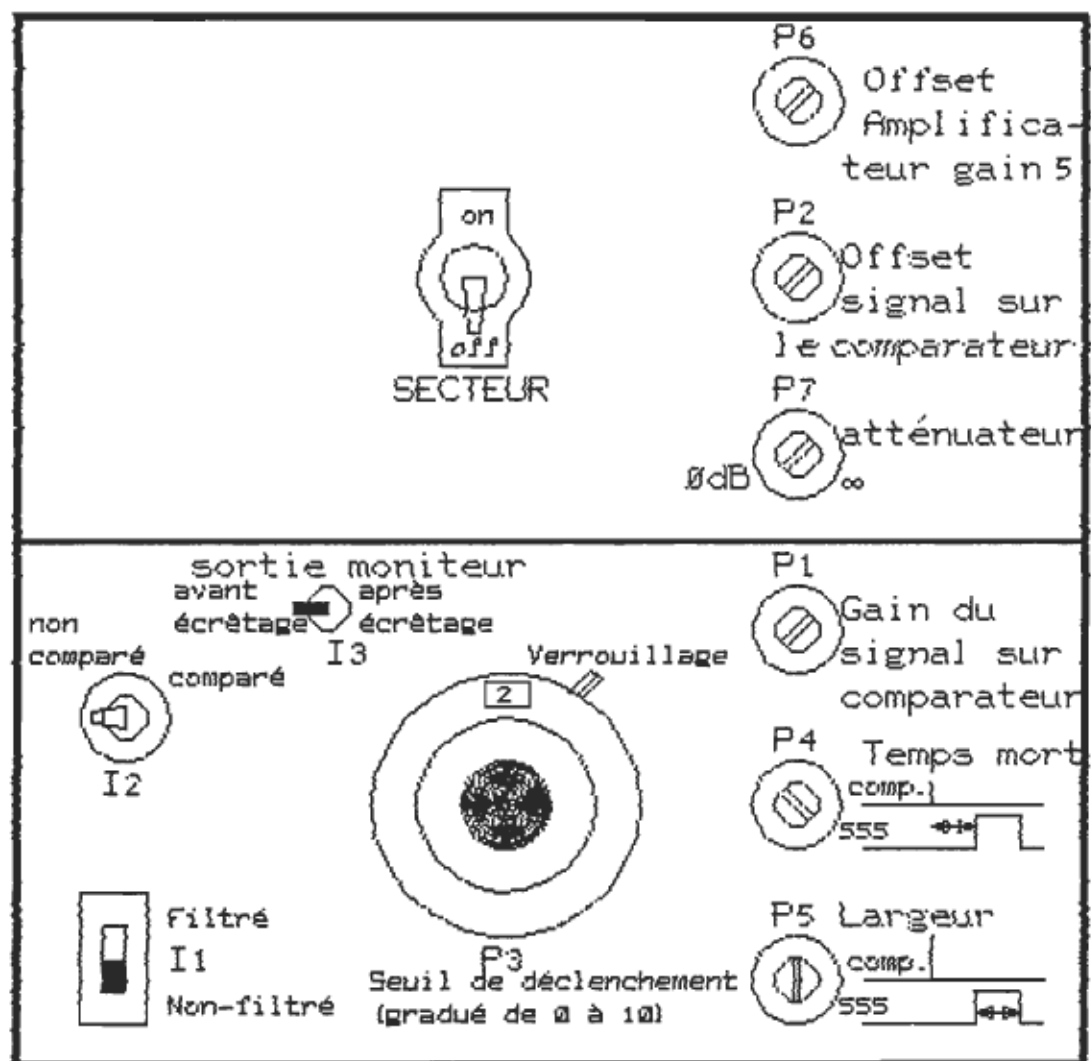


Figure 4.52: Panneau avant de l'unité des circuits auxiliaires.

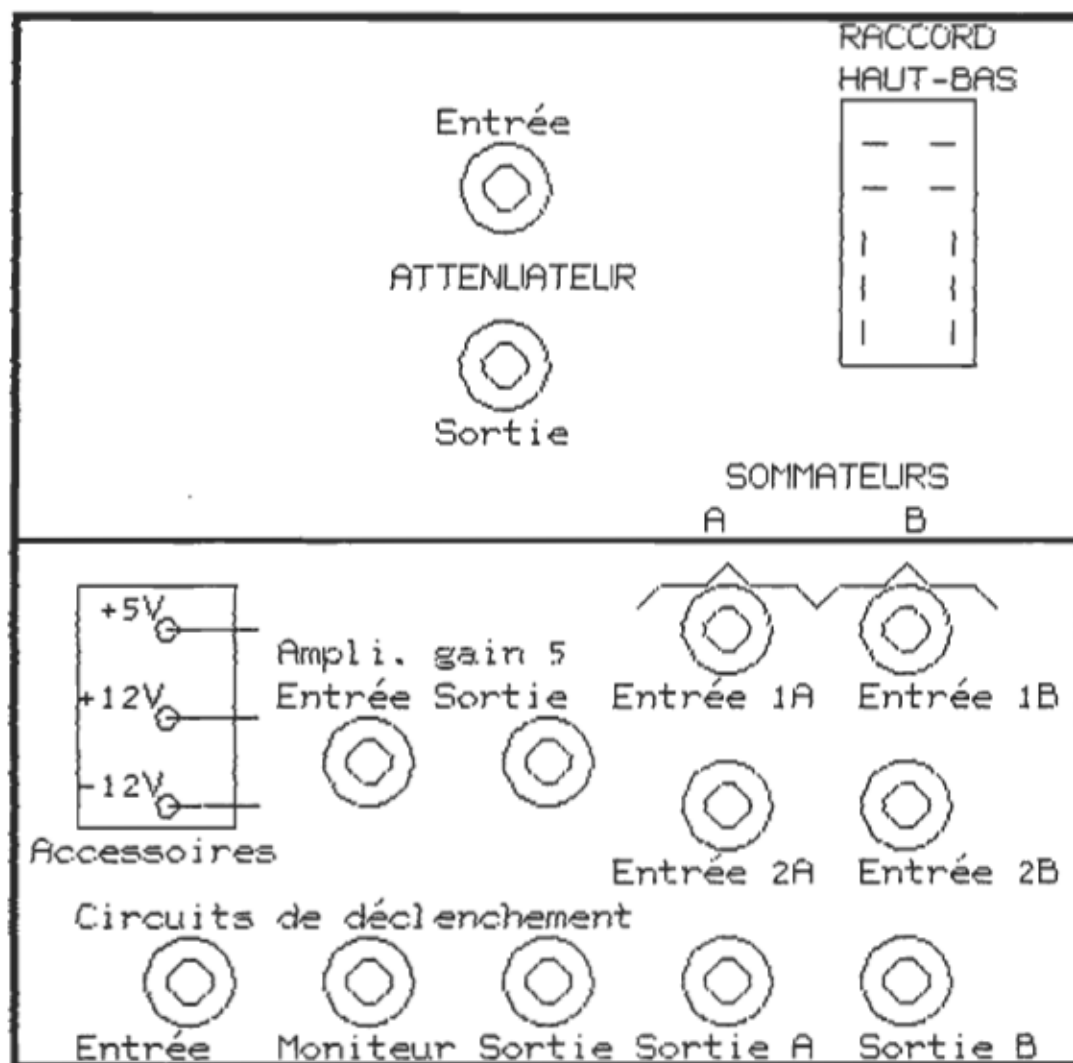


Figure 4.53: Panneau arrière de l'unité des circuits auxiliaires.

déclenchement du convertisseur doit être stable. On utilise pour cela un oscilloscope à deux traces afin de contrôler le point de déclenchement du comparateur. Une des deux entrées verticales est connectée à la sortie "MONITEUR" et l'autre à la sortie "555" (voir figure 4.53).

La procédure de mise en marche est la suivante:

1) Réglages préliminaires.

Interrupteurs

- I1 : position "filtré"
- I2 : position "non-comparé"
- I3 : position "avant-écrêtage"

Potentiomètres

- P4 : complètement tourné à gauche (temps mort minimum)
- P5 : complètement tourné à droite (largeur maximum)
- P3 : au milieu (± 5)
- P1 : complètement tourné à gauche (gain minimum)

On devrait alors avoir un oscillogramme tel que celui schématisé sur la figure 4.54-a.

N.B. L'interrupteur I1 a été prévu pour court-circuiter le filtre dans le cas où le signal utile serait trop transformé. Dans notre cas, le filtre de 100 Hz a toujours été utilisé.

2) Réglages définitifs.

Potentiomètres

- P1 : complètement tourné à droite (gain maximum).

P2 : ajuster pour avoir la configuration représentée sur la figure 4.54-b.

Interrupteurs

I2 : position "comparé"

I3 : position "après-écrêtage"

En ce point, on devrait avoir sur l'oscilloscope un créneau (figure 4.54-c) dont le front montant est une indication de la position du déclenchement du comparateur.

N.B. Si on n'obtient pas la forme d'onde désirée en b, il est nécessaire d'ajuster le potentiomètre P3 de façon à ce que le déclenchement du comparateur se fasse sur le front le plus rapide possible.

On ajustera enfin les potentiomètres P4 et P5 de façon à avoir la fenêtre d'observation de largeur voulue et à l'endroit désiré.

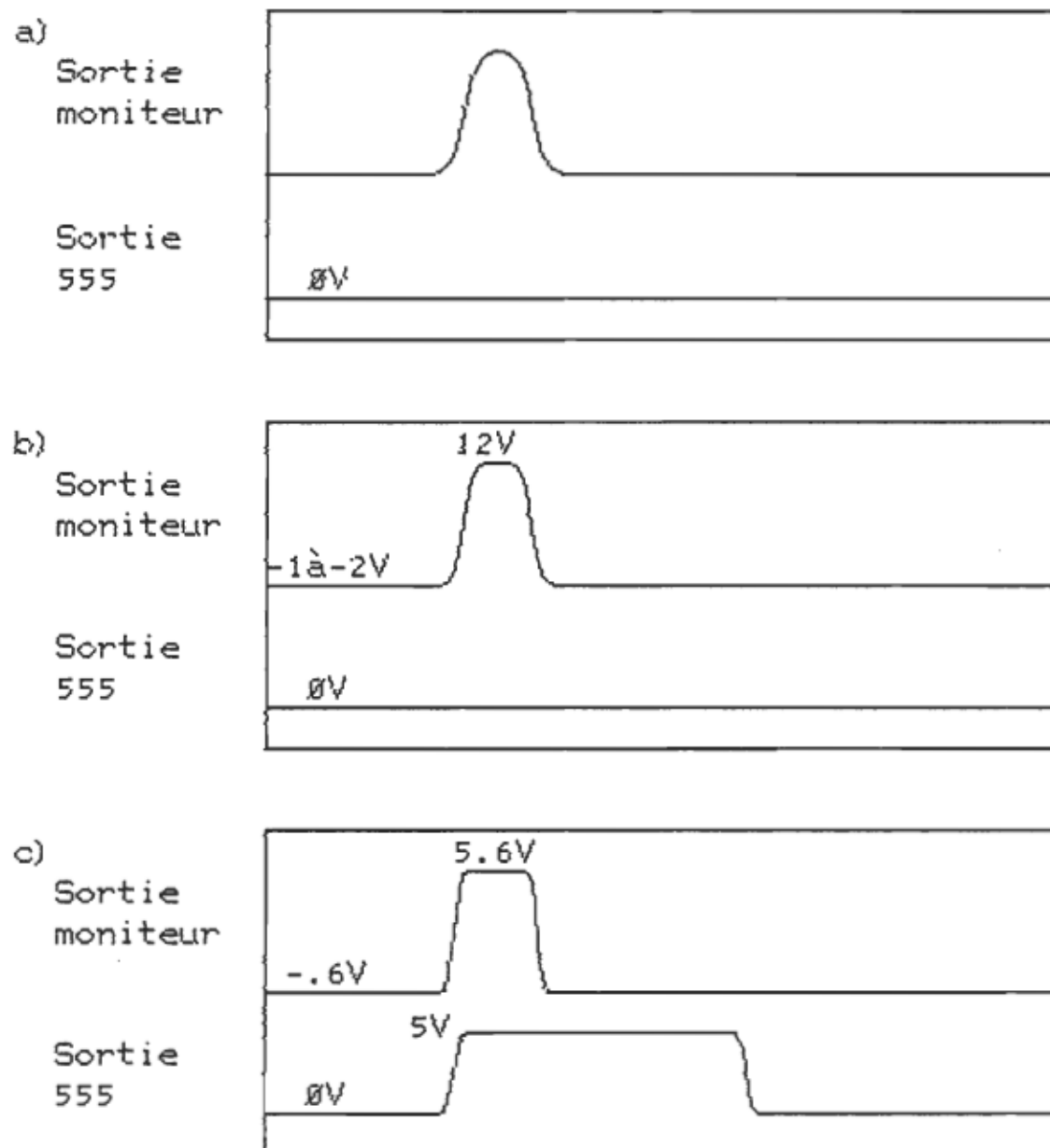


Figure 4.54: Procédure de déclenchement, étapes a,b,c.

LISTE DES OUVRAGES CITES DANS LE CHAPITRE IV

- 1- J.R. Andrews, IEEE Trans. I&M, IM-24, 275 (1975)
- 2- J.R. Andrews, IEEE Trans. I&M, IM-19, 171 (1970)
- 3- B.J. Elliott, IEEE Trans. I&M, IM-19, 391 (1970)
- 4- W.L. Gans et J.R. Andrews, NBS, Note Technique 672 (1975)
- 5- B.J. Elliott, IEEE Trans. I&M, IM-25, 376 (1976)
- 6- H.M. Cronson, A.M. Nicolson et P.G. Mitchell, IEEE Trans. I&M, IM-23, 463 (1974)
- 7- R.H. Cole, S. Mashimo et P. Windsor IV, J. Phys. Chem., 84, 786 (1980)

CHAPITRE V

ETUDES EXPERIMENTALES: RESULTATS & DISCUSSIONS

INTRODUCTION

Le premier objectif que nous nous sommes fixé dans le cadre de ce chapitre, est de montrer la très bonne précision que nous avons obtenue sur la caractérisation du comportement diélectrique des matériaux par les améliorations que nous avons apportées à la méthode SDT tant sur le plan théorique et expérimental que sur le plan logiciel et matériel.

Dans ce but, nous avons entrepris l'étude de quelques alcools primaires pour les raisons suivantes:

- Ils possèdent des relaxations qui couvrent la totalité de la bande passante du système SDT.

- Ils ont été amplement étudiés non seulement par les techniques conventionnelles du domaine fréquentiel, mais également en SDT. Ils pourront donc servir d'élément de comparaison entre nos

résultats et ceux obtenus de diverses manières par ailleurs.

Nous avons utilisé des méthodes d'analyses directes dans le domaine du temps et indirectes en se ramenant dans le domaine fréquentiel afin de déterminer leurs avantages et leurs inconvénients respectifs.

Nous avons ensuite pu aborder la détection de faibles traces d'eau dans l'huile. C'est un sujet d'une grande importance quand on connaît l'intérêt porté par l'industrie à ce problème. Il suffit en effet de très faibles traces d'eau dans les isolants pour affecter grandement leurs propriétés diélectriques. La présence d'eau saline dans les hydrocarbures pose également un problème sérieux dans les raffineries, car elle entraîne la corrosion des tubes porteurs.

Nous savions à priori qu'il fallait pouvoir mesurer des pertes (ϵ'') inférieures à 0.1. La méthode utilisée dans les études précédentes devait par conséquent être encore améliorée afin d'accroître sa sensibilité. Nous avons utilisé dans ce but une méthode différentielle qui permet de mesurer des variations d'absorption de l'ordre de 0.0002 et de mettre ainsi en évidence des traces d'eau d'environ 1%. Afin d'alléger le texte, l'ensemble des résultats expérimentaux feront l'objet d'une annexe du chapitre V.

5.1 METHODES UTILISEES

5.1.1 CONFIGURATION EXPERIMENTALE

Pour effectuer les mesures, nous avons utilisé, la méthode de réflexions multiples d'un échantillon mince placé dans une ligne

terminée par une charge adaptée (50 ohms). Cette méthode a été décrite en détail dans le chapitre II (paragraphe 2.3.4), nous ne nous attarderons donc pas davantage sur sa description, si ce n'est que pour en rappeler ses traits principaux.

Ceux-ci sont de trois ordres:

- 1) C'est une méthode absolue et suffisante en elle même. Elle ne nécessite pas le recours à d'autres mesures pour déterminer l'ensemble des paramètres caractéristiques d'un diélectrique (permittivité et conductivité).
- 2) Elle couvre la bande passante la plus étendue (± 10 GHz).
- 3) Elle ne nécessite qu'une très faible quantité de matériaux et sa mise en oeuvre est immédiate pour l'étude des liquides.

5.1.2 METHODES D'ANALYSES

Le signal en fonction du temps, mesuré en SDT est directement lié à la fonction de réponse du diélectrique. Il était donc séduisant de chercher à caractériser le diélectrique directement dans le domaine du temps. Comme nous l'avons vu au chapitre II, ceci implique une déconvolution du signal mesuré d'où la nécessité de recourir à des approximations. Cole avait déjà vu la nécessité d'étendre au second ordre l'approximation proposée par Fellner-Feldegg qui n'est en toute rigueur valable que pour des échantillons infiniment minces.

L'approximation au deuxième ordre (voir [2.41] et [2.44]) permet déjà de déterminer avec une bonne précision les paramètres de relaxation diélectrique, mais reste sensible aux variations d'épaisseur de l'échantillon. Ceci nous a conduit à pousser l'approximation au troisième ordre (voir [2.45] et [2.46]) qui élargit la plage de validité de la méthode d'analyse directe. Il n'en reste pas moins que ces approximations négligent le temps de propagation dans l'échantillon, ceci conduit à des erreurs qui peuvent devenir importantes aux temps très courts. On ne peut donc espérer raisonnablement obtenir de bons résultats pour des temps inférieurs à 100 ps.

Dans ces conditions, si l'on veut traiter un signal aux temps courts (ce qui est indispensable quand les fréquences de relaxation sont élevées) on est amené à utiliser la transformée de Laplace qui permet de déconvoluer le signal. On peut alors analyser les résultats obtenus en tenant compte de l'ensemble des termes gérant la propagation dans l'échantillon diélectrique. La relation entre les résultats de l'analyse directe et ceux de l'analyse fréquentielle sont liés par:

$$\epsilon(j\omega) = \epsilon_{\infty} + \mathcal{L}(\Phi(t)) \quad (5.1)$$

5.1.3 DEFINITION DE L'ORIGINE DES TEMPS

Bien que ces méthodes d'analyses soient à priori rigoureuses, il est néanmoins nécessaire de prendre un certain nombre de précautions:

- Largeur suffisante de la fenêtre d'observation afin de prendre en compte l'ensemble des réflexions.
- Echantillonnage suffisant de manière à tenir compte des conditions de Shannon.
- Définition rigoureuse de l'origine des temps.

Si les deux premiers points peuvent être traités immédiatement, il n'en est pas de même pour le troisième qui présente un certain nombre de difficultés et qui a une importance fondamentale sur les résultats obtenus après transformation de Laplace. En effet:

- Compte tenu de l'"arrondissement" des signaux au début de la réponse il est impossible de définir avec précision l'origine réelle $t=0$. Une méthode proposée en ce sens, consiste à prendre comme origine, le point d'intersection des tangentes au palier (niveau de référence) et au front descendant du signal (figure 5.1). Cette méthode est celle qui conduira aux erreurs les moins grandes quand il s'agira de traiter un signal de réponse $R(t)$ en prenant comme référence $V_0(t)$ un signal analytique en forme de rampe.

- Cependant quand on utilise la réponse d'un court circuit (ou d'une ligne ouverte) comme signal de référence $V_0(t)$, cette méthode doit être affinée car elle ne permet en fait de caler les origines des temps qu'à 5 ps près [1] (voir figure 5.1). Si le signal $R(t)$ donné par l'échantillon et le signal de référence $V_0(t)$ sont décalés d'une quantité δt , il s'ensuivra que la valeur expérimentale $r'(j\omega)/v_0'(j\omega)$ qu'on trouve, sera différente de la valeur de $r(j\omega)/v_0(j\omega)$ désirée:

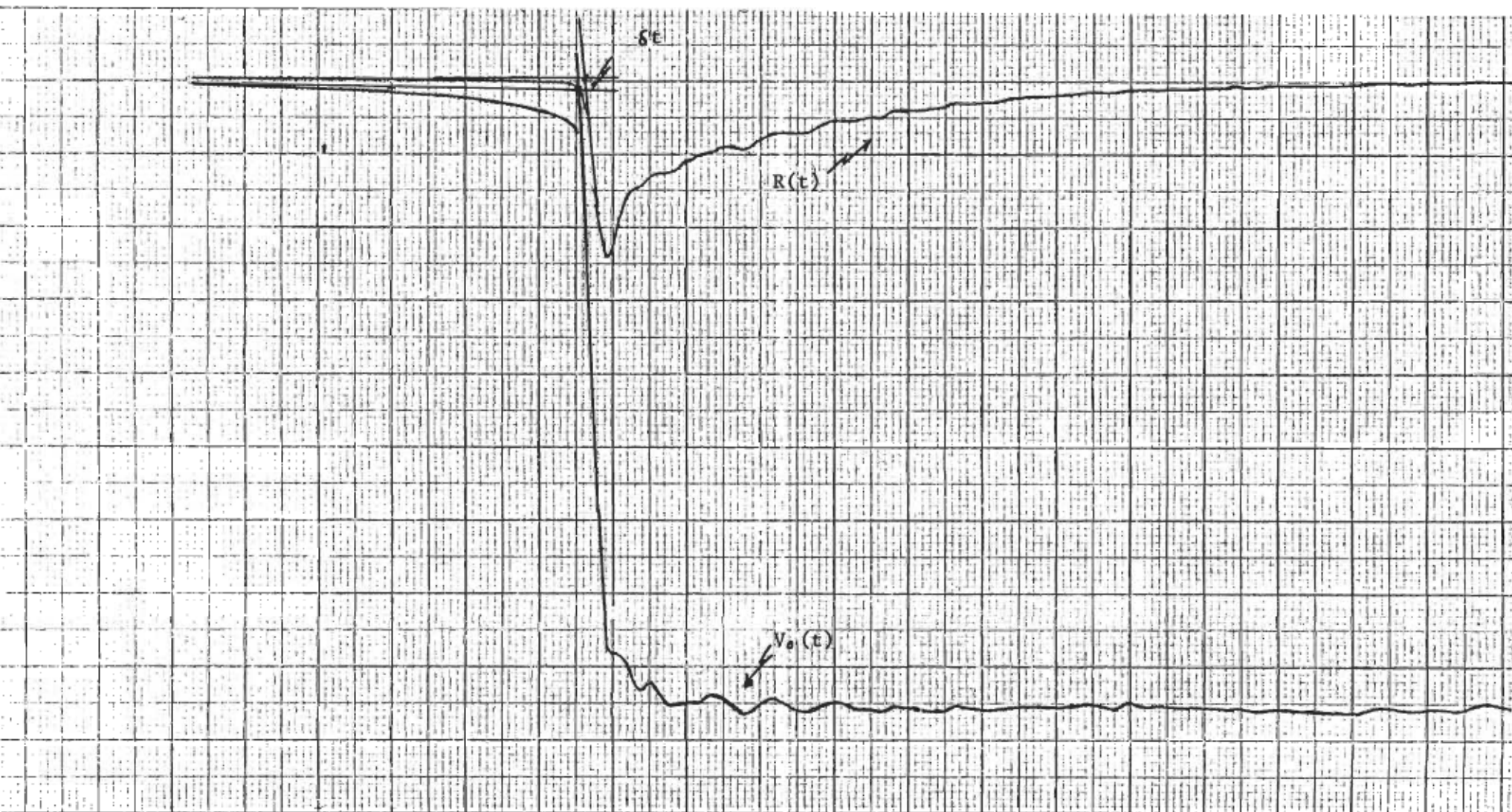


Figure 5.1 Référence de l'origine des temps par extrapolation.

$$\begin{aligned}
 r'(j\omega)/v_o'(j\omega) &= \frac{\int_0^{\infty} dt R(t) \exp[-j\omega(t + \delta_t)]}{\int_0^{\infty} dt V_o(t) \exp(-j\omega t)} \\
 &= \exp(-j\omega \delta_t) \left[\frac{\int_0^{\infty} dt R(t) \exp(-j\omega t)}{\int_0^{\infty} dt V_o(t) \exp(-j\omega t)} \right] \\
 &= \exp(-j\omega \delta_t) [r(j\omega)/v_o(j\omega)] \quad (5.2)
 \end{aligned}$$

où dans l'expression $\exp(-j\omega \delta_t)$, $j\omega \delta_t$ représente un déphasage parasite qui affectera d'autant plus la valeur désirée que la fréquence est élevée. On voit donc l'importance de parfaitement caler les deux réponses dans le temps.

Le calage parfait ($\delta_t=0$) entre $R(t)$ et $V_o(t)$ effectué au préalable au moyen de l'interface (entre le spectromètre et le système d'acquisition) que nous avons réalisée, nous permet de pouvoir apporter une solution facile au problème du zéro du temps. En effet, nous pouvons prendre comme origine des temps deux points correspondants exactement sur les deux réponses (même numéro de canal sur les signaux numérisés). Dans ces conditions le temps t' utilisé sera tel que $t' = t - \Delta t$ où Δt est une constante positive (figure 5.2) qui représente le décalage entre l'origine choisie et l'origine réelle (inconnue). Un tel choix n'introduit aucune erreur de phase dans les résultats, puisque le décalage (arbitraire) sera le même pour les deux signaux. Par conséquent l'élimination de leurs effets est automatique quand on effectue la division des transformées de Laplace des deux signaux. En effet, nous avons:

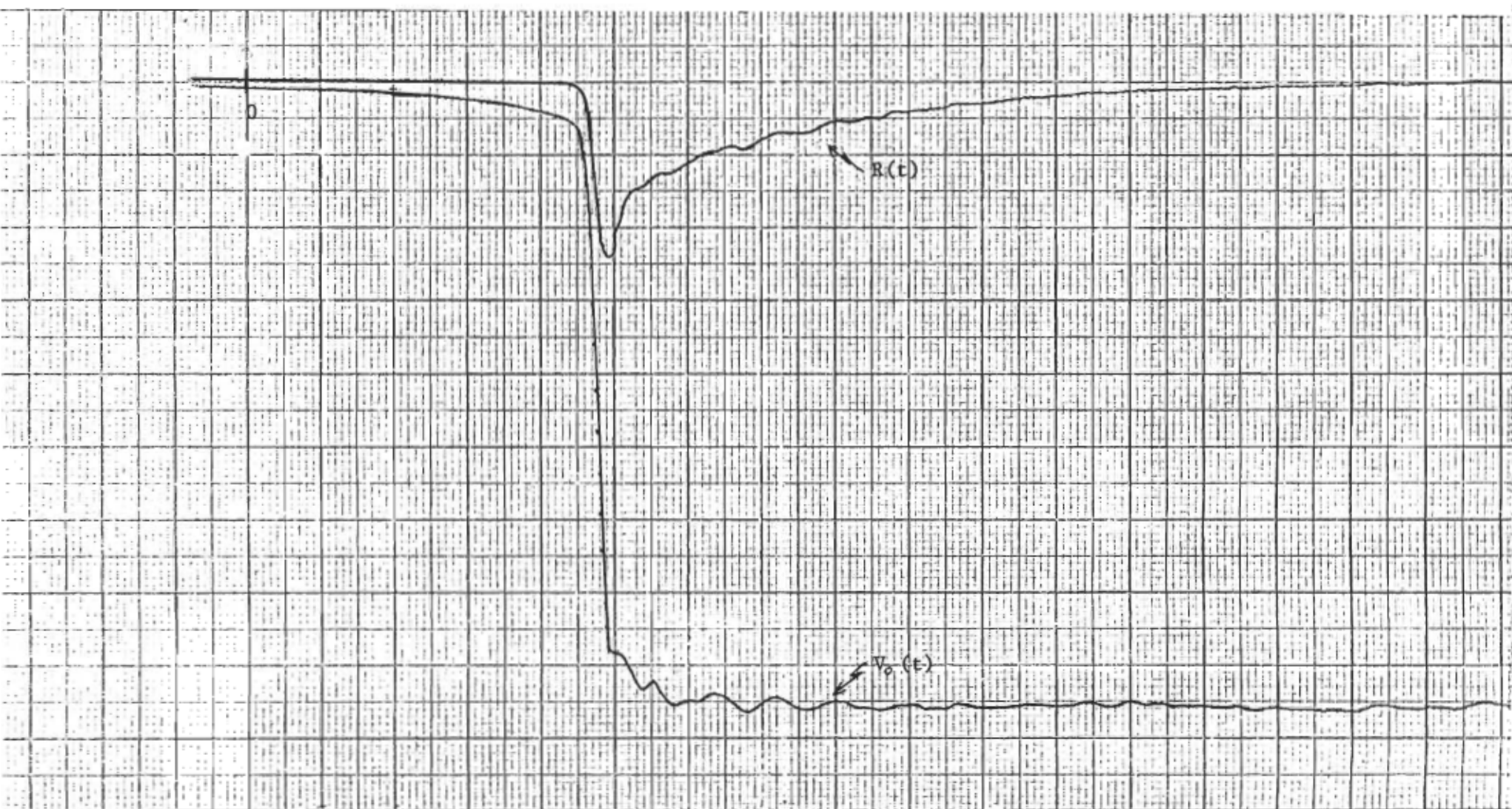


Figure 5.2 Notre methode de référence pour l'origine des temps.

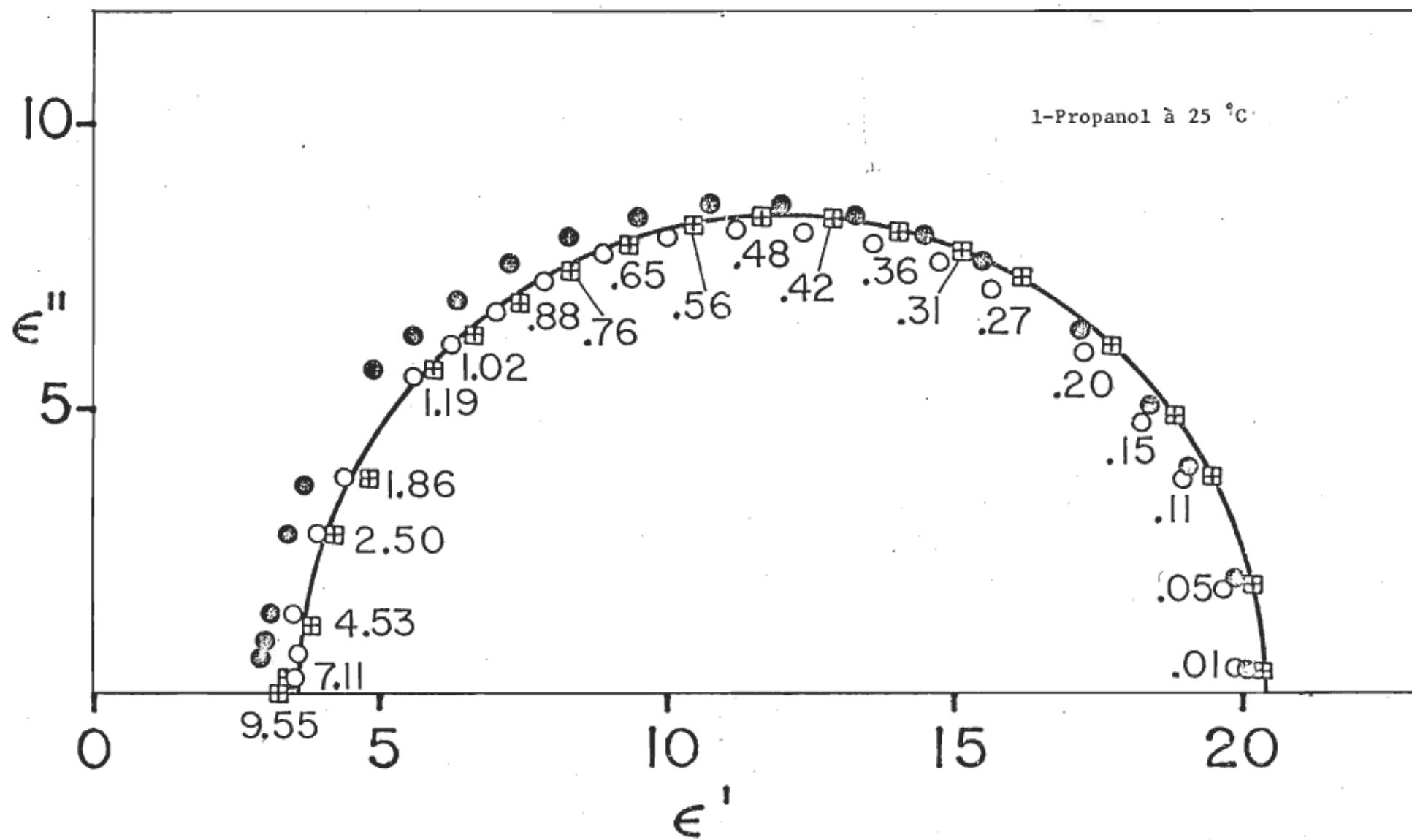
$$\begin{aligned}
 r'(j\omega)/v_o'(j\omega) &= \frac{\int_0^{\infty} dt R(t) \exp[-j\omega(t-\Delta t)]}{\int_0^{\infty} dt V_o(t) \exp[-j\omega(t-\Delta t)]} \\
 &= \frac{[\exp(j\omega\Delta t) \int_0^{\infty} dt R(t) \exp(-j\omega t)]}{[\exp(j\omega\Delta t) \int_0^{\infty} dt V_o(t) \exp(-j\omega t)]} \\
 &= r(j\omega)/v_o(j\omega) \quad (5.3)
 \end{aligned}$$

Le choix de l'origine des temps doit être fait de sorte à tenir compte de la portion du signal qui varie lentement dans le temps et qui marque le début de la réponse transitoire. Cette portion de courbe fait partie intégrale des signaux de réponse et ne pas en tenir compte entraîne une mauvaise détermination des valeurs de la permittivité aux basses fréquences. Nous avons fait cette étude sur le propanol pour deux origines distinctes, l'une située au début de la décroissance lente des courbes de réponses et l'autre au début de la décroissance rapide (front descendant). L'écart entre ces deux points est de l'ordre de 500 ps. Nous avons constaté alors une diminution de la permittivité de 2 à 3% qui est sensible jusqu'à 0.5 GHz. Toutefois la fréquence de relaxation demeure sensiblement la même. On trouvera les résultats de ces études sur la figure 5.3 où les valeurs obtenues pour la première origine des temps sont représentées par les carrés et celles correspondantes à la deuxième origine par les cercles vides.

5.2 COMPARAISON DES RESULTATS DES DIFFERENTES ANALYSES

Nous avons effectué les analyses des données expérimentales obtenues pour des échantillons d'alcools primaires en fonction de la

Figure 5.3



température et pour différentes épaisseurs. Nous ne présentons ici que les résultats relatifs aux propanol, butanol et octanol. Bien que ceux-ci soient initialement purs (99.9%), nous avons pris le soin de les distiller afin d'éliminer toute trace d'humidité qui pourrait éventuellement s'infiltrer.

5.2.1 ANALYSES FREQUENTIELLES

Nous avons proposé trois méthodes d'analyse pour résoudre les équations qui permettent d'obtenir la permittivité à partir des résultats expérimentaux. Ceci afin de déterminer les approximations que l'on pouvait admettre pour obtenir une solution acceptable des équations transcendantes (2.70) géant la réponse de l'échantillon dans le domaine fréquentiel et faire un choix sur la méthode la mieux adaptée au problème, en tenant compte des temps de calculs respectifs pour chacune d'elles. En effet si ce problème ne se pose pas pour les techniques classiques des hyperfréquences (où l'on a à résoudre les mêmes équations, mais pour une seule fréquence), il prend une importance considérable en SDT compte tenu du grand nombre de résultats obtenus simultanément dans le domaine des fréquences à partir d'une seule réponse temporelle.

1) ANALYSE EXACTE

La difficulté pour résoudre l'équation (2.70) vient du terme $x \coth x$ où x est un nombre complexe. Pour obtenir une solution rigoureuse nous avons utilisé l'algorithme proposé par Müller [2] et que nous avons adapté à notre programme principal de calcul. Il permet de résoudre les équations quadratiques à termes complexes à partir d'une valeur approchée de la variable complexe recherchée (permittivité). Nous présentons sur la figure 5.3 (carrés) les

résultats obtenus pour un échantillon de propanol (de 3.2 mm d'épaisseur) étudié à 25 °C. La figure 5.4 donne une comparaison entre nos résultats (cercles vides) avec ceux obtenus par Clarkson & Williams [3] (cercles pleins). Ces derniers ont utilisé le même protocole expérimental que nous, mais ont analysé graphiquement les résultats. Cette comparaison montre la précision que l'on peut obtenir par les solutions que nous avons proposées pour résoudre les problèmes inhérents à la SDT (voir chapitres III et IV) et qui permettent d'atteindre environ 9 GHz avec une très bonne définition.

Nous avons également étudié à partir de cette méthode l'octanol à 25°C. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 5.5 qui montre clairement deux domaines de relaxation bien distincts.

Les résultats obtenus sur le butanol à des températures de 25, 0 et -10 °C sont donnés sur la figure 5.6 où l'on voit déjà apparaître (pour le quatrième alcool primaire) le processus de relaxation secondaire.

Le tableau I résume l'ensemble des paramètres diélectriques obtenus pour le propanol, le butanol et l'octanol. Ces résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus par les méthodes traditionnelles du domaine fréquentiel ainsi qu'on pourra le constater à partir des valeurs données sur le tableau II. Ils sont également en bon accord avec ceux obtenus récemment en SDT à partir de protocoles expérimentaux différents [4], [5], [6], [7].

Cette méthode d'analyse mérite donc d'être discutée plus afin d'en définir les limites et les possibilités.

Figure 5.4

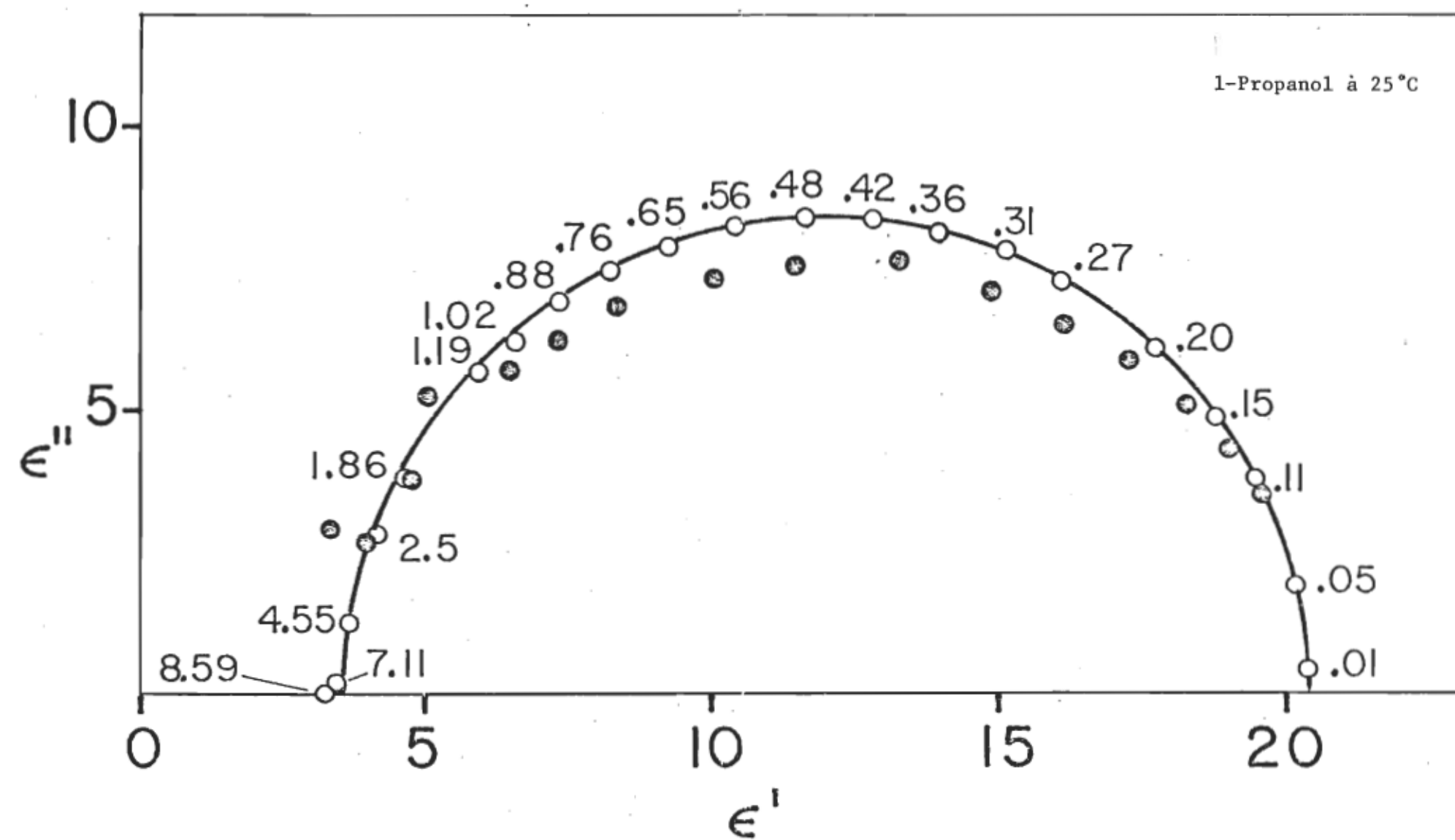
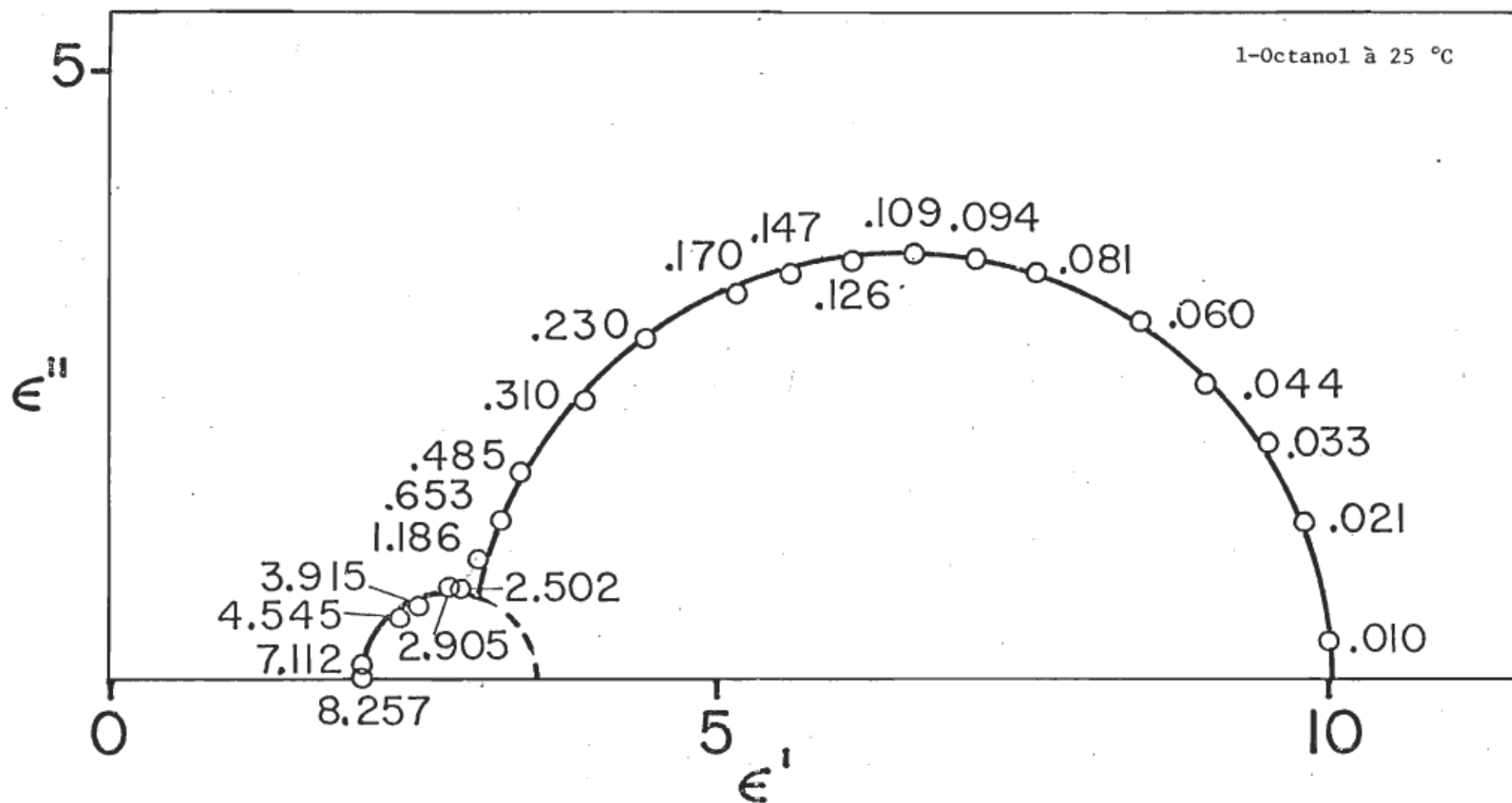


Figure 5.5



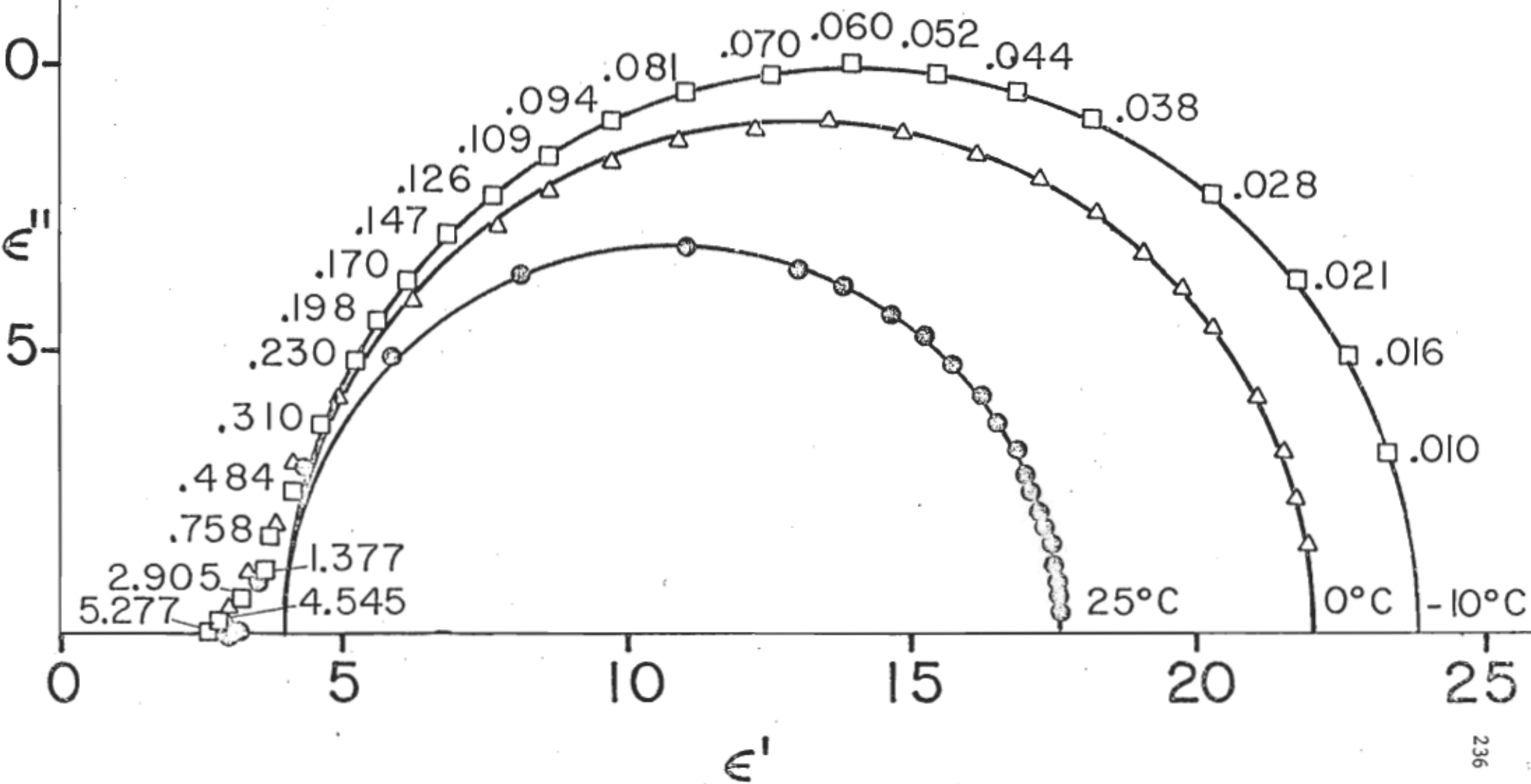


Figure 5.6

TABLEAU I

Résultats expérimentaux des trois alcools primaires

| Liquide | T (°C) | ϵ_0 | $\epsilon_{\infty 1}$ | $\epsilon_{\infty 2}$ | f_{c1} (GHz) | f_{c2} (GHz) |
|------------|--------|--------------|-----------------------|-----------------------|----------------|----------------|
| 1-Propanol | 25 | 20.6 | 3.5 | ... | 0.457 | ... |
| 1-Octanol | 25 | 10.0 | 3.0 | 2.1 | 0.114 | 2.7 |
| 1-Butanol | 25 | 17.5 | 3.7 | ... | 0.329 | ... |
| | 0 | 22.1 | 3.7 | ... | 0.116 | ... |
| | -10 | 23.8 | 3.7 | ... | 0.060 | ... |

TABLEAU II

Comparaison entre nos résultats obtenus en SDT et des résultats obtenus par les méthodes traditionnelles du domaine fréquentiel.

| Paramètre | Liquide | SDT | Méthodes fréquentielles a) |
|-------------------|----------|------|----------------------------|
| $T(\text{ps})$ | butanol | 484 | 488 b), 575 c), 475 d) |
| | | | 490 e), 505 f), 468 g) |
| | propanol | 348 | 340 f), 385 c) |
| ϵ_0 | butanol | 17.5 | 17.4 b), 17.0 c), 16.5 d) |
| | | | 17.3 e), 17.2 g), 17.6 h) |
| | propanol | 20.6 | 20.5 c), 20.6 g) |
| ϵ_∞ | butanol | 3.7 | 3.3 b), 3.3 e), 3.6 g) |
| | propanol | 3.5 | 3.3 c), 3.4 g) |

a) résultats corrigés à 25°C quand nécessaire; b) réf. [24]; c) réf. [25]; d) réf. [26]; e) réf. [27]; f) réf. [28]; g) réf. [29]; h) réf. [30].

- Comme on le verra sur le tableau II, nos valeurs de ϵ_0 , ϵ_∞ et de la fréquence de relaxation sont en très bon accord avec celles obtenues directement à partir de mesures fréquentielles, à priori plus précises puisque ponctuelles.

- Comme nous le savons déjà par la théorie (chapitre II, paragraphe 2.3.9), elle est limitée vers les hautes fréquences par le premier zéro de la fonction $x \coth x$. Pour cet échantillon (propanol) d'épaisseur 3.2mm, la limite calculée est de 8.8 GHz, donc en très bon accord avec la limite expérimentale obtenue. Ceci montre clairement la validité non seulement de cette méthode d'analyse mais également des améliorations que nous avons apportées au système.

- Cette limitation par $x \coth x$ est cependant très gênante et limite les possibilités de la SDT qui devient fortement tributaire de l'épaisseur électrique de l'échantillon étudié. Ainsi pour des épaisseurs de 9.6mm, la valeur de la fréquence limite est de l'ordre de 3 GHz. Il est donc inutile d'étendre le traitement au delà, car alors les résultats obtenus ne sont plus significatifs et on peut obtenir des valeurs de la permittivité complètement aberrantes (diminution, ϵ'' pouvant même prendre des valeurs négatives).

Il est donc indispensable d'utiliser des longueurs d'échantillons suffisamment petites, afin de conserver l'intérêt premier de la SDT: grande largeur de bande.

- La limite basse fréquence principalement causée par une mauvaise détermination de la ligne de base des signaux mesurés peut

être grandement améliorée par la méthode de soustraction qui comme nous l'avons vu, élimine toute distortion dans la partie précédant la réponse étudiée (figure 5.2).

- En plus, l'imperfection du court circuit qu'on utilise pour générer le signal de référence $V_0(t)$ induit des erreurs additionnelles qui se manifestent principalement à hautes fréquences. Nous avons comparé la transformée de Laplace de l'impulsion incidente avec celles d'un court-circuit et d'un circuit ouvert. Nous avons trouvé que l'impulsion incidente est mieux représentée par le circuit ouvert. La différence entre ces deux transformées est d'environ 1% à basse fréquence et atteint 4% à 10 GHz. Nous avons néanmoins préféré l'utilisation du court-circuit, car il permet de définir plus facilement la position de l'interface air-diélectrique. Giese & Tieman et plus récemment Cole [8] ont proposé d'utiliser un liquide apolaire de référence présentant un spectre plat sur l'ensemble de la bande passante couverte par le spectromètre afin de déterminer le signal de référence.

2) ANALYSE APPROXIMATIVE

La seule différence par rapport à la méthode précédente réside dans la détermination de la fonction $x \coth x$.

Ici nous avons effectué un développement limité de cette fonction (voir chapitre II, paragraphe 2.3.4). Le principal problème à résoudre est de déterminer à quel ordre du développement on doit s'arrêter, afin que dans tous les cas, les solutions obtenues aient la précision requise. Les nombreux calculs que nous avons effectués

montrent que cette condition est obtenue à partir d'un développement au troisième ordre.

Les résultats ainsi obtenus, sont en parfait accord avec ceux de la méthode précédente comme le montre la figure (5.3) sur laquelle il sont représentés par des croix. Elle présente les avantages d'être mise en oeuvre facilement et de demander des temps de calcul plus courts.

3) METHODE DE LA RAMPE ANALYTIQUE ($V_0(t)$)

Comme nous le verrons au paragraphe suivant, l'utilisation d'une rampe est indispensable pour un traitement direct dans l'espace des temps. Il était donc nécessaire d'envisager l'étude de l'influence de cette option dans le domaine des fréquences. Pour cela nous avons défini la rampe à partir du temps de montée du signal incident, en prenant la pente de notre rampe égale à celui-ci. Cette méthode présente l'avantage d'être plus rapide tant du point de vue de l'expérience (mesure d'un seul signal) que du point de vue de l'analyse par l'utilisation de la valeur analytique de $v_0(j\omega)$.

Les résultats ainsi obtenus sont représentés sur la figure (5.3) (cercles pleins) et conduisent dans le diagramme d'Argand à un demi-cercle représentatif d'une relaxation de type Debye. Mais les paramètres de cette relaxation diffèrent notablement de ceux obtenus par la première méthode d'analyse. L'erreur entraînée par cette méthode est d'autant plus importante que la fréquence est élevée. Ceci était à priori prévisible, étant donnés les écarts entre l'impulsion incidente et une rampe analytique, notamment en ce qui concerne les

angles et les irrégularités de la ligne de base. D'autres incertitudes dans la région haute fréquence peuvent provenir soit d'une mauvaise détermination du temps de montée, soit d'un décalage de l'origine des temps entre l'impulsion analytique et la réponse diélectrique mesurée.

5.2.2 ANALYSE DIRECTE DANS L'ESPACE DES TEMPS.

Bien que ce soit la première méthode que nous ayons mise au point, elle ne possède pas l'aspect rigoureux des méthodes d'analyse dans le domaine des fréquences, car comme nous l'avons vu précédemment (chapitre II, paragraphe 2.3.6), elle ne tient compte que de:

- la valeur approchée de la tension transmise $\langle V_o(t) - R(t) \rangle$ au sein de l'échantillon.
- de la limite supérieure $\langle =1 \rangle$ du facteur de propagation $x \coth x$, ce qui revient à négliger le temps de propagation dans le milieu diélectrique.

Elle est néanmoins d'une utilisation commode et rapide, qui peut conduire à d'excellents résultats tant que l'épaisseur de l'échantillon reste suffisamment petite. Les deux développements que nous avons faits, ont d'ailleurs des domaines d'application fortement tributaires de cette épaisseur.

1) ANALYSE AU 2ième ORDRE

Nous avons mis en oeuvre la méthode proposée par R.H. Cole [9], qui est déjà une nette amélioration par rapport à celle de Fellner-Feldegg valable uniquement à la limite de l'épaisseur infiniment petite de l'échantillon.

Les résultats de $\Phi(t)$ obtenus par cette méthode pour un échantillon de butanol de 5mm d'épaisseur conduisent dans l'espace transformé aux résultats représentés par les cercles vides sur la figure 5.7. On voit déjà que pour cette épaisseur les résultats s'éloignent notablement des valeurs réelles représentées par les cercles pleins et la courbe continue obtenue à partir de la méthode d'analyse exacte (première méthode). Ils sont également éloignés des valeurs obtenues par la troisième méthode d'analyse (méthode de la rampe analytique) représentées par des (X) sur la même figure.

Par ailleurs, la position de l'absorption maximale qu'on obtient par l'analyse temporelle est légèrement décalée vers les basses fréquences. Ce décalage (de la fréquence de relaxation) est proportionnel à l'amplitude relative de la réponse $R(t)$.

Toutes ces erreurs se manifestent dans $\Phi(t)$ par une distortion aux temps courts et un ralentissement de son approche vers l'équilibre. Le retard dans le temps de réponse est de l'ordre de $[R(t_1)/V_0]^2$ (environ 0.1) alors qu'il était de l'ordre de $[R(t_1)/V_0]$ (environ 0.3) dans l'approximation (au premier ordre) de Fellner-Feldegg. $R(t_1)$ étant l'amplitude maximale de la réponse $R(t)$.

2) ANALYSE AU 3ième ORDRE

L'importance de la correction apportée par le développement au 2ième ordre, nous a incité à poursuivre ce développement au 3ième ordre. Dans ces conditions le retard dans le temps de réponse sera de l'ordre de $[R(t_1)/V_0]^4$ (environ 0.01). Ainsi le développement de 3ième ordre permettra de diminuer quelque peu l'influence de la longueur de

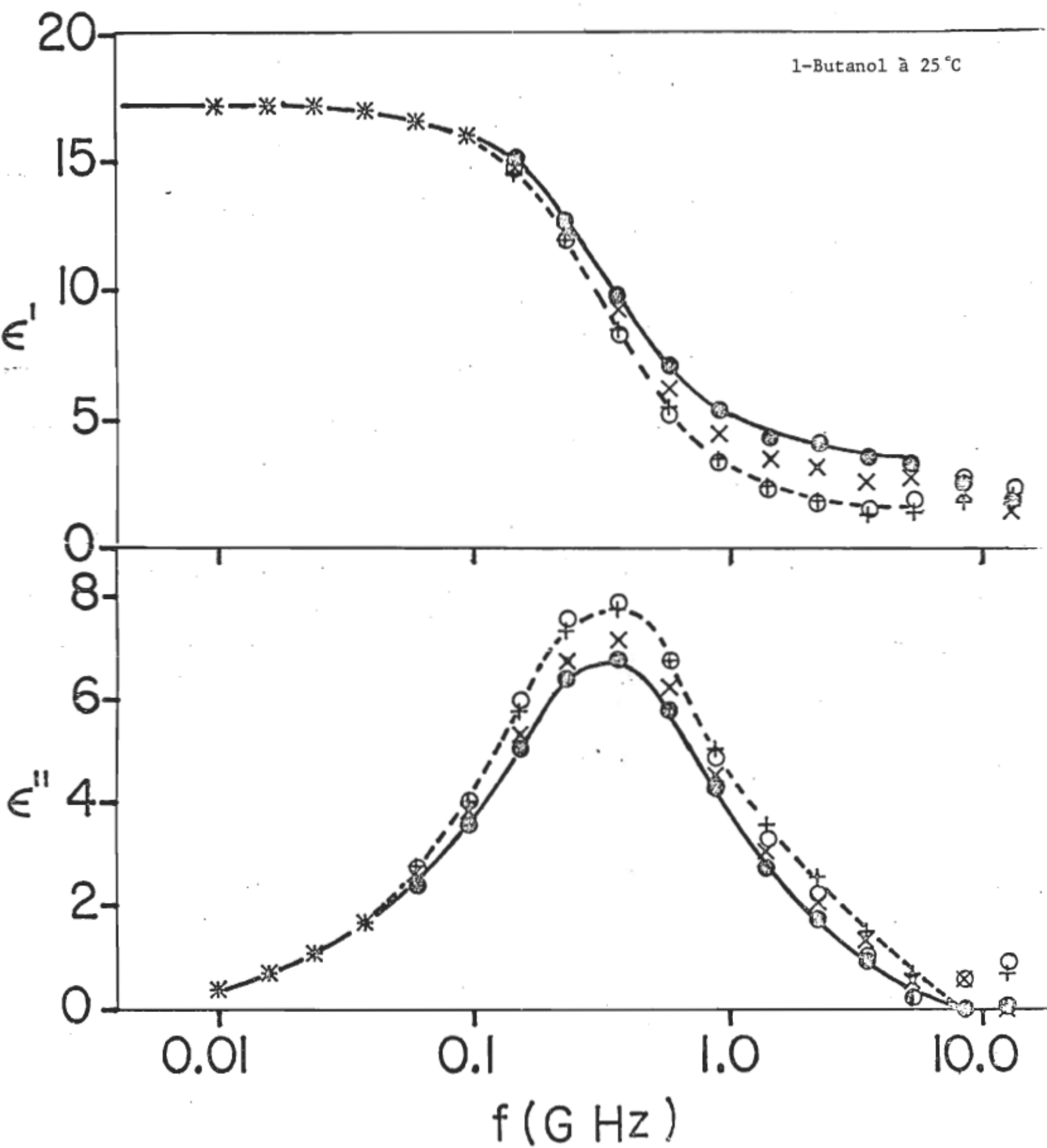


Figure 5.7

l'échantillon. La figure 5.8 donne les résultats obtenus à 25 °C pour des échantillons de propanol de 3.2 mm (+), 6.4 mm (o) et 9.6 mm (x). La courbe en trait plein correspond à l'analyse exacte dans le domaine des fréquences.

Le tableau III donne les fonctions de réponse temporelle calculées selon les approximations des second et troisième ordre pour un échantillon de propanol de 6.4 mm d'épaisseur et étudié à 25 °C.

Les courbes $\ln \Delta\Phi = f(t)$ où $\Delta\Phi = \Phi(t+T_0) - \Phi(t)$, (dites de Guggenheim) qui montrent les résultats obtenus par l'approximation de troisième ordre, sont données sur la figure 5.9 pour des échantillons de 5 mm pour le propanol (o) butanol (●) et octanol (x) étudiés à 25 °C. Les temps de relaxation obtenus directement à partir de l'inverse de la pente ($T = -1/\text{pente}$) des courbes sont respectivement 349 ps pour le propanol, 488 ps pour le butanol et 1375 ps pour l'octanol. Cette figure montre également l'existence d'une relaxation secondaire pour l'octanol dans la région des temps inférieurs à 150 ps. Cependant compte tenu de l'imprécision de $\Phi(t)$ aux temps très courts, le temps de relaxation qu'on obtient ici (180 ps) est beaucoup plus long que celui qu'on trouve par l'analyse dans le domaine fréquentiel.

5.2.3 COMPARAISON ET CHOIX D'UNE METHODE D'ANALYSE

Une comparaison des résultats obtenus par les différentes méthodes peut être effectuée à partir des valeurs portées sur les tableaux IV et V. Le choix de la méthode à utiliser est tributaire de plusieurs facteurs, dont le principal est la précision. Sur cette base nous pouvons résumer les résultats précédents de la manière suivante:

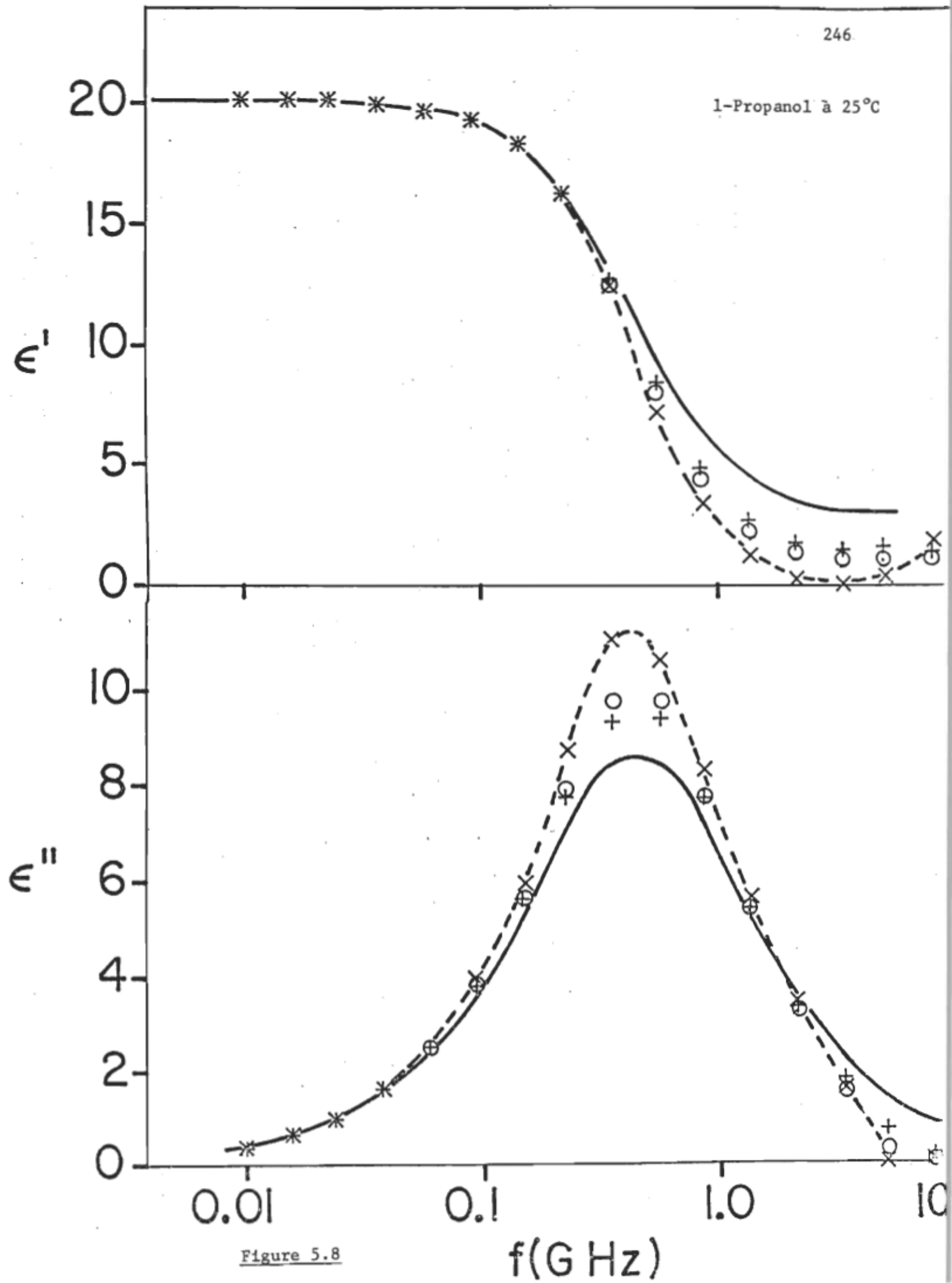


Figure 5.8

TABLEAU III

Fonctions de réponse diélectrique déterminées par les méthodes temporelles pour un échantillon de Propanol d'une épaisseur de 6.4 mm et étudié à 25 °C.

(voir les deux pages suivantes)

Remarque: $\text{PHI}(t)$ 2ie est pour l'approximation de second ordre et
 $\text{PHI}(T)$ 3ie est pour l'approximation de troisième ordre.

```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
1- Propanol  25 °C
```

Data file name: 2PR012:T14
 Number of observations: 51
 Number of variables: 3

Variables names:
 1. t (psec)
 2. PHI(t) 2ie
 3. PHI(t) 3ie

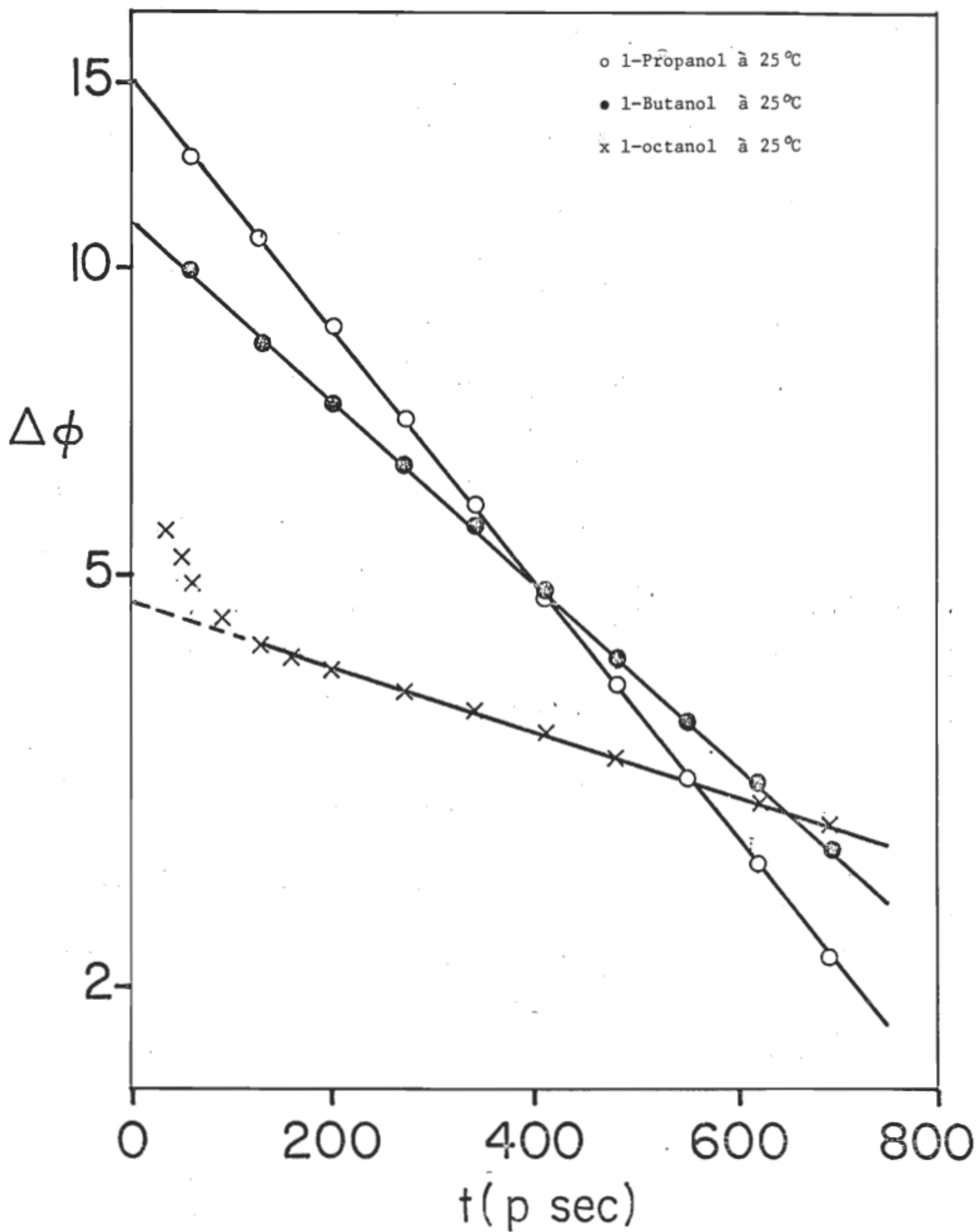
Subfiles: NONE

1- Propanol 25 °C

| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 |
|------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 58.00000 | .63100 | .99700 |
| 2 | 93.00000 | 2.04000 | 2.50100 |
| 3 | 128.00000 | 3.33200 | 3.81800 |
| 4 | 163.00000 | 4.49000 | 5.00500 |
| 5 | 198.00000 | 5.55500 | 6.08800 |
| 6 | 233.00000 | 6.53700 | 7.07300 |
| 7 | 268.00000 | 7.44000 | 7.96900 |
| 8 | 303.00000 | 8.27000 | 8.78500 |
| 9 | 338.00000 | 9.03300 | 9.52700 |
| 10 | 374.00000 | 9.73400 | 10.20100 |
| 11 | 409.00000 | 10.37800 | 10.81300 |
| 12 | 444.00000 | 10.96900 | 11.36900 |
| 13 | 479.00000 | 11.51100 | 11.87300 |
| 14 | 514.00000 | 12.00700 | 12.33100 |
| 15 | 549.00000 | 12.46200 | 12.74500 |
| 16 | 584.00000 | 12.87900 | 13.12000 |
| 17 | 619.00000 | 13.26000 | 13.46000 |
| 18 | 654.00000 | 13.60900 | 13.76700 |
| 19 | 689.00000 | 13.92800 | 14.04500 |
| 20 | | | |

| | | | |
|----|------------|----------|----------|
| | 724.00000 | 14.21900 | 14.29600 |
| 21 | 759.00000 | 14.48400 | 14.52300 |
| 22 | 795.00000 | 14.72600 | 14.72700 |
| 23 | 830.00000 | 14.94600 | 14.91100 |
| 24 | 865.00000 | 15.14700 | 15.07700 |
| 25 | 900.00000 | 15.32900 | 15.22600 |
| 26 | 935.00000 | 15.49400 | 15.36000 |
| 27 | 970.00000 | 15.64500 | 15.48100 |
| 28 | 1005.00000 | 15.78100 | 15.58900 |
| 29 | 1040.00000 | 15.90400 | 15.68600 |
| 30 | 1075.00000 | 16.01500 | 15.77300 |
| 31 | 1110.00000 | 16.11500 | 15.85000 |
| 32 | 1145.00000 | 16.20600 | 15.92000 |
| 33 | 1181.00000 | 16.28700 | 15.98200 |
| 34 | 1216.00000 | 16.36000 | 16.03700 |
| 35 | 1251.00000 | 16.42500 | 16.08700 |
| 36 | 1286.00000 | 16.48300 | 16.13000 |
| 37 | 1321.00000 | 16.53500 | 16.16900 |
| 38 | 1356.00000 | 16.58100 | 16.20400 |
| 39 | 1391.00000 | 16.62200 | 16.23400 |
| 40 | 1426.00000 | 16.65800 | 16.26100 |
| 41 | 1461.00000 | 16.68900 | 16.28500 |
| 42 | 1496.00000 | 16.71700 | 16.30600 |
| 43 | 1531.00000 | 16.74100 | 16.32500 |
| 44 | 1567.00000 | 16.76200 | 16.34100 |
| 45 | 1602.00000 | 16.78000 | 16.35600 |
| 46 | 1637.00000 | 16.79500 | 16.36800 |
| 47 | 1672.00000 | 16.80900 | 16.37900 |
| 48 | 1707.00000 | 16.81800 | 16.38900 |
| 49 | 1742.00000 | 16.82700 | 16.39700 |
| 50 | 1777.00000 | 16.83300 | 16.40400 |
| 51 | 1812.00000 | 16.83900 | 16.41000 |

Figure 5.9



- Analyse exacte: excellente précision sur l'ensemble du spectre, mais nécessite la connaissance préalable de l'ordre de grandeur de la permittivité.

- Analyse approximative: très bonne précision sur l'ensemble du spectre, mise en oeuvre facile.

- Méthode de la rampe analytique: bonne précision en basse fréquence, mais qui diminue quand la fréquence croît.

- Analyse directe au 2ième ordre: bonne précision dans la détermination des caractéristiques principales de la relaxation, mais sensible à la longueur de l'échantillon.

- Analyse directe au 3ième ordre: bonne précision dans la caractérisation des paramètres principaux gérant la relaxation diélectrique, moins tributaire de l'épaisseur que la méthode précédente.

De ce résumé, il ressort que si on doit déterminer avec précision le spectre de relaxation diélectrique d'un échantillon, il est indispensable d'utiliser la première méthode ou la seconde un peu plus indépendante mais plus limitée vers les hautes fréquences. Par contre si l'on ne désire obtenir que les paramètres caractéristiques de la relaxation diélectrique (ϵ_0 , ϵ_∞ et T) la dernière méthode devient intéressante car elle permet l'analyse directe dans le domaine du temps (l'usage des transformées de Laplace devient inutile).

TABLEAU IV

Valeurs des couples (ϵ' , ϵ'') données par les méthodes d'analyse dans le domaine fréquentiel pour un échantillon de Propanol d'une épaisseur de 3.2 mm et étudié à 25 °C.

| Solution | Exacte(a) | | Approx.(a) | | Approx.(b,c) | | Approx.(b,d) | |
|----------|-------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| (f/GHz) | ϵ' | ϵ'' | ϵ' | ϵ'' | ϵ' | ϵ'' | ϵ' | ϵ'' |
| 0.01 | 20.43 | 0.37 | 20.43 | 0.37 | 19.91 | 0.36 | 20.10 | 0.39 |
| 0.05 | 20.22 | 1.89 | 20.22 | 1.89 | 19.70 | 1.86 | 19.88 | 1.98 |
| 0.11 | 19.51 | 3.81 | 19.51 | 3.81 | 19.00 | 3.74 | 19.13 | 3.99 |
| 0.15 | 18.84 | 4.91 | 18.84 | 4.91 | 18.33 | 4.82 | 18.40 | 5.13 |
| 0.20 | 17.75 | 6.13 | 17.75 | 6.13 | 17.25 | 6.01 | 17.25 | 6.40 |
| 0.27 | 16.15 | 7.29 | 16.15 | 7.29 | 15.66 | 7.14 | 15.54 | 7.59 |
| 0.31 | 15.16 | 7.76 | 15.16 | 7.76 | 14.67 | 7.60 | 14.48 | 8.07 |
| 0.36 | 14.05 | 8.12 | 14.05 | 8.12 | 13.58 | 7.94 | 13.30 | 8.42 |
| 0.42 | 12.86 | 8.32 | 12.86 | 8.32 | 12.40 | 8.13 | 12.04 | 8.60 |
| 0.48 | 11.65 | 8.35 | 11.65 | 8.35 | 11.20 | 8.15 | 10.76 | 8.59 |
| 0.56 | 10.45 | 8.20 | 10.45 | 8.20 | 10.01 | 8.00 | 9.51 | 8.40 |
| 0.65 | 9.31 | 7.88 | 9.31 | 7.88 | 8.88 | 7.69 | 8.32 | 8.05 |
| 0.76 | 8.27 | 7.42 | 8.27 | 7.42 | 7.86 | 7.24 | 7.26 | 7.55 |
| 0.88 | 7.38 | 6.85 | 7.38 | 6.85 | 6.99 | 6.71 | 6.34 | 6.96 |
| 1.02 | 6.62 | 6.26 | 6.62 | 6.26 | 6.25 | 6.14 | 5.57 | 6.33 |

| | | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1.19 | 5.95 | 5.67 | 5.95 | 5.67 | 5.61 | 5.58 | 4.91 | 5.70 |
| 1.86 | 4.68 | 3.79 | 4.68 | 3.79 | 4.37 | 3.76 | 3.73 | 3.73 |
| 2.50 | 4.20 | 2.79 | 4.20 | 2.79 | 3.91 | 2.86 | 3.38 | 2.76 |
| 4.55 | 3.71 | 1.18 | 3.70 | 1.18 | 3.54 | 1.39 | 3.11 | 1.44 |
| 7.11 | 3.48 | 0.24 | 3.46 | 0.02 | 3.57 | 0.67 | 3.02 | 0.88 |
| 9.59 | 3.32 | 0.09 | 3.26 | 0.03 | 3.63 | 0.19 | 2.96 | 0.62 |

-
- (a) La position de l'origine des temps est prise à environ 500 ps avant le point de déflexion des signaux transitoires.
- (b) La position de l'origine des temps est définie comme étant l'intersection de la ligne de base avec le front descendant des signaux transitoires.
- (c) Forme numérique exacte de l'impulsion incidente.
- (d) L'impulsion incidente est représentée par une rampe analytique.

TABLEAU V

Paramètres de relaxation diélectrique pour le 1-Propanol à 25 °C, déterminés par les analyses temporelles et fréquentielles à partir de la même courbe de réponse diélectrique.

| Méthode | (fc/GHz) | (T/ps) | ϵ_{∞} | ϵ_0 |
|-----------------------|----------|--------|---------------------|--------------|
| Analyse fréquentielle | | | | |
| Solution exacte (a) | 0.457 | 349 | 3.5 | 20.43 |
| Solut. Approx. (a) | 0.457 | 349 | 3.5 | 20.43 |
| Solut. Approx. (b,c) | 0.457 | 346 | 3.5 | 19.91 |
| Solut. Approx. (b,d) | 0.467 | 354 | 3.0 | 20.10 |
| Analyse Directe | | | | |
| Solut. du 2ie ordre | 0.467 | 358 | 3.5 (e) | 20.27 |
| Solut. du 3ie ordre | 0.457 | 349 | 3.5 (e) | 20.10 |

(a) à (d) voir notes a-d au dessous du tableau IV.

(e) D'après le comportement à court terme.

5.3 APPLICATION DE LA METHODE SDT AU DOSAGE DE PETITES QUANTITES D'EAU EMULSIONNEE DANS L'HUILE

La présence d'eau émulsionnée dans les hydrocarbures est un problème de grande importance dans les raffineries. L'eau émulsionnée contient normalement plusieurs sels qui causent la corrosion des tubes. En plus, si l'huile est destinée à l'isolation électrique, la présence d'eau ionique affecte considérablement les propriétés diélectriques de l'isolant. Considérons, à titre d'exemple, le cas de l'huile destinée à réfrigérer les transformateurs. En plus d'augmenter les pertes électriques et la conductivité, la présence d'ions conducteurs diminue grandement la tension de claquage. Pour enlever cette eau, la plupart des huiles sont traitées selon une technique d'extraction électrostatique et il est indispensable de contrôler les concentrations relatives du mélange traité pour s'assurer que la teneur en eau reste sous un niveau prédéterminé. La différence importante existant entre les constantes diélectriques de l'eau et de l'huile (valeurs de l'ordre de 80 à 2.5) suggère une méthode de dosage par voie diélectrique qui "à priori" semble être sensible aux petites concentrations d'eau et se prête facilement à un montage en ligne. Citons, à titre d'exemple, la mesure de la constante diélectrique du mélange eau/huile à l'aide d'un pont [10] et l'utilisation d'une cavité résonnante pour mesurer la permittivité du mélange à une fréquence donnée [11]. Ces méthodes s'appliquent bien dans les cas où l'eau émulsionnée dans l'huile est pure ou très faiblement conductrice. Dans le cas d'une émulsion fortement conductrice, ces méthodes deviennent inapplicables. La mesure avec le pont devient pratiquement impossible et la méthode de la cavité résonnante (qui ne mesure qu'à une seule fréquence) ne permet pas de dissocier les pertes diélectriques de celles dues à la conductivité. En effet, l'expérience

et la théorie montrent que les émulsions obtenues en dispersant de l'eau (ou des solutions salines aqueuses de faibles formalités) au sein d'un support non absorbant sont le siège d'une polarisation interfaciale. Lorsqu'on augmente la conductivité ionique de l'émulsion, la bande d'absorption de cette polarisation peut se déplacer vers les hautes fréquences jusqu'à atteindre le domaine des hyperfréquences et interférer avec la relaxation dipolaire de l'eau dispersée [12], dont la fréquence de relaxation croît également, mais moins rapidement. Etant donnée la nature spectrale de la méthode SDT, son application à l'étude des émulsions nous conduit non seulement à préciser l'origine de la relaxation observée, mais aussi à rendre compte, d'une façon plus générale, des propriétés diélectriques d'une émulsion à partir de ses constituants. Inversement, elle fournit un moyen permettant de remonter à partir des propriétés diélectriques globales d'une émulsion à celles de la phase dispersée. Ceci est très avantageux quand on ne connaît pas à priori la nature de l'impureté existante dans l'huile.

Dans ce qui suit, nous allons considérer l'application de la SDT à la mesure de petites concentrations d'eau ionique dans les huiles. En premier lieu, nous présentons une brève analyse théorique des propriétés diélectriques des émulsions et en second lieu nous rapportons les résultats expérimentaux des mesures que nous avons effectuées sur des émulsions contenant des concentrations d'eau variant entre 1% et 11% (en volume).

5.3.1 PROPRIETES DIELECTRIQUES D'UNE EMULSION DE TYPE EAU/HUILE

L'interprétation des propriétés diélectriques des émulsions

nécessite le choix préalable d'un modèle théorique. Lorsqu'il y a isotropie statistique et que les particules dispersées sont assimilables à des sphères suffisamment distantes pour que l'on puisse négliger leurs interactions, le modèle de la "dispersion sphérique" peut être adopté. Le calcul de la permittivité statique du système hétérogène considéré repose alors sur l'étude de la polarisation d'une sphère diélectrique placée au sein d'un diélectrique infini et soumise à l'action d'un champ électrostatique uniforme à grande distance. L'expression de la permittivité statique ϵ de l'émulsion en fonction des permittivités statiques ϵ_1 et ϵ_2 de la phase dispersée et de la phase continue est donnée par la formule de Rayleigh [13] et Wiener[14]:

$$(\epsilon - \epsilon_2)/(\epsilon + 2\epsilon_2) = \phi(\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_1 + 2\epsilon_2) \quad (5.4)$$

où ϕ représente la fraction volumique de la phase dispersée.

Dans le cas de milieux absorbants soumis à l'action d'un champ alternatif, on montre [15], [16] (à partir des lois générales de l'électromagnétisme), que les formules donnant la permittivité statique de systèmes hétérogènes sont applicables aux permittivités complexes de manière à tenir compte de l'absorption dipolaire et de l'absorption par conduction et ce sous réserve que la longueur d'onde du champ appliqué soit grande devant les dimensions des systèmes.

En appliquant ce résultat général, la permittivité complexe d'une émulsion est donnée par la formule:

$$(\epsilon^* - \epsilon_2^*) / (\epsilon^* + 2\epsilon_2^*) = \phi(\epsilon_1^* - \epsilon_2^*) / (\epsilon_1^* + 2\epsilon_2^*) \quad (5.5)$$

qui est directement déduite par Wagner [17] de l'équation (5.4).

Lorsque les deux constituants d'une émulsion présentent seulement une absorption par conduction, l'existence d'une relaxation d'ensemble [18], [19], [20] est liée à la présence de charges électriques réelles aux interfaces des deux phases (effet Maxwell-Wagner) et dont le temps caractéristique est donné par [15]:

$$\tau = [2\epsilon_2 + \epsilon_1 + \phi(\epsilon_2 - \epsilon_1)] / [2X_2 + X_1 + \phi(X_2 - X_1)] \quad (5.6)$$

où X représente la conductivité. Pour qu'il y ait relaxation, il suffit que les constantes de temps ϵ_1/X_1 et ϵ_2/X_2 des deux substances aient des valeurs différentes.

Lorsque la phase dispersée présente simultanément une absorption par conduction et une absorption dipolaire, l'expérience montre [12], [19] qu'en plus de la relaxation Maxwell-Wagner, il existe une relaxation dipolaire relative à la phase dispersée. Dépendamment des valeurs des permittivités et conductivités relatives des constituants de l'émulsion, la bande d'absorption de la polarisation interfaciale peut interférer ou non avec celle de la polarisation dipolaire [19].

Pour une émulsion d'eau de fraction volumique ϕ donnée et une température d'étude déterminée, les mesures de la relaxation Maxwell-

Wagner dans la région basse fréquence [20] montrent qu'elle suit une loi de type Cole-Cole. La permittivité complexe ($\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$) de l'émulsion peut donc être représentée par une expression de la forme:

$$\epsilon^* = \epsilon_h + ((\epsilon_b - \epsilon_h) / [1 + (j\omega T)^{1-\alpha}]) + \chi_b / j\omega \quad (5.7)$$

où $T = 1/(2\pi f\tau)$ représente le temps de relaxation moyen, α un coefficient petit devant l'unité ($\alpha < 0.06$) et χ_b la conductivité limite à basse fréquence de l'ensemble. ϵ_h et ϵ_b étant respectivement les permittivités limites à basse et haute fréquence.

Pour lier les résultats expérimentaux à un modèle théorique, Hanaï [21] propose pour exprimer la permittivité complexe d'une émulsion en fonction de la permittivité complexe de ses constituants et la fraction volumique, l'expression suivante:

$$[(\epsilon_1^* - \epsilon_2^*) / (\epsilon_1^* - \epsilon^*)]^3 (\epsilon^* / \epsilon_2^*) = 1 / (1 - \phi)^3 \quad (5.8)$$

Cette formule est une extension aux permittivités complexes de la formule proposée par Bruggeman [22] et s'obtient à partir de l'équation (5.5) en utilisant une méthode d'intégration par rapport à la fraction volumique.

L'équation (5.8) donne par ailleurs les relations existant entre la fraction volumique ϕ d'une part et les paramètres

caractéristiques de l'équation (5.7) d'autre part:

$$[(\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_1 - \epsilon_h)]^3 (\epsilon_h/\epsilon_2) = 1/(1-\phi)^3 \quad (5.9)$$

$$\epsilon_b/\epsilon_2 = 1/(1-\phi)^3 \quad (5.10)$$

$$X_b/X_2 = 1/(1-\phi)^3 \quad (5.11)$$

La confrontation de la formule de Hanaï avec l'expérience montre qu'elle permet de rendre compte de façon aussi satisfaisante des propriétés diélectriques de systèmes très divers [23]. Nous soulignons en particulier les observations expérimentales utilisant la SDT [12] et concernant les propriétés diélectriques d'émulsions d'eau saline (polaire et conductrice) dans l'huile.

5.3.2 METHODE EXPERIMENTALE DIFFERENTIELLE

Bien que la méthode que nous avons utilisée pour la mesure des alcools donne des résultats satisfaisants et pourrait être utilisée pour la mesure d'émulsions ayant une forte teneur en eau. Nous nous sommes cependant vite aperçus que pour l'étude des émulsions ayant une faible teneur en eau, elle était limitée par la faible amplitude des signaux enregistrés. En effet, pour des fractions volumiques ϕ inférieures à 10%, la différence existante entre la courbe de réponse de l'huile pure et celle de l'émulsion devient du même ordre de grandeur sinon plus petite que les parasites présents sur ces courbes. Le fait que ces deux courbes soient très voisines suggère l'utilisation d'une méthode différentielle qui analyse leur différence

plutôt que leurs propriétés intrinsèques. Une telle méthode élimine les erreurs d'interférence et augmente considérablement la précision des résultats. Ceci fut bien démontré récemment par Cole [8] qui a appliqué la méthode différentielle à la mesure de polymères (faiblement polaires) dilués dans des solvants apolaires.

La méthode d'analyse que nous utilisons pour mesurer les propriétés diélectriques des émulsions est celle développée par Cole. Elle utilise la configuration de la ligne ouverte. L'équation de base de cette configuration est donnée par (voir paragraphe 2.3.5):

$$\epsilon^* = (c/j\omega l) [(V_o - r)/(V_o + r)] f \quad (5.12)$$

où f représente $z \coth z$ avec $z = j\omega l \epsilon^{*1/2} c$. Pour un liquide de permittivité inconnue ϵ_x et un liquide standard de permittivité connue ϵ_s , l'équation (5.12) s'écrit respectivement:

$$\epsilon_x = (c/j\omega l) [(V_o - r_x)/(V_o + r_x)] f_x$$

et

$$\epsilon_s = (c/j\omega l) [(V_o - r_s)/(V_o + r_s)] f_s$$

Utilisant $\epsilon_x/\epsilon_s = 1 - 1/3 (\omega l/c)^2 (\epsilon_x - \epsilon_s)$, le rapport ϵ_x/ϵ_s donne:

$$\epsilon_x = \epsilon_s \{ [(V_o - \Gamma_s) + (\Gamma_s - \Gamma_x)] / [(V_o - \Gamma_s) - (j\omega l/c f_s) (\epsilon_s - \epsilon_x)] \}$$

$$[1 - 1/3 (\omega l/c)^2 (\epsilon_x - \epsilon_s)] \quad (5.13)$$

et la différence $\epsilon_x - \epsilon_s$ est donnée par:

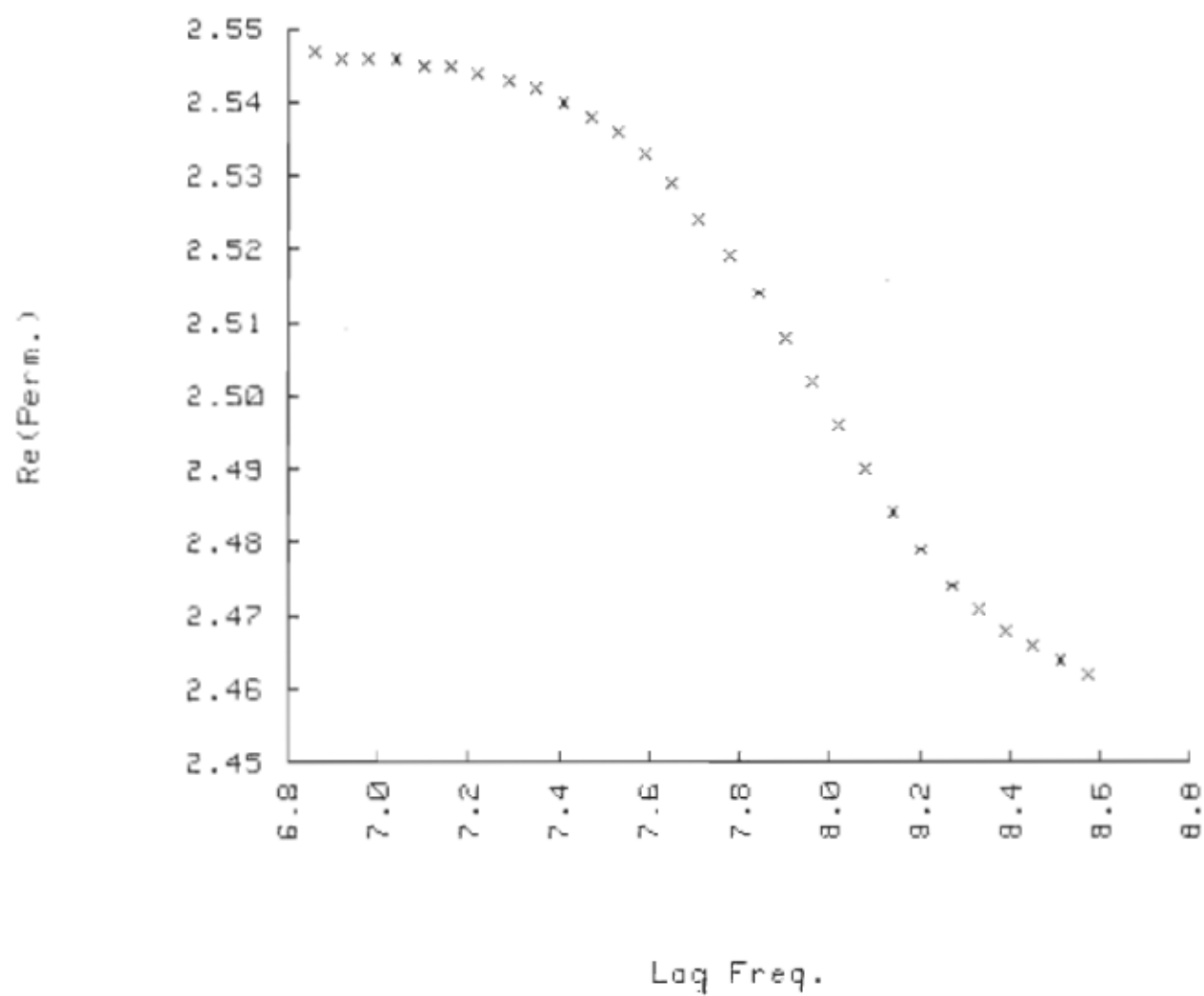
$$\epsilon_x - \epsilon_s = \epsilon_s [(\Gamma_s - \Gamma_x) / (V_o - \Gamma_s)] \{ [1 + (j\omega l/c f_s) (\epsilon_s - \epsilon_x)] - 1/3 (\omega l/c)^2 \epsilon_s \}$$

$$/ [1 - (j\omega l/c f_s) (\epsilon_s - \epsilon_x) / (V_o - \Gamma_s)] \quad (5.14)$$

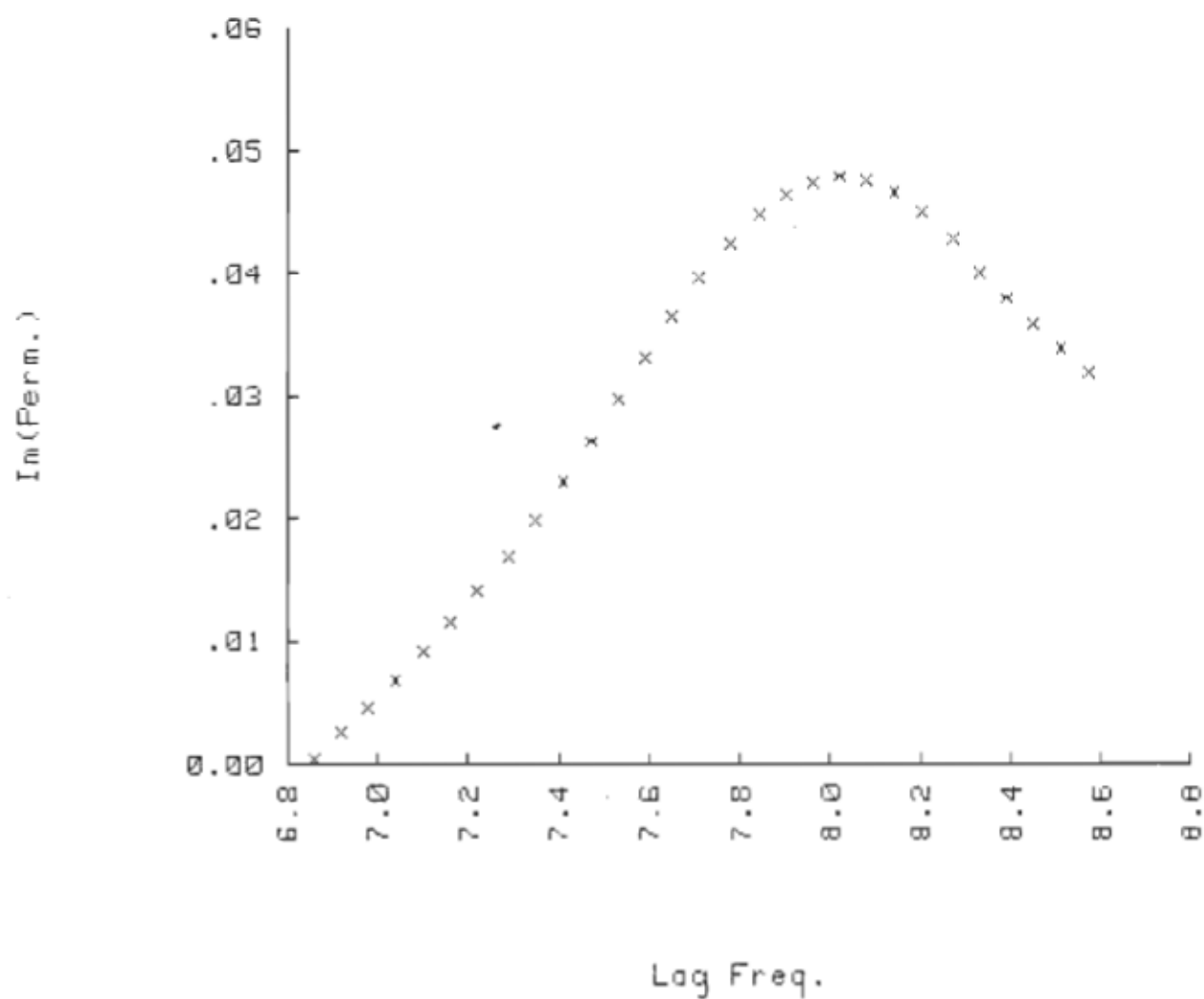
Que ce soit pour le résultat (5.13) ou (5.14), les courbes de réflexion $R_s(t)$ et $R_x(t)$ sont enregistrées et mises en mémoire dans le système d'acquisition de données. Ensuite, la transformation de leur courbe de différence donne $(\Gamma_s - \Gamma_x)$. Toutes les autres quantités dépendent seulement de la phase continue dont les propriétés diélectriques sont connues et qui d'après Cole [8]: " n'ont pas besoin d'être évaluées avec une très grande précision pour donner les valeurs pour des petites différences $\epsilon_s - \epsilon_x$ qui sont de beaucoup meilleures à celles que l'on obtient par des mesures intrinsèques de ϵ_x et ϵ_s ".

Nous avons appliqué cette méthode de différence à la mesure des solutions diluées à 5% du PVAc (Polyvinylacétate) dans le toluène. Le PVAc utilisé est d'un poids moléculaire de 60.000 (fourni par Polysciences Inc). Les résultats de la mesure sont montrés par les courbes de dispersion (ϵ') et d'absorption (ϵ'') en fonction du logarithme de la fréquence (figures 5.10 et 5.11). Ces résultats sont obtenus pour un échantillon de 40 mm d'épaisseur et le liquide de

5% PVAC/Toluène

Figure 5.10

5% PVAC/Toluène

Figure 5.11

référence utilisé est le toluène ayant une permittivité statique de 2.379 et une faible relaxation Debye avec une absorption maximale de 0.1 située autour de 21 GHz à la température ambiante. N'ayant pas pu obtenir le même PVAc (poids moléculaire = 150.000) que celui mesuré par Cole et ne connaissant pas de mesures faites sur le PVAc 60.000, nous ne pouvons donc pas comparer nos résultats avec d'autres mesures. Nous tenons cependant à signaler que nos résultats sont comparables à ceux de Cole.

Nos travaux nous permettent de mettre en évidence la réduction de la limite des fréquences supérieures de la méthode SDT quand il s'agit de mesurer de très faibles permittivités. Comme nous l'avons vu précédemment, cette limite est due à la longueur de l'échantillon mesuré (voir paragraphe 2.3.8). Dans le cas de très faibles signaux, il faut faire un compromis entre les conditions contradictoires imposées sur la longueur. D'un côté il faut qu'elle soit assez grande pour avoir une différence notable entre les deux courbes, de l'autre côté, assez petite pour pouvoir atteindre des fréquences élevées. L'utilisation d'une cellule de mesure ayant une plus grande capacitance par unité de longueur, telle que celle utilisée par Cole, peut étendre la limite actuelle qui se situe aux environs de 1 GHz. Par exemple, l'utilisation d'un conducteur interne de 5mm de diamètre plutôt que 3mm augmente la limite de la méthode d'un facteur 2.5.

5.3.3 PREPARATIONS DES EMULSIONS D'EAU SALINE DANS L'HUILE

Nous avons utilisé comme support émulsionnant un mélange homogène d'huile de vaseline (40%) et d'huile de transformateur (60%). L'huile de vaseline est un produit commercial ordinaire et l'huile de

transformateur est de marque VoltEsso-35. Les solutions salines aqueuses de KCl dont la normalité variait entre 0.05N et 0.2N sont dispersées dans cet émulsionnant à l'aide d'un agitateur tournant à 3000 tours par minute. Les gouttelettes ainsi dispersées demeurent en suspension durant une période d'environ une heure. Notons ici que le temps de la mesure est d'environ 5 minutes.

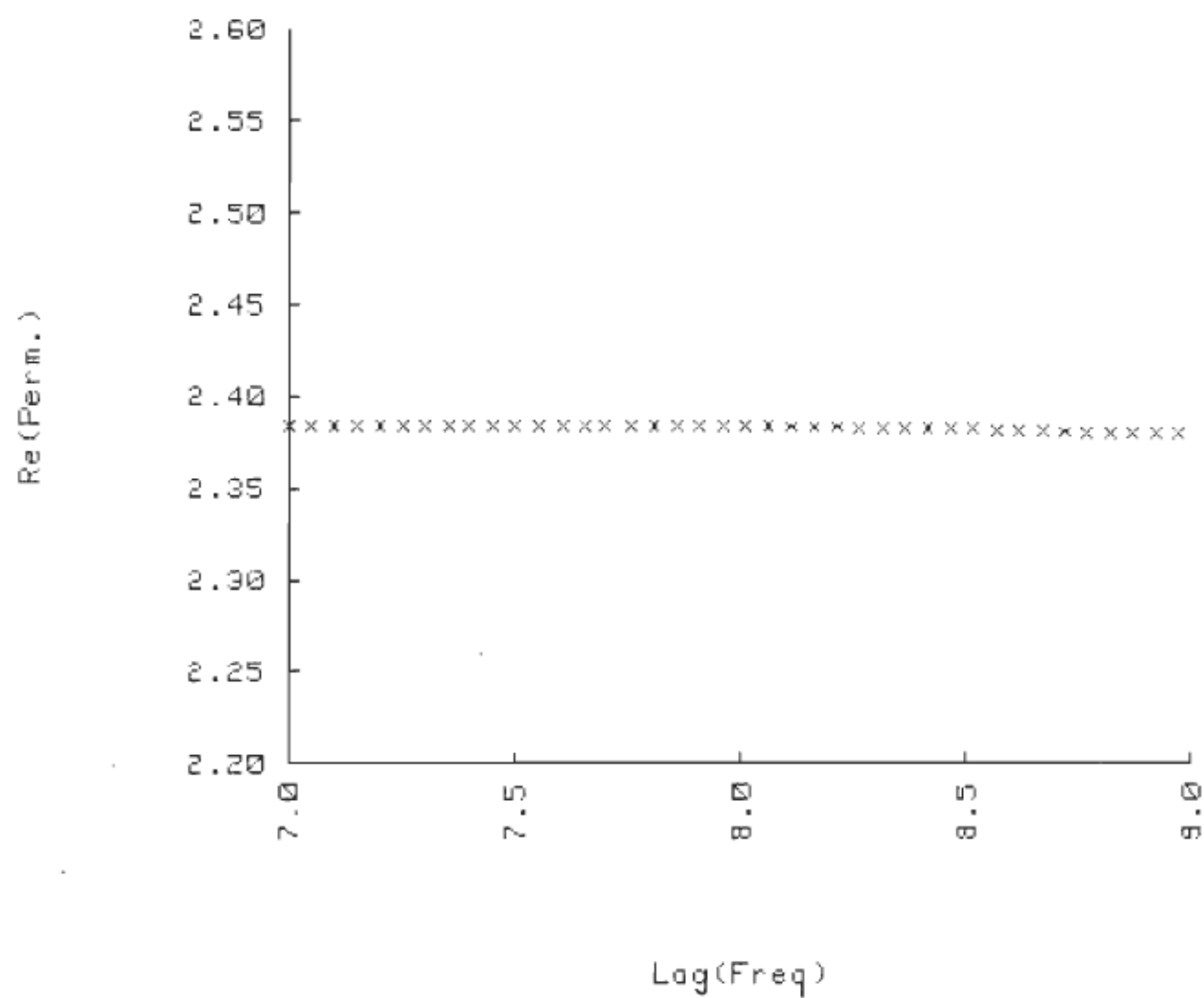
5.3.4 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les figures 5.12, 5.13 et 5.14 montrent les courbes de ϵ' et de ϵ'' en fonction du logarithme de la fréquence pour le toluène, l'huile pure et le support émulsionnant huile+vaseline. Jusqu'à 1GHz, leur permittivité respective est constante dans cette bande de fréquence. Au delà de 1 GHz, les erreurs de propagation (dûes à la proximité du premier zéro de $x \coth x$) commencent à se manifester et les résultats deviennent erronés.

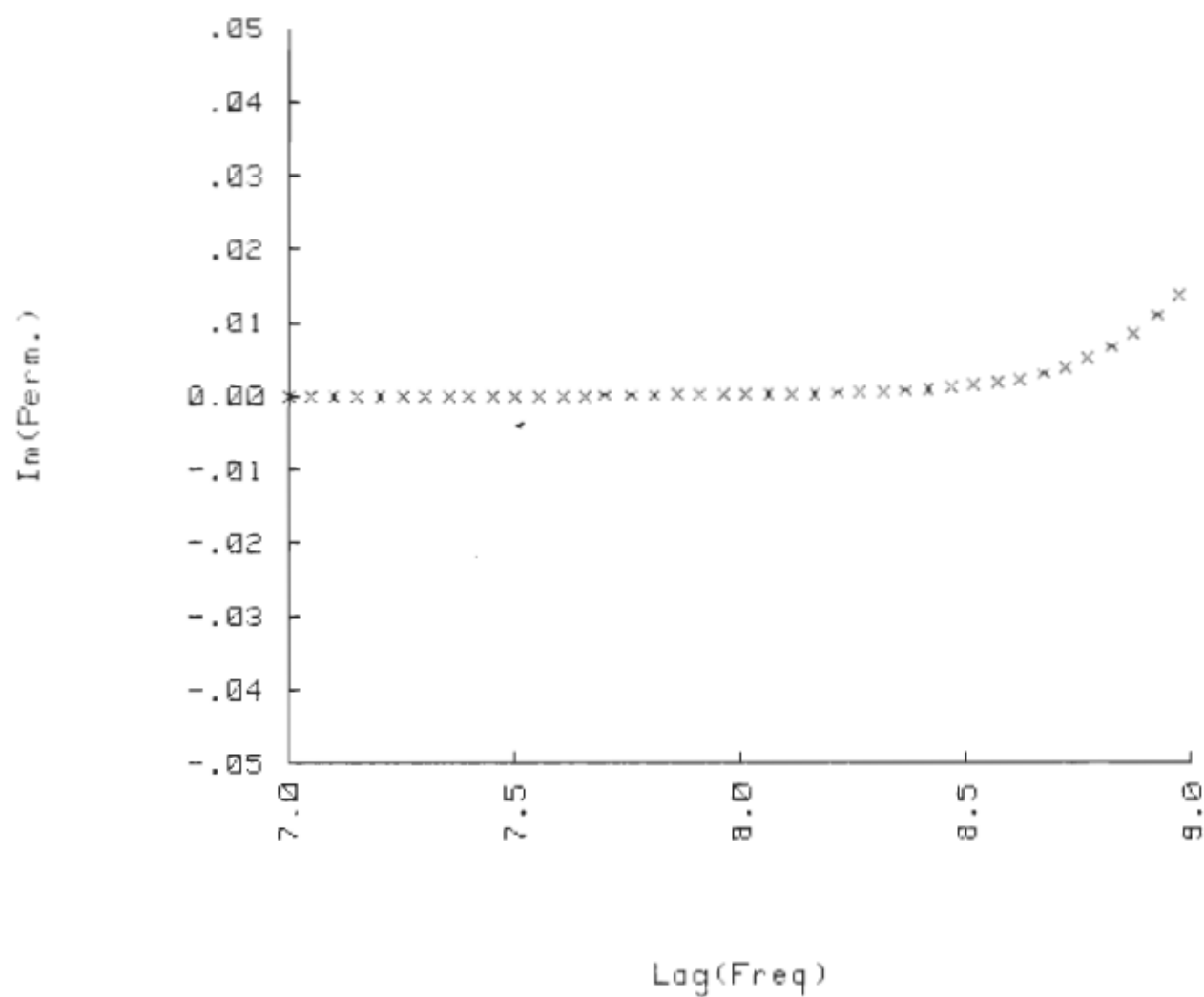
D'autre part, nous avons remarqué que les émulsions considérées ne présentent pas de conductivité d'ensemble ($\chi_b=0$). Ceci est conforme aux observations de LePetit et al.,[12].

Les résultats de mesure d'une émulsion de solution aqueuse de KCl 0.05N et dont la fraction volumique de phase dispersée est $\phi = 0.1$ sont montrés dans les figures 5.15, 5.16 et 5.17. Ces figures mettent en évidence la bande d'absorption due à la relaxation Maxwell-Wagner que l'on peut caractériser par: $\epsilon_h = 3.01$, $\epsilon_b = 2.91$, $\epsilon''(\max) = 0.048$ et $f_c = 130$ MHz. Ces paramètres sont en très bon accord avec les prédictions théoriques. Nous tenons à souligner ici, qu'à notre connaissance, il n'existe pas de mesures expérimentales effectuées sur

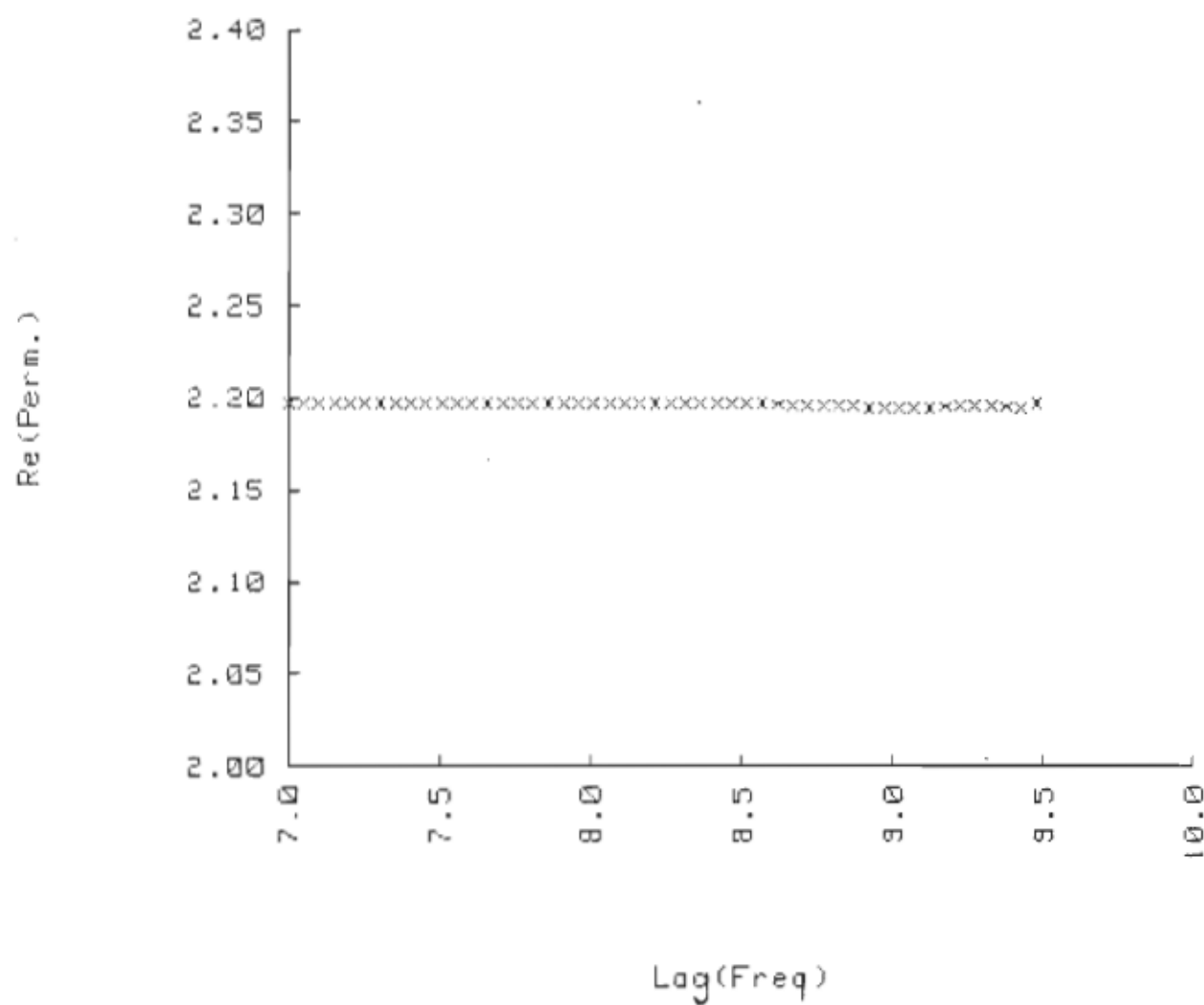
Toluène Pur

Figure 5.12a

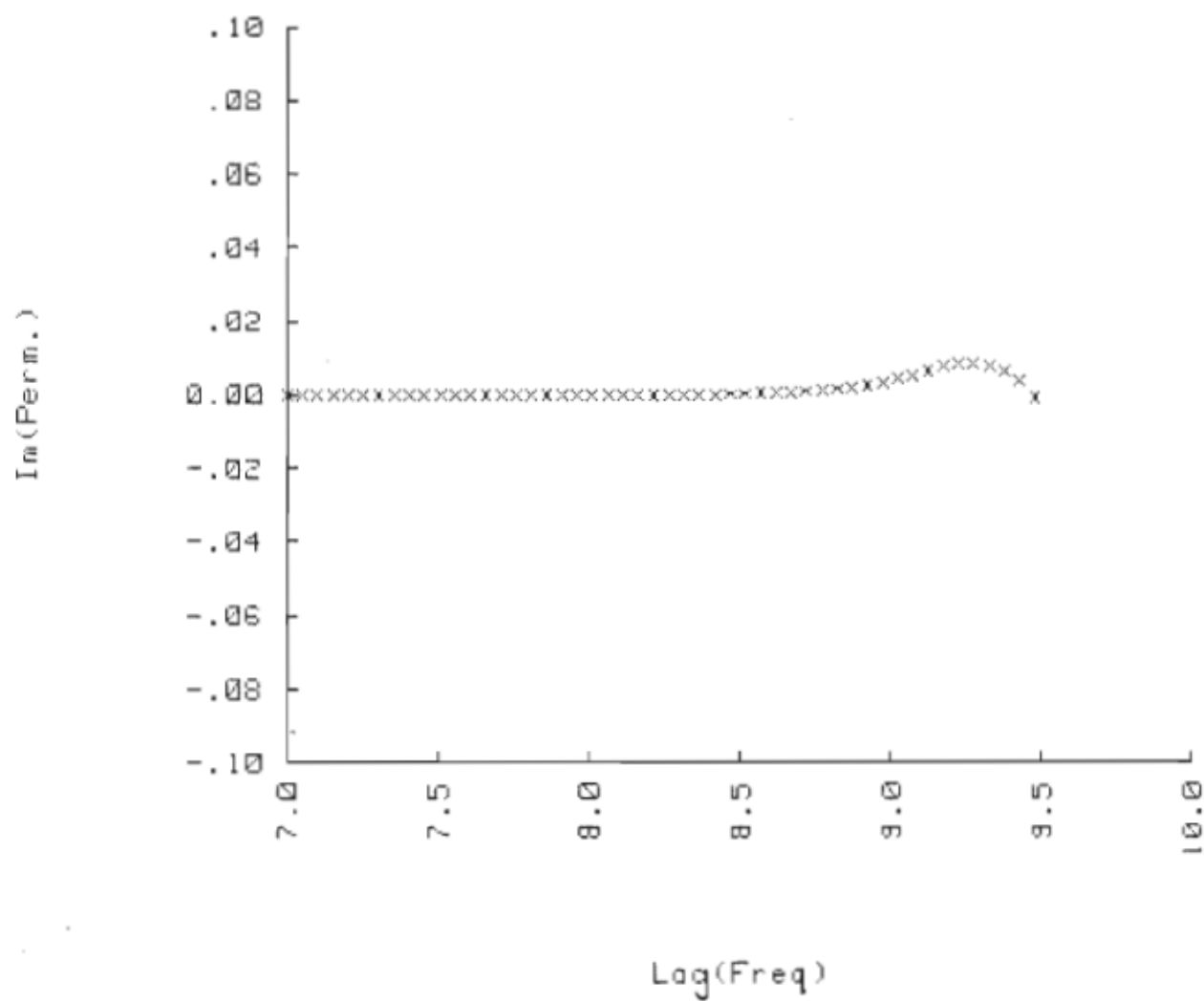
Toluène Pur

Figure 5.12b

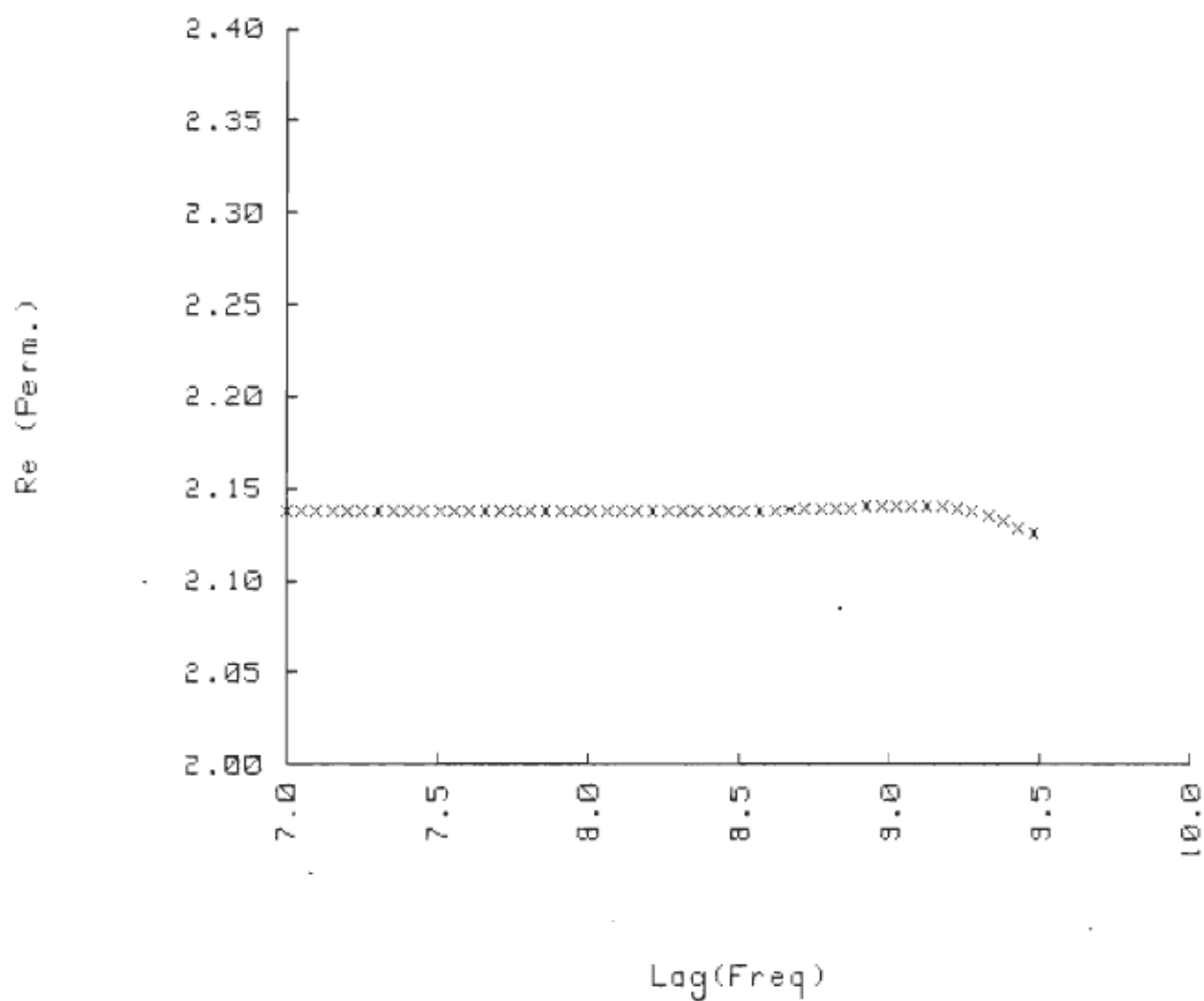
Huile Pure

Figure 5.13a

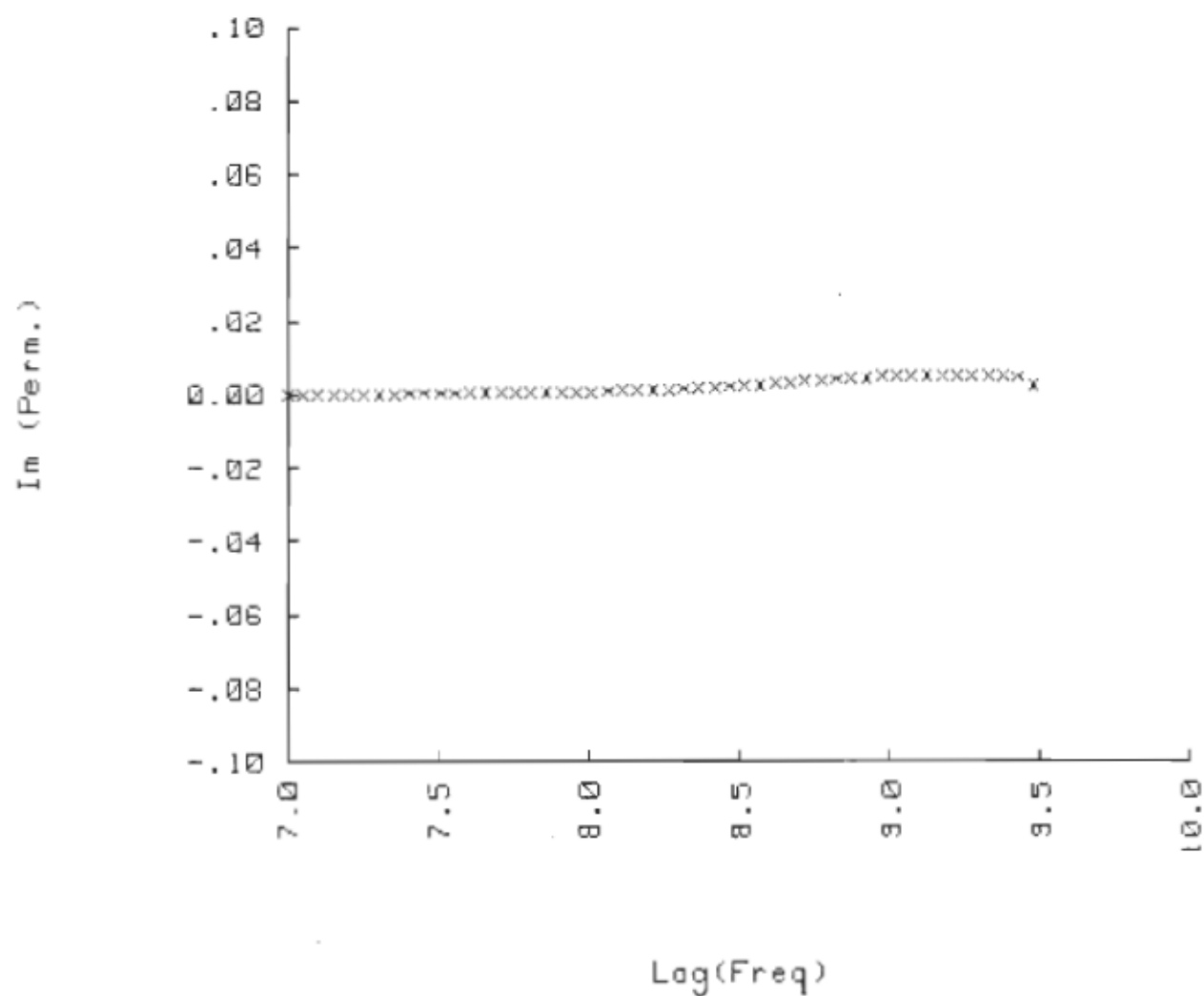
Huile Pure

Figure 5.13b

60% Huile + 40% Vaseline

Figure 5.14a

60% Huile + 40% Vaseline

Figure 5.14b

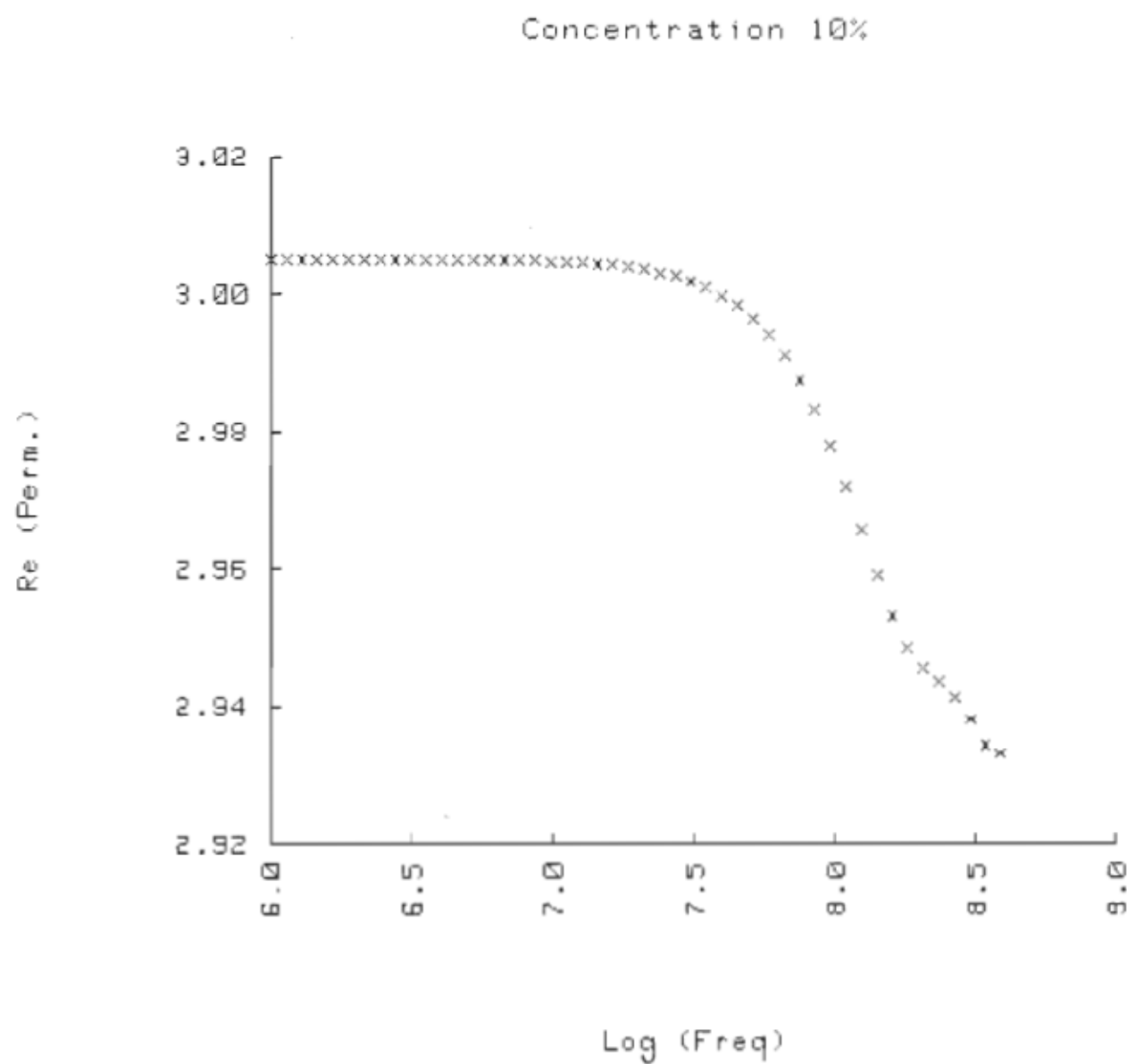


Figure 5.15

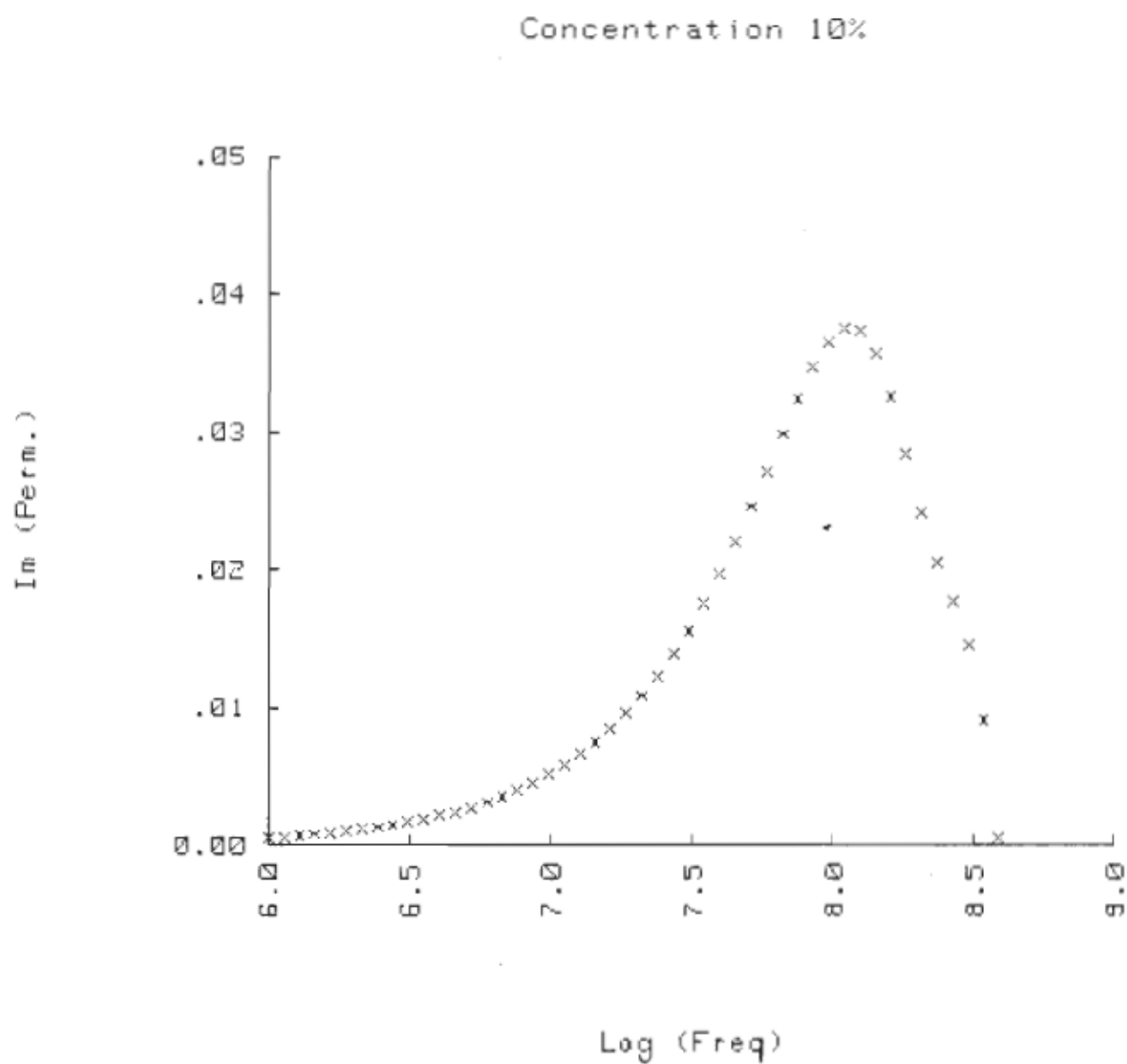


Figure 5.16

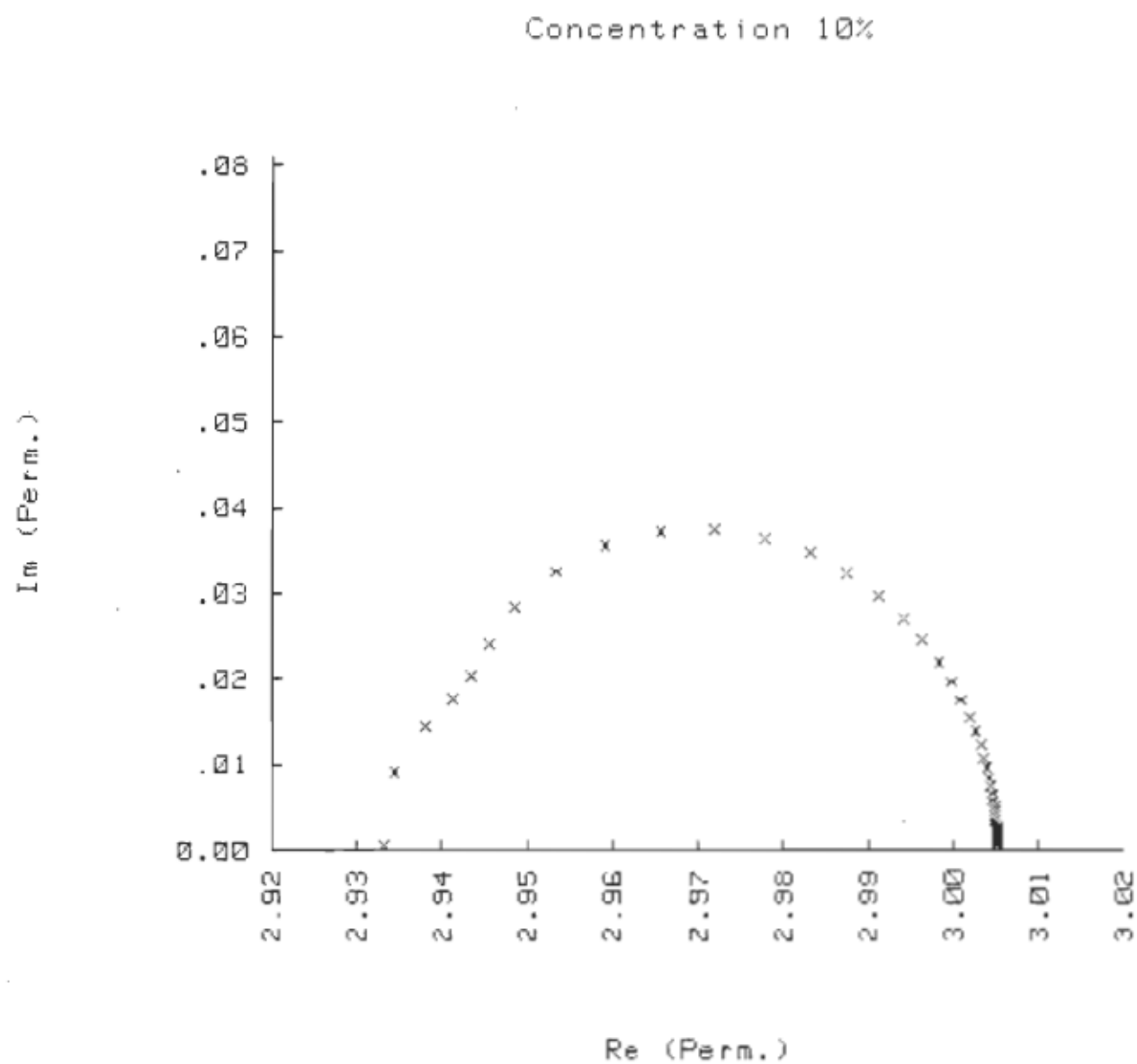


Figure 5.17

des émulsions de ce genre pour des fractions volumiques inférieures à 16% et par conséquent notre seule base de comparaison demeure les prédictions théoriques du modèle de Hanaï. Notons aussi qu'à moins d'effectuer des mesures à très basses températures, nous ne pouvons pas voir la bande d'absorption dipolaire relative à l'eau dispersée car déjà à la température ambiante, elle est située vers 35 GHz [12] donc nettement en dehors des limites de notre méthode.

Lorsqu'on augmente la concentration en sel de la solution aqueuse, le maximum d'absorption de la polarisation interfaciale se déplace vers les hautes fréquences. Ainsi, pour des normalités de 0.05, 0.1 et 0.2N nous avons obtenu respectivement des fréquences de relaxation de 120, 260 et 550 MHz. Celles-ci sont en accord avec les prédictions de l'équation (5.6) dans laquelle $X_2 = 0$.

Notre principal but était de définir les limites de sensibilité de notre méthode. Nous avons pour cela commencé avec une émulsion saline aqueuse de 0.05N dont la fraction volumique est $\phi = 0.11$. A partir de cette concentration, nous augmentons le volume du support émulsionnant de sorte qu'à chaque addition, ϕ soit réduite de 1% entre 11% et 3% puis de 0.5% pour les concentrations inférieures. Les résultats de ces mesures successives sont résumés dans le tableau VI. On constate que lorsqu'on diminue la fraction volumique de la phase dispersée, la bande de polarisation interfaciale se déplace vers les hautes fréquences alors que (simultanément) son amplitude décroît. D'après le tableau VII, on constate aussi que les variations de la permittivité limite à basse fréquence sont significatives et en très bon accord avec les valeurs théoriques calculées pour ϕ d'après l'équation (5.10).

TABLEAU VI

Paramètres de relaxation Maxwell-Wagner de diverses émulsions
de solutions aqueuses de KCl 0.05N.

| $\phi\%$ | ϵ_b | ϵ_h | $\epsilon''(\max)$ | (f_c/MHz) |
|----------|--------------|--------------|--------------------|--------------------|
| 11.0 | 3.120 | 3.00 | 0.0578 | 110 |
| 10.0 | 3.005 | 2.91 | 0.0479 | 132 |
| 7.0 | 2.750 | 2.69 | 0.0303 | 132 |
| 6.0 | 2.640 | 2.60 | 0.0200 | 110 |
| 5.0 | 2.567 | 2.53 | 0.0167 | 195 |
| 4.0 | 2.490 | 2.46 | 0.0150 | 170 |
| 3.0 | 2.413 | 2.39 | 0.0096 | 170 |
| 2.5 | 2.384 | 2.37 | 0.0079 | 210 |
| 1.5 | 2.300 | 2.29 | 0.0048 | 210 |
| 1.0 | 2.276 | <u>2.26</u> | <u>0.0071</u> | 190 |

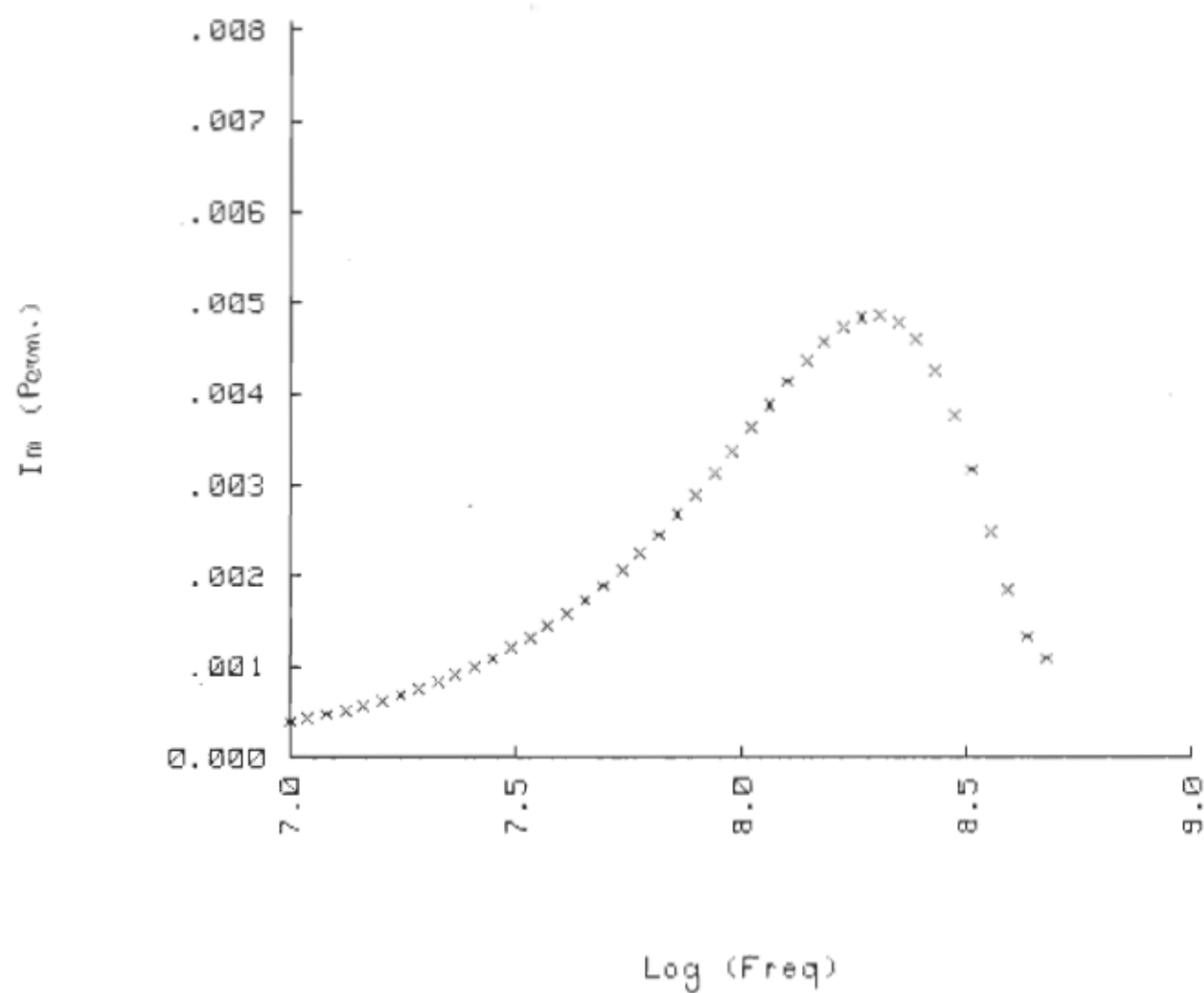
TABLEAU VII

Permittivités limites "basses fréquences" de diverses émulsions
de solutions aqueuses de KCl 0.05N.

| $\phi\%$ (exp.) | ϵ_b (exp.) | $\phi\%$ (théor.) |
|-----------------|---------------------|-------------------|
| 11.0 | 3.120 | 10.99 |
| 10.0 | 3.005 | 9.87 |
| 7.0 | 2.750 | 7.17 |
| 6.0 | 2.640 | 5.94 |
| 5.0 | 2.567 | 5.01 |
| 4.0 | 2.490 | 4.04 |
| 3.0 | 2.413 | 3.03 |
| 2.5 | 2.384 | 2.64 |
| 1.5 | 2.300 | 1.47 |
| 1.0 | 2.276 | 1.13 |

Les courbes de ϵ' , ϵ'' (en fonction de la fréquence) et de ϵ'' (en fonction de ϵ') relatives à une teneur en eau de 1.5% sont montrées respectivement dans les figures 5.18, 5.19 et 5.20. En deçà de 1% les enregistrements de $R_x(t)$ et $R_s(t)$ se confondent et leur différence devient du même ordre de grandeur que le bruit des signaux mesurés; nous pouvons donc considérer que la limite de fiabilité actuelle de la méthode utilisée se situe autour des fractions volumiques de l'ordre de 1%. Pour aller plus bas, il serait nécessaire d'utiliser un autre type de cellule et d'effectuer les mesures à basses températures pour ramener la bande d'absorption dipolaire à l'intérieur des limites intrinsèques du système SDT. Il est nécessaire toutefois de ne pas descendre trop bas en température afin d'être à l'abri de tout changement d'état de la phase dispersée.

Concentration 1.5%

Figure 5.19

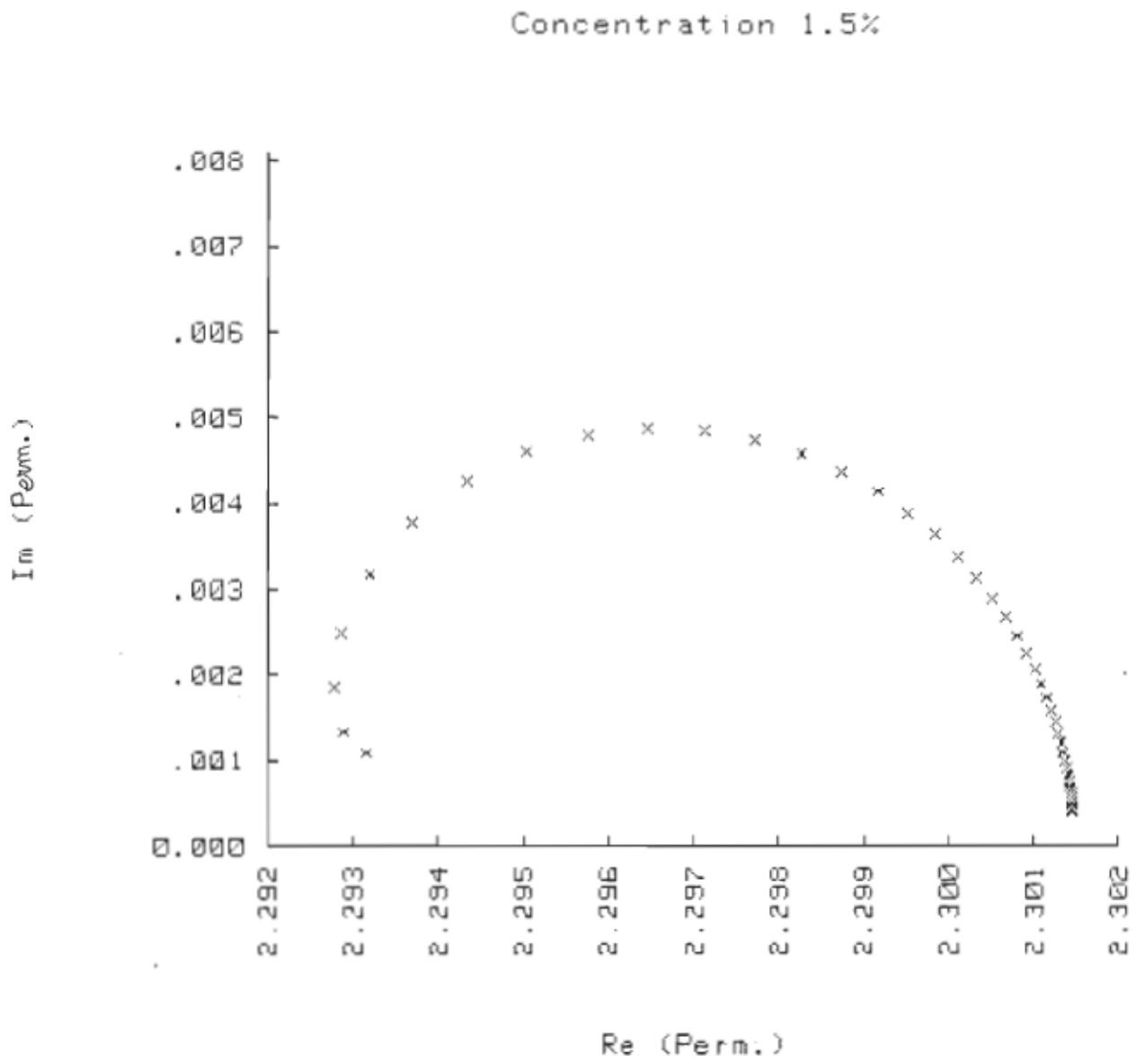


Figure 5.20

LISTE DES OUVRAGES CITES DANS LE CHAPITRE V

- 1- R.H. Cole, Ann. Rev. Phys. Chem., 28, 283 (1979)
- 2- D.F. Müller, Math. Tab. Washington, 10, 208 (1956)
- 3- T.S. Clarkson et G. WILLIAMS, Chem. Phys. Lett., 34, 461 (1975)
- 4- Y. Dutuit, Thèse, Univ. de Bordeaux I, (1980)
- 5- R.H. Cole, J. Phys. Chem., 79, 1469 (1975)
- 6- R. Chahine, Thèse, Univ. du Québec à Trois-Rivières, (1978)
- 7- R. Chahine et T.K. Bose, J. Chem. Phys., 65, 2211 (1976) et
idem, 66, 1764 (1977)
- 8- R.H. Cole, S. Mashimo et P. Windsor IV, J. Phys. Chem.,
84, 786 (1980)
- 9- R.H. Cole, J. Phys. Chem., 79, 1459 (1975)
- 10- R.M. Hakim, J. Appl. Phys., 44, 887 (1973)
- 11- G.S. Peter Castle et J. Roberts, Proc. IEEE, 62, 103 (1974)
- 12- J.P. LePetit, G. Delbos, A.M. Bottreau, Y. Dutuit, C. Marzat et
R. Cabanas, J. Microwave Power, 12, 335 (1977)
- 13- Rayleigh (Lord), Phil. Mag., 34, 481 (1892)
- 14- O. Wiener, Abh. Math. Phys. Kgl. Sachs. Ges. Wiss.,
32, 509 (1912)
- 15- S.S. Dukhin et V.N. Shilov, "Dielectric Phenomena and the Double
Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes", Wiley & Sons,
New York, (1971)
- 16- M. Clause, Colloid and Polymer Sc., 253, 1070 (1975)
- 17- K.W. Wagner, Archiv für Elektr., 2, 372 (1914)
- 18- T. Hanaï, "Emulsion Science", Academic Press, London, (1958)

- 19- L.K.H. van Beek, "Progress in Dielectrics", 7, Heywood, London (1967)
- 20- C. Lafrague, M. Clausse et J. Lachaise, C. R. Acad. Sc., 274 B, 540 (1972)
- 21- T. Hanai, Kolloid Z., 171, 23 (1960)
- 22- D.A.G. Bruggeman, Ann. der Phys., 636, 5 (1935)
- 23- M. Clausse, C. R. Acad. Sc., 274 B, 261 (1973)
- 24- M.W. Sagal, J. Chem. Phys., 36, 2437 (1962)
- 25- S.K. Gang et C.P. Smyth, J. Phys. Chem., 69, 1294 (1965)
- 26- H.A. Rizk et N. Youssef, Z. Phys. Chem. N.F., 58, 100 (1968)
- 27- J.F. Van den Berg, J.C.F. Michielsen et J.A.A. Ketelaar, Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensh., Ser. B, 70, 189 (1973)
- 28- T. Koshii, E. Arie, M. Nakamura, H. Takahashi et K. Higasi, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 618 (1974)
- 29- S.S. Stuchly, M.A. Rzepecka et M.G. Iskander, IEEE Instr. & Meas., IM-23, 56 (1974)
- 30- W. Dannhauser et R.H. Cole, J. Chem. Phys., 23, 1762 (1955)

CONCLUSION

Notre objectif principal était de rendre la méthode SDT compétitive avec les techniques fréquentielles (de point par point) traditionnelles. Pour cela, nous avons étudié les aspects théoriques des méthodes d'analyses et les problèmes inhérents à la SDT.

Sur le plan théorique, notre principale contribution a porté sur l'analyse directe dans le domaine du temps à partir d'un développement au troisième ordre. Elle ne nécessite pas de moyens de calcul importants et permet une définition directe et rapide des paramètres de relaxation. La précision obtenue reste toujours bonne dans le cas de diélectriques n'ayant pas un temps de relaxation trop petit.

Sur le plan expérimental, nous avons exposé les différents problèmes inhérents à la SDT et nous avons proposé des solutions pour chacun d'eux. Elles sont de type logiciel et matériel. Pour cela j'ai été amené à faire une étude critique des dispositifs de base commercialisés, mis en oeuvre dans cette technique, afin de comprendre et de justifier la démarche que nous avons suivie dans l'élaboration des dispositifs électroniques de commande et les interfaces réalisées au Laboratoire; qui font de notre spectromètre un dispositif fiable, permettant d'effectuer des mesures avec une excellente précision.

Pour vérifier la fiabilité et la précision de notre système nous avons étudié tout d'abord quelques alcools primaires. Les nombreux résultats obtenus par ailleurs (compatibles avec la bande de fréquence couverte par la SDT) nous ont permis d'effectuer une analyse critique des possibilités de notre montage et de définir les méthodes d'analyse les mieux adaptées à un problème particulier. Nos résultats, en parfait accord avec ceux obtenus par d'autres chercheurs, montrent la grande précision qu'autorise notre dispositif expérimental qui dans le domaine du temps (rapide, donc large bande dans l'espace transformé) est parfaitement compétitif avec les méthodes de mesures ponctuelles effectuées en domaine fréquentiel.

Nous avons alors appliqué notre méthode pour mesurer les pertes diélectriques occasionnées par la présence de faibles traces d'eau dans les isolants (huile). Ce problème est d'un grand intérêt dans le domaine industriel et nous sommes les premiers à avoir pu établir le spectre de relaxation dans son ensemble pour de très faibles quantités d'eau ($\sim 1\%$) correspondantes à une perte diélectrique maximum d'environ 0.005.

Cette performance fait de la SDT un outil extrêmement intéressant tant pour les études fondamentales que pour le domaine industriel et offre de nouvelles perspectives. Outre l'étude des points critiques de mélanges de liquides, d'émulsions et de micro-émulsions que nous pensons entreprendre par la méthode SDT au laboratoire, il est possible d'utiliser également les techniques temporelles pour déterminer les propriétés diélectriques de polymères, de matériaux à intérêt biologique et autres matériaux intéressants du point de vue de l'application énergétique des micro-ondes. La SDT

permet également (comme on l'a vu) de déterminer la présence d'impuretés dans les matériaux (résines, hydrocarbures, huiles, alcools, semi-conducteurs...). Par ailleurs, on peut aussi envisager son utilisation pour définir les caractéristiques (bande passante, gain, TOS...) des composants radio et hyperfréquences.

ANNEXE DU CHAPITRE V

Nous trouverons ci-dessous le sommaire des résultats présentés que nous avons identifiés par des fichiers alphanumériques et non par des chiffres. Le nom du fichier est indiqué au début de chaque tableau dans la ligne commençant par " Data file name".

1PROP3: Résultats de la solution exacte pour un échantillon de 1-propanol à 25 °C, $l = 3.2\text{mm}$ et la position du temps zéro est prise à environ 500 ps avant le point de déflexion de la réponse transitoire (lissée).

1PROP7: Identique à "1PROP3" mais sans lissage de la réponse observée.

1PROP6: Identique à "1PROP7" mais solution approximative de $x\coth x$.

1PROP5: Identique à "1PROP7" mais la position du temps zéro est définie par extrapolation du front descendant de la réponse transitoire jusqu'à la ligne de base.

2PROP4: Identique à "1PROP7" mais l'impulsion incidente $V_0(t)$ est

représentée par une rampe analytique.

1PROP8: Résultats des solutions temporelles de 2ième et de 3ième ordre pour un échantillon de 1-propanol ($l = 3.2$ mm) à 25°C .

1PROP9: Résultats de la transformation de Laplace de $\Phi(t)$ obtenue par la solution temporelle de 2ième ordre (1PROP8).

1PROP10: Résultats de la transformation de Laplace de $\Phi(t)$ obtenue par la solution temporelle de 3ième ordre (1PROP8).

2PR011: Résultats de la solution fréquentielle exacte pour un échantillon de 1-propanol (25°C) de 6.4 mm.

2PR012: Résultats temporels pour le même échantillon que dans "2PR011".

2PR013: Résultats de la transformation de Fourier de $\Phi(t)$ de "2PR012" (2ième ordre).

2PR014: Résultats de la transformation de Fourier de $\Phi(t)$ de "2PR012" (3ième ordre).

3PR015: Résultats de la solution exacte pour un échantillon de 1-propanol (25°C) de 9.6 mm.

3PR016: Résultats des solutions temporelles pour le même échantillon que dans "3PR015".

- 3PR017: Résultats de la transformation de Laplace de $\Phi(t)$ de "3PR016" (2ième ordre).
- 3PR018: Résultats de la transformation de Fourier de $\Phi(t)$ de "3PR016" (3ième ordre).
- 9PR019: Résultats de la solution fréquentielle exacte pour le 1-propanol ($l = 5.0$ mm) à 0°C .
- 4BUT20: Résultats de la solution fréquentielle exacte pour le 1-butanol ($l = 5.0$ mm) à 25°C .
- 4BUT21: Résultats des solutions temporelles pour le même échantillon que dans "4BUT20".
- 7BUT22: Résultats de la solution fréquentielle exacte pour le 1-butanol ($l = 5.0$ mm) à 0°C .
- 8BUT23: Résultats de la solution fréquentielle exacte pour le 1-butanol ($l = 5.0$ mm) à -10°C .
- 200CT24: Résultats de la solution fréquentielle exacte pour le 1-octanol ($l = 6.4$ mm) à 25°C .
- 400CT25: Résultats des solutions temporelles pour un échantillon de 1-octanol mesuré dans les mêmes conditions que "200CT24".
- PVAc1: Résultats de la méthode différentielle pour une solution de 5% PVAc/Toluène. $l = 40$ mm (liquide de référence: toluène).

9TOL26: Résultats de la méthode différentielle pour un échantillon de toluène de 5 mm.

11HP28: Résultats pour un échantillon d'huile de transformateur VoltEsso-35 (l= 5 mm).

11HV29: Résultats pour le mélange huile(60%)-vaseline(40%), l= 5 mm.

16EM30: Résultats relatifs à une émulsion de solution aqueuse de KCl 0.05N, pour une fraction volumique $\phi = 10\%$.

25EM31: Résultats relatifs à une émulsion de solution aqueuse de KCl 0.05N, pour une fraction volumique $\phi = 1.5\%$.

```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
1- Propanol  25 °C
```

Data file name: 1PROP3:T14
 Number of observations: 50
 Number of variables: 4

Variables names:

1. Freq (GHz)
2. Log (Freq)
3. Re (Perm.)
4. Im (Perm.)

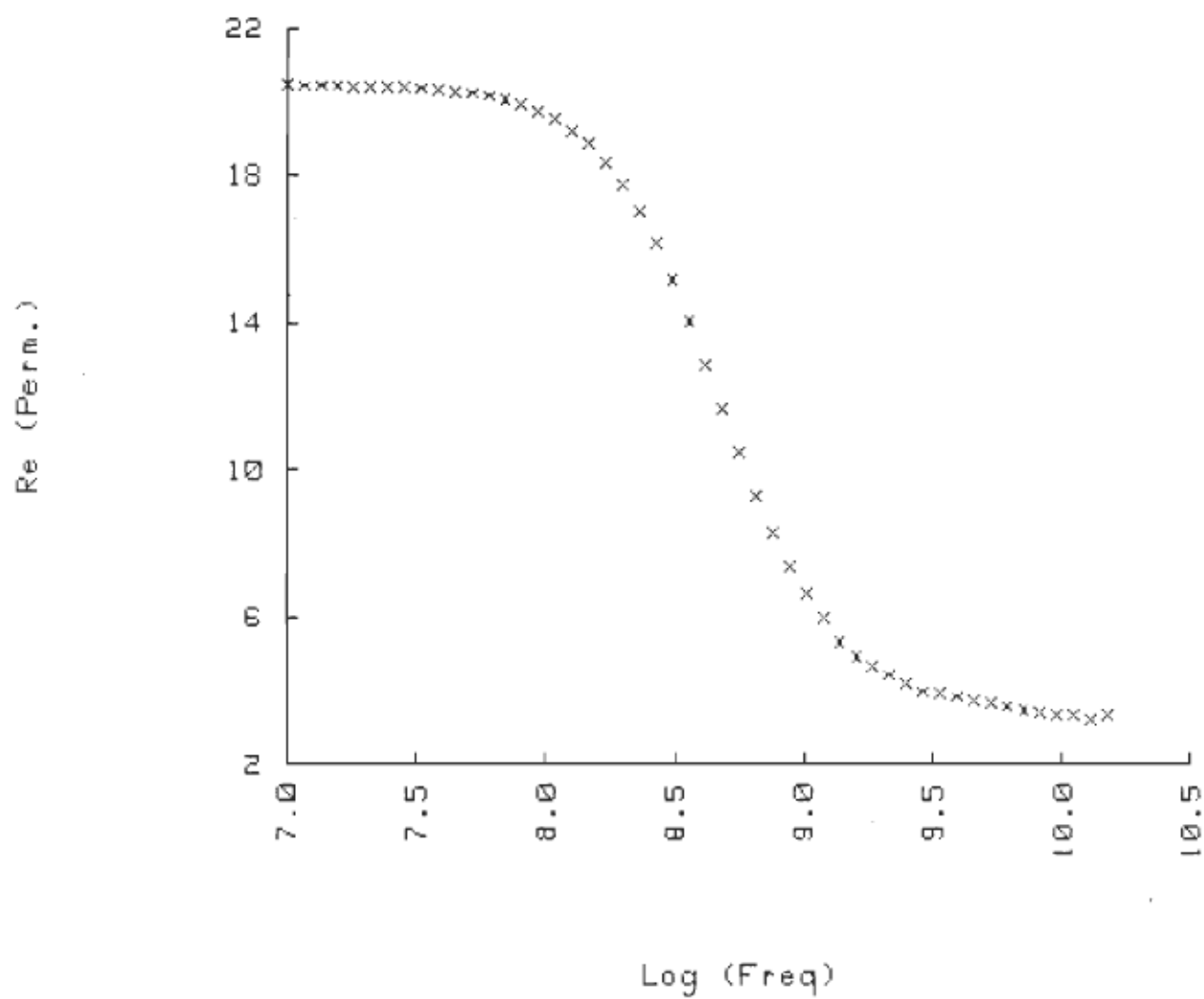
Subfiles: NONE

1- Propanol 25 °C

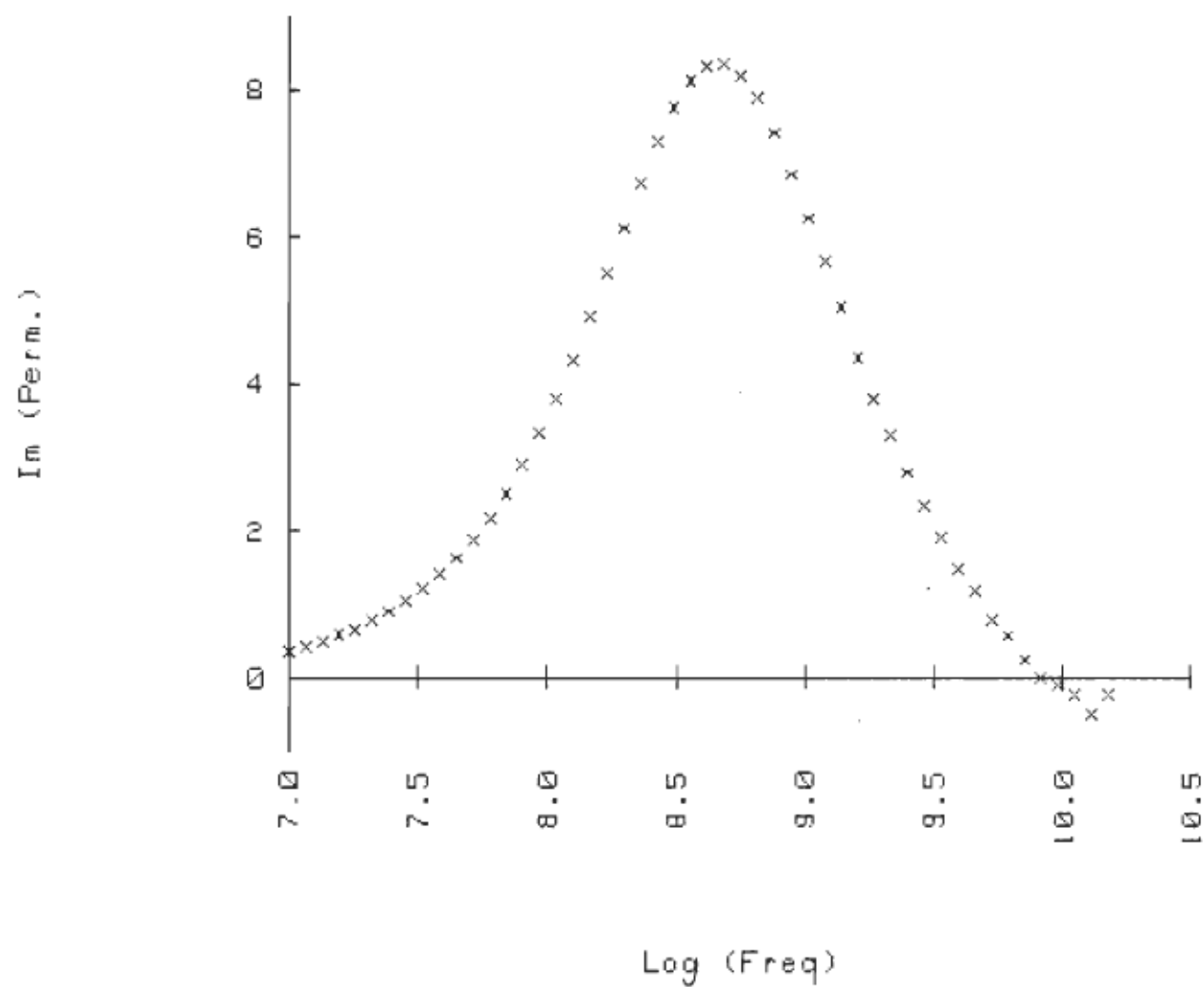
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 | Variable # 4 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | .01000 | 7.00000 | 20.43000 | .37050 |
| 2 | .01161 | 7.06483 | 20.42000 | .43010 |
| 3 | .01348 | 7.12969 | 20.42000 | .49920 |
| 4 | .01565 | 7.19451 | 20.42000 | .57940 |
| 5 | .01817 | 7.25935 | 20.41000 | .67230 |
| 6 | .02109 | 7.32408 | 20.40000 | .78010 |
| 7 | .02449 | 7.38899 | 20.39000 | .90490 |
| 8 | .02843 | 7.45378 | 20.37000 | 1.04900 |
| 9 | .03300 | 7.51851 | 20.35000 | 1.21700 |
| 10 | .03831 | 7.58331 | 20.32000 | 1.41000 |
| 11 | .04448 | 7.64816 | 20.27000 | 1.63300 |
| 12 | .05164 | 7.71299 | 20.22000 | 1.88900 |
| 13 | .05995 | 7.77779 | 20.15000 | 2.18300 |
| 14 | .06960 | 7.84261 | 20.05000 | 2.51800 |
| 15 | .08081 | 7.90747 | 19.92000 | 2.90000 |
| 16 | .09382 | 7.97230 | 19.74000 | 3.32900 |
| 17 | .10890 | 8.03703 | 19.51000 | 3.80900 |
| 18 | .12640 | 8.10175 | 19.22000 | 4.33700 |
| 19 | .14680 | 8.16673 | 18.84000 | 4.90700 |

| | | | | |
|----|----------|----------|----------|---------|
| 20 | .17040 | 8.23147 | 18.36000 | 5.51000 |
| 21 | .19790 | 8.29645 | 17.75000 | 6.12600 |
| 22 | .22970 | 8.36116 | 17.02000 | 6.73000 |
| 23 | .26670 | 8.42602 | 16.15000 | 7.28900 |
| 24 | .30960 | 8.49080 | 15.16000 | 7.76400 |
| 25 | .35940 | 8.55558 | 14.05000 | 8.11800 |
| 26 | .41730 | 8.62045 | 12.86000 | 8.32000 |
| 27 | .48450 | 8.68529 | 11.65000 | 8.34900 |
| 28 | .56250 | 8.75012 | 10.45000 | 8.20100 |
| 29 | .65300 | 8.81491 | 9.30500 | 7.88200 |
| 30 | .75810 | 8.87973 | 8.27100 | 7.41600 |
| 31 | .88010 | 8.94453 | 7.37800 | 6.85300 |
| 32 | 1.02200 | 9.00945 | 6.62300 | 6.25800 |
| 33 | 1.18600 | 9.07408 | 5.95400 | 5.67400 |
| 34 | 1.37700 | 9.13893 | 5.34100 | 5.05300 |
| 35 | 1.59900 | 9.20385 | 4.90200 | 4.36400 |
| 36 | 1.85600 | 9.26858 | 4.68100 | 3.78700 |
| 37 | 2.15500 | 9.33345 | 4.42200 | 3.31300 |
| 38 | 2.50200 | 9.39829 | 4.20100 | 2.78800 |
| 39 | 2.90500 | 9.46315 | 3.96600 | 2.35400 |
| 40 | 3.37200 | 9.52789 | 3.92900 | 1.90200 |
| 41 | 3.91500 | 9.59273 | 3.83400 | 1.48900 |
| 42 | 4.54500 | 9.65753 | 3.70700 | 1.17700 |
| 43 | 5.27700 | 9.72239 | 3.68700 | .77720 |
| 44 | 6.12600 | 9.78718 | 3.56900 | .57740 |
| 45 | 7.11200 | 9.85199 | 3.47600 | .24320 |
| 46 | 8.25700 | 9.91682 | 3.37900 | -.01162 |
| 47 | 9.58600 | 9.98164 | 3.32300 | -.09420 |
| 48 | 11.13000 | 10.04650 | 3.33200 | -.23210 |
| 49 | 12.92000 | 10.11126 | 3.19000 | -.48630 |
| 50 | 15.00000 | 10.17609 | 3.31500 | -.24390 |

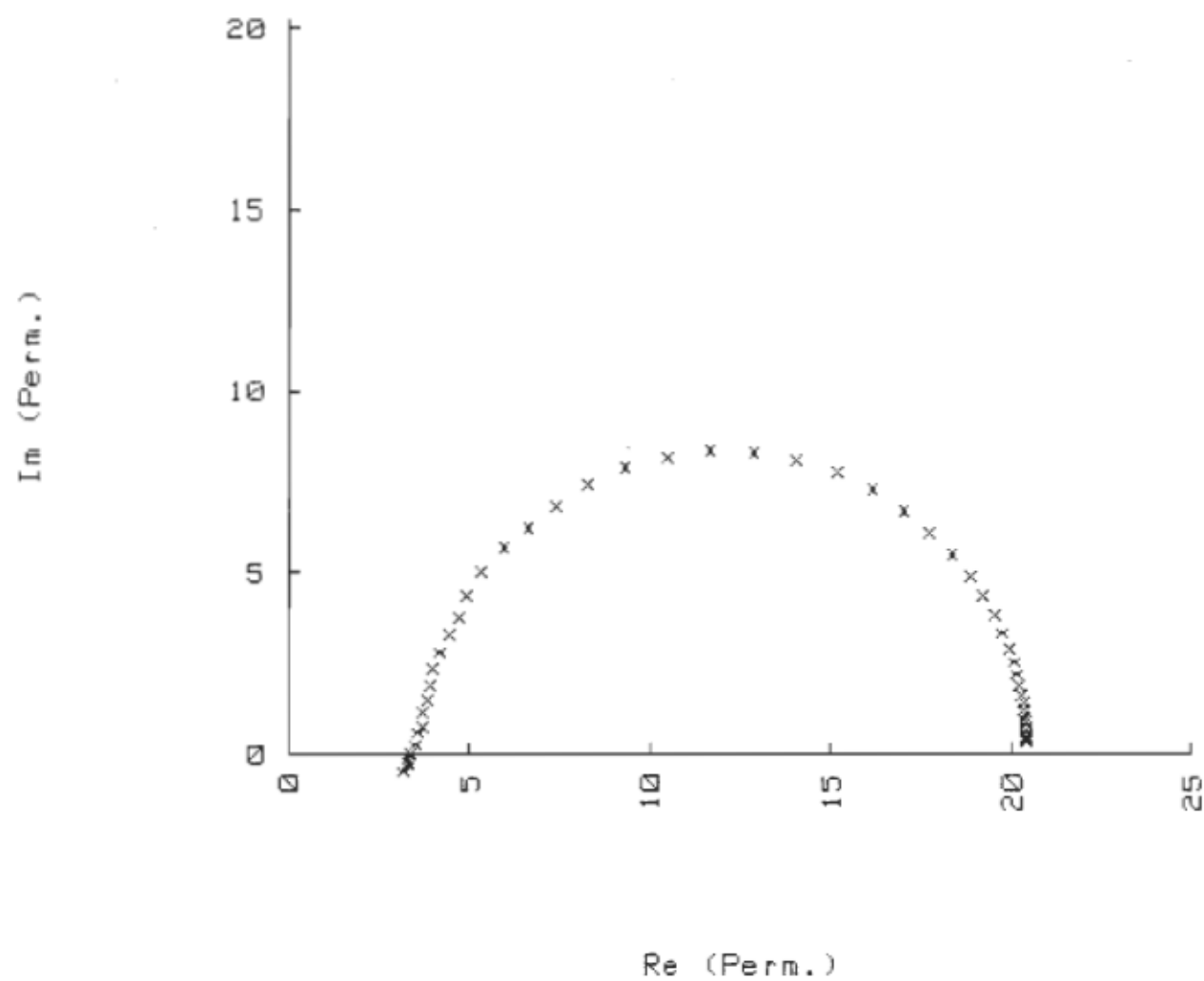
1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25 °C



```
*****
*                                     DATA MANIPULATION                               *
*****
1- Propanol 25 °C
```

Data file name: 2PROP4:T14
 Number of observations: 50
 Number of variables: 4

Variables names:

1. Freq (GHz)
2. Log (Freq)
3. Re (Perm.)
4. Im (Perm.)

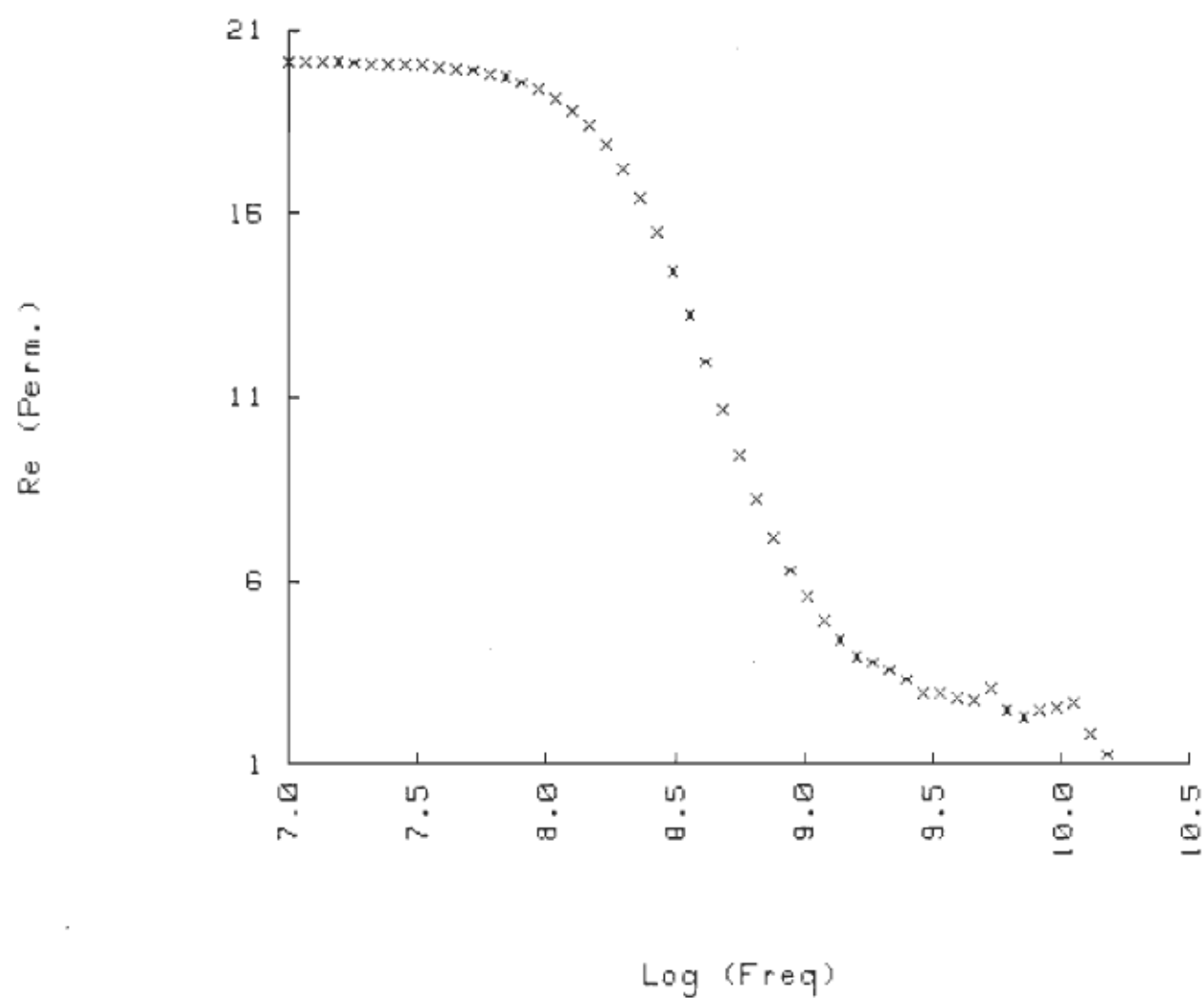
Subfiles: NONE

1- Propanol 25 °C

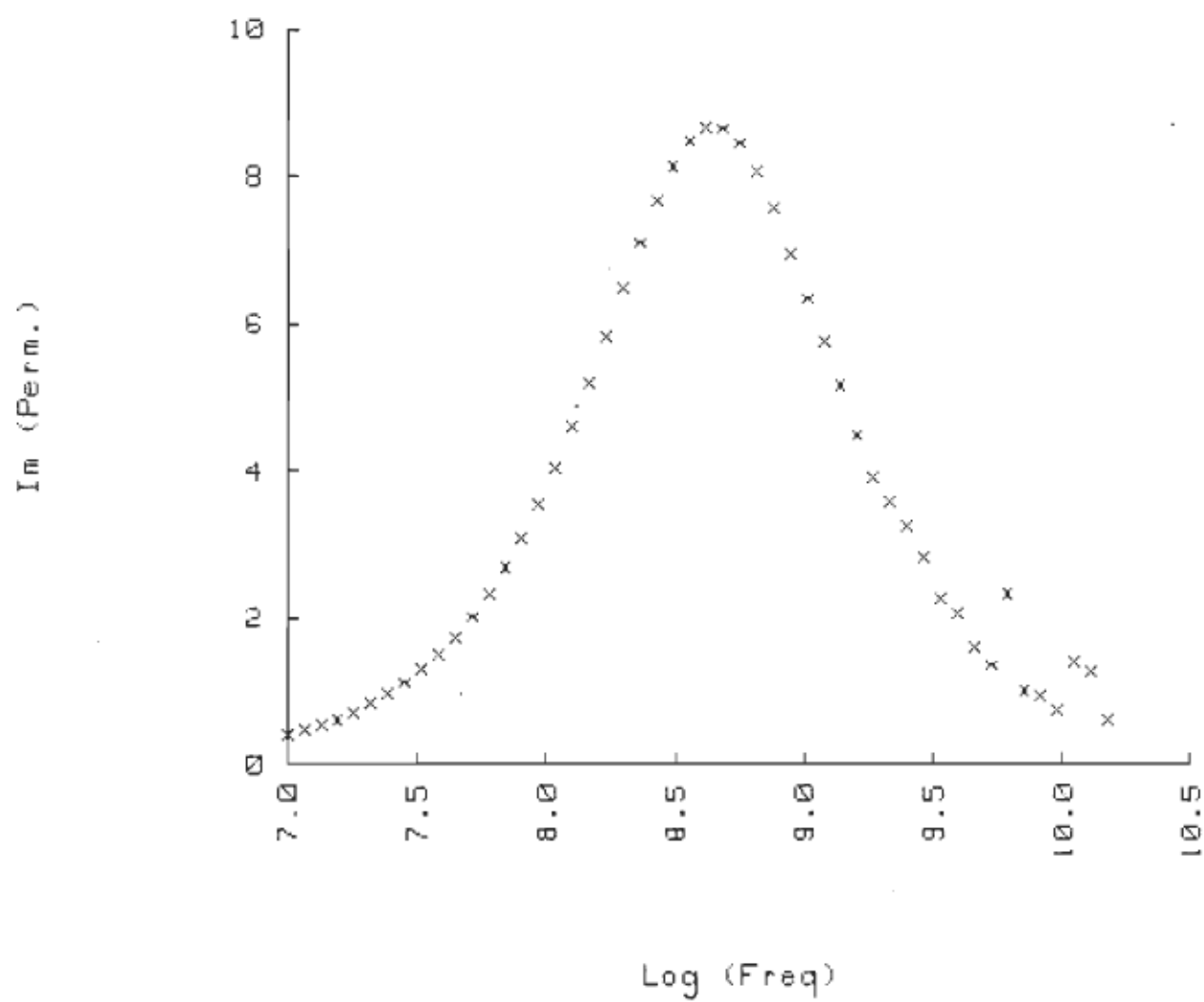
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 | Variable # 4 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | .01000 | 7.00000 | 20.10000 | .39320 |
| 2 | .01161 | 7.06483 | 20.10000 | .45650 |
| 3 | .01348 | 7.12969 | 20.10000 | .52980 |
| 4 | .01565 | 7.19451 | 20.09000 | .61490 |
| 5 | .01817 | 7.25935 | 20.08000 | .71350 |
| 6 | .02109 | 7.32408 | 20.07000 | .82790 |
| 7 | .02449 | 7.38899 | 20.06000 | .96040 |
| 8 | .02843 | 7.45378 | 20.04000 | 1.11400 |
| 9 | .03300 | 7.51851 | 20.02000 | 1.29100 |
| 10 | .03831 | 7.58331 | 19.98000 | 1.49600 |
| 11 | .04448 | 7.64816 | 19.94000 | 1.73200 |
| 12 | .05164 | 7.71299 | 19.88000 | 2.00400 |
| 13 | .05995 | 7.77779 | 19.80000 | 2.31600 |
| 14 | .06960 | 7.84261 | 19.69000 | 2.67100 |
| 15 | .08081 | 7.90747 | 19.55000 | 3.07500 |
| 16 | .09382 | 7.97230 | 19.36000 | 3.52900 |
| 17 | .10890 | 8.03703 | 19.11000 | 4.03600 |
| 18 | .12640 | 8.10175 | 18.79000 | 4.59300 |
| 19 | .14680 | 8.16673 | 18.38000 | 5.19400 |

| | | | | |
|----|----------|----------|----------|---------|
| 20 | .17040 | 8.23147 | 17.86000 | 5.82600 |
| 21 | .19790 | 8.29645 | 17.20000 | 6.46900 |
| 22 | .22970 | 8.36116 | 16.41000 | 7.09400 |
| 23 | .26670 | 8.42602 | 15.47000 | 7.66600 |
| 24 | .30960 | 8.49080 | 14.40000 | 8.14200 |
| 25 | .35940 | 8.55558 | 13.21000 | 8.48200 |
| 26 | .41730 | 8.62045 | 11.95000 | 8.65600 |
| 27 | .48450 | 8.68529 | 10.66000 | 8.64600 |
| 28 | .56250 | 8.75012 | 9.40200 | 8.44900 |
| 29 | .65300 | 8.81491 | 8.21700 | 8.07800 |
| 30 | .75810 | 8.87973 | 7.15900 | 7.56200 |
| 31 | .88010 | 8.94453 | 6.26900 | 6.95500 |
| 32 | 1.02200 | 9.00945 | 5.54900 | 6.33500 |
| 33 | 1.18600 | 9.07408 | 4.93500 | 5.75400 |
| 34 | 1.37700 | 9.13893 | 4.36600 | 5.15900 |
| 35 | 1.59900 | 9.20385 | 3.94300 | 4.48300 |
| 36 | 1.85600 | 9.26858 | 3.75900 | 3.91800 |
| 37 | 2.15500 | 9.33345 | 3.56200 | 3.56900 |
| 38 | 2.50200 | 9.39829 | 3.29000 | 3.24600 |
| 39 | 2.90500 | 9.46315 | 2.90200 | 2.81000 |
| 40 | 3.37200 | 9.52789 | 2.92300 | 2.26400 |
| 41 | 3.91500 | 9.59273 | 2.79300 | 2.05100 |
| 42 | 4.54500 | 9.65753 | 2.75300 | 1.58100 |
| 43 | 5.27700 | 9.72239 | 3.07400 | 1.34500 |
| 44 | 6.12600 | 9.78718 | 2.44800 | 2.32100 |
| 45 | 7.11200 | 9.85199 | 2.27600 | 1.00400 |
| 46 | 8.25700 | 9.91682 | 2.44900 | .93170 |
| 47 | 9.58600 | 9.98164 | 2.52800 | .71950 |
| 48 | 11.13000 | 10.04650 | 2.65800 | 1.38100 |
| 49 | 12.92000 | 10.11126 | 1.82200 | 1.26200 |
| 50 | 15.00000 | 10.17609 | 1.24600 | .59660 |

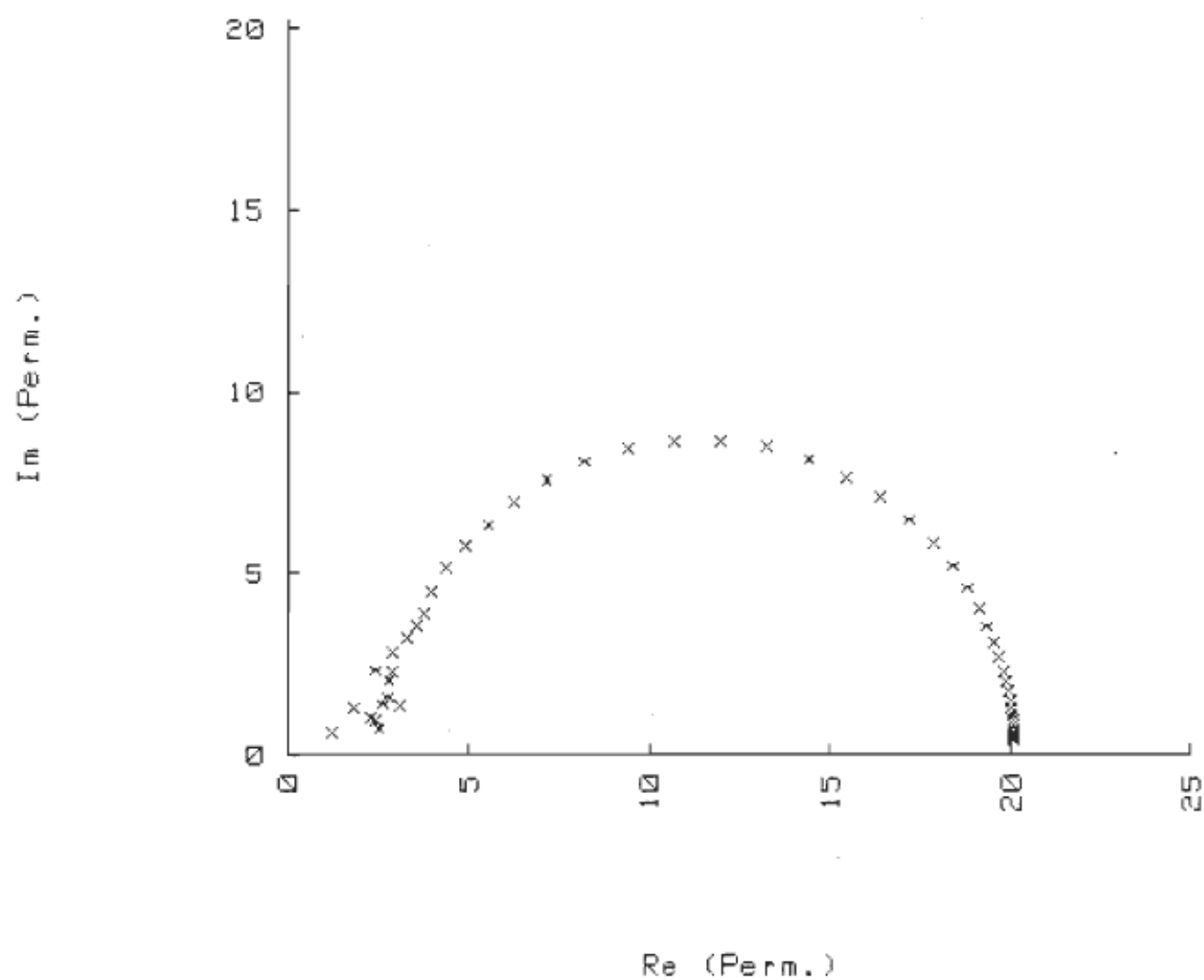
1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25 °C



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
1- Propanol 25 °C
```

Data file name: 1PROP5:T14
 Number of observations: 50
 Number of variables: 4

Variables names:

1. Freq (GHz)
2. Log (Freq)
3. Re (Perm.)
4. Im (Perm.)

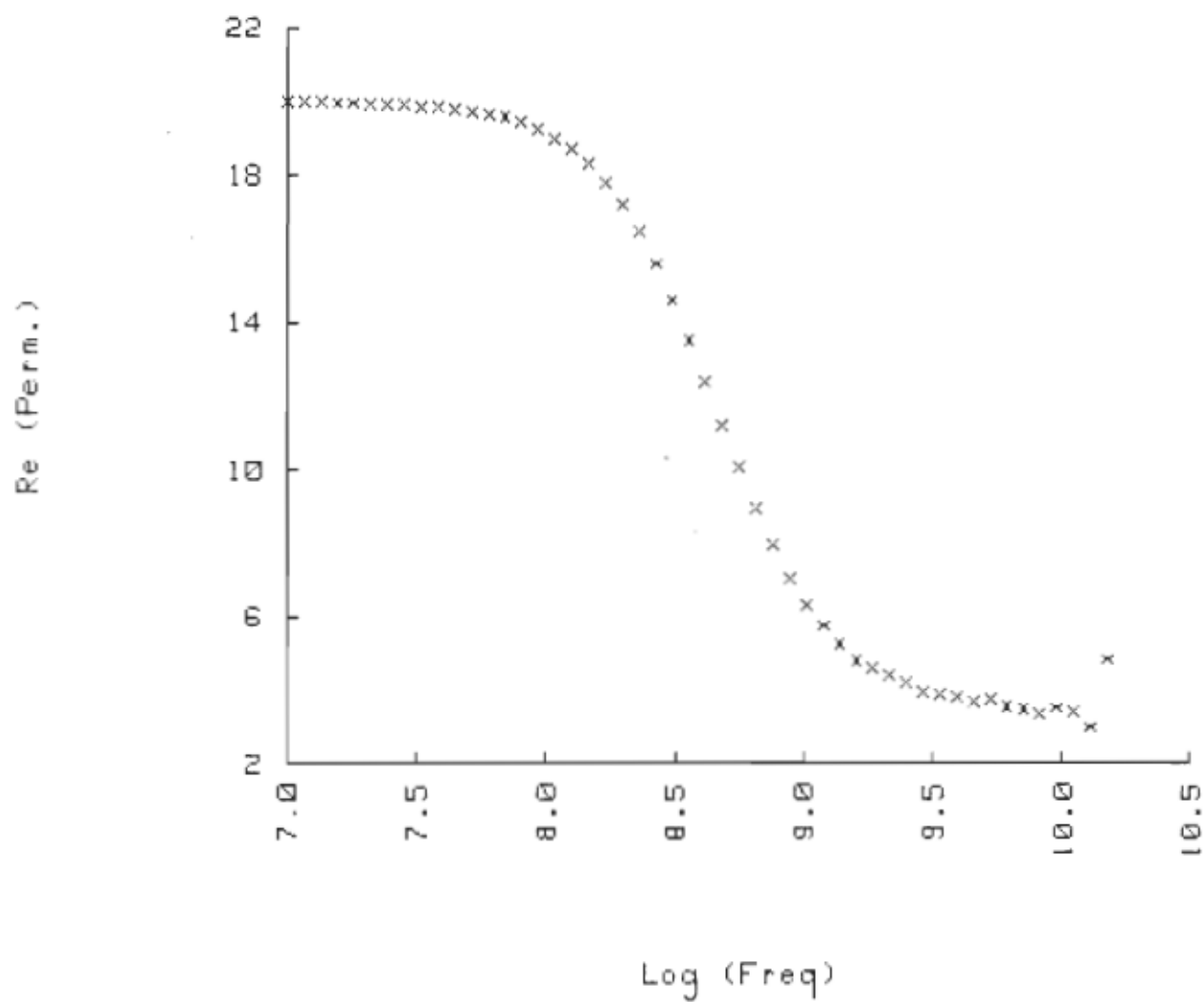
Subfiles: NONE

1- Propanol 25 °C

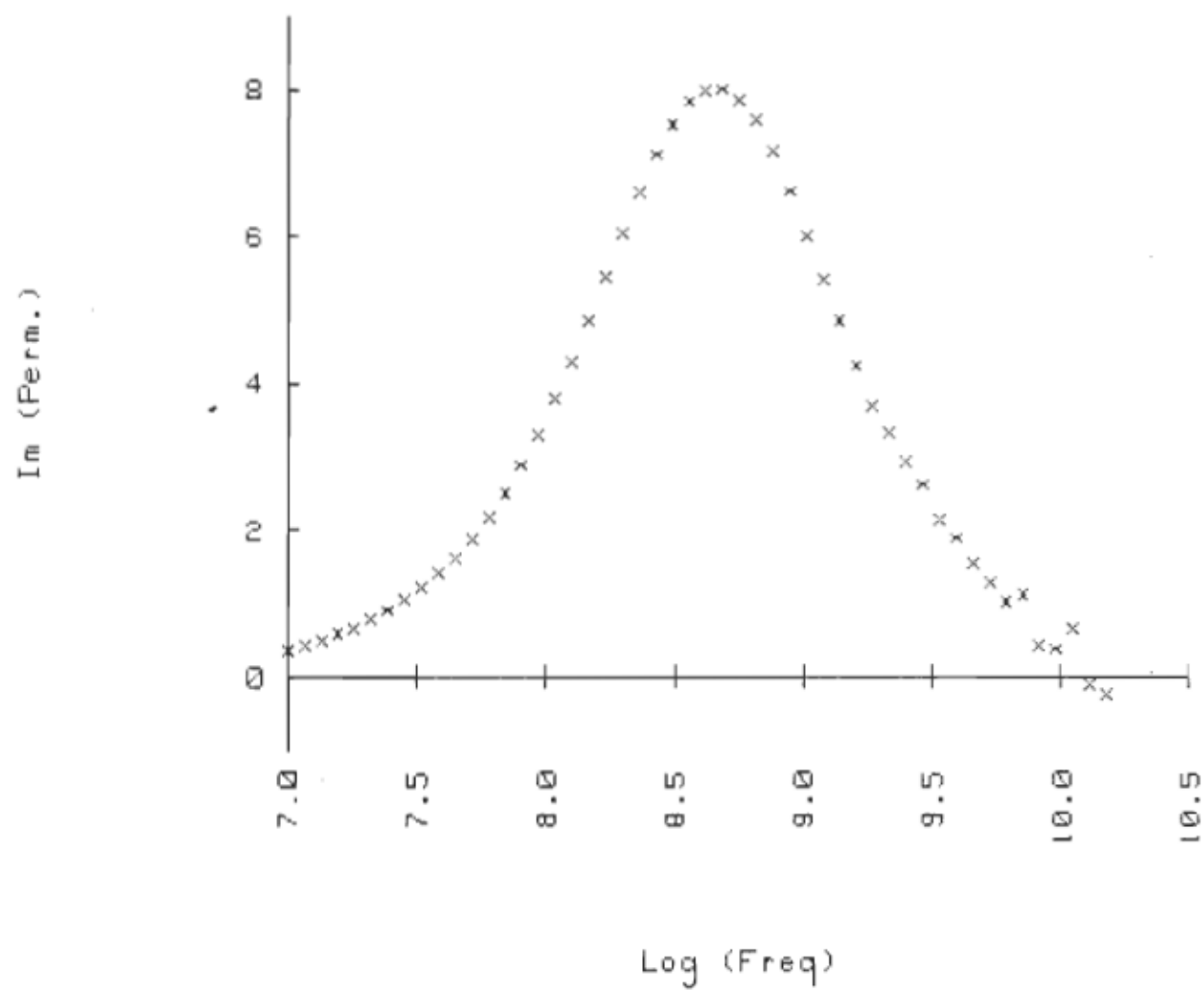
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 | Variable # 4 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | | | | |
| 2 | .01000 | 7.00000 | 19.97000 | .37020 |
| 3 | .01161 | 7.06483 | 19.96000 | .42970 |
| 4 | .01348 | 7.12969 | 19.96000 | .49880 |
| 5 | .01565 | 7.19451 | 19.95000 | .57880 |
| 6 | .01817 | 7.25935 | 19.95000 | .67170 |
| 7 | .02109 | 7.32408 | 19.94000 | .77930 |
| 8 | .02449 | 7.38899 | 19.92000 | .90400 |
| 9 | .02843 | 7.45378 | 19.91000 | 1.04800 |
| 10 | .03300 | 7.51851 | 19.88000 | 1.21500 |
| 11 | .03831 | 7.58331 | 19.85000 | 1.40800 |
| 12 | .04448 | 7.64816 | 19.81000 | 1.63000 |
| 13 | .05164 | 7.71299 | 19.75000 | 1.88500 |
| 14 | .05995 | 7.77779 | 19.67000 | 2.17800 |
| 15 | .06960 | 7.84261 | 19.57000 | 2.51200 |
| 16 | .08081 | 7.90747 | 19.43000 | 2.89000 |
| 17 | .09382 | 7.97230 | 19.25000 | 3.31500 |
| 18 | .10890 | 8.03703 | 19.02000 | 3.78800 |
| 19 | .12640 | 8.10175 | 18.71000 | 4.30600 |
| 20 | .14680 | 8.16673 | 18.32000 | 4.86400 |

| | | | | |
|----|----------|----------|----------|---------|
| 20 | .17040 | 8.23147 | 17.82000 | 5.44700 |
| 21 | .19790 | 8.29645 | 17.21000 | 6.03600 |
| 22 | .22970 | 8.36116 | 16.47000 | 6.60500 |
| 23 | .26670 | 8.42602 | 15.59000 | 7.11900 |
| 24 | .30960 | 8.49080 | 14.60000 | 7.54200 |
| 25 | .35940 | 8.55558 | 13.52000 | 7.84300 |
| 26 | .41730 | 8.62045 | 12.38000 | 8.00100 |
| 27 | .48450 | 8.68529 | 11.22000 | 8.00800 |
| 28 | .56250 | 8.75012 | 10.08000 | 7.86900 |
| 29 | .65300 | 8.81491 | 8.97900 | 7.58900 |
| 30 | .75810 | 8.87973 | 7.95100 | 7.16900 |
| 31 | .88010 | 8.94453 | 7.04700 | 6.62200 |
| 32 | 1.02200 | 9.00945 | 6.31900 | 6.00800 |
| 33 | 1.18600 | 9.07408 | 5.74400 | 5.42100 |
| 34 | 1.37700 | 9.13893 | 5.22800 | 4.86600 |
| 35 | 1.59900 | 9.20385 | 4.80700 | 4.24400 |
| 36 | 1.85600 | 9.26858 | 4.61400 | 3.68900 |
| 37 | 2.15500 | 9.33345 | 4.40600 | 3.33200 |
| 38 | 2.50200 | 9.39829 | 4.20400 | 2.93700 |
| 39 | 2.90500 | 9.46315 | 3.92700 | 2.62600 |
| 40 | 3.37200 | 9.52789 | 3.88900 | 2.14800 |
| 41 | 3.91500 | 9.59273 | 3.77000 | 1.89900 |
| 42 | 4.54500 | 9.65753 | 3.64200 | 1.56200 |
| 43 | 5.27700 | 9.72239 | 3.72100 | 1.27500 |
| 44 | 6.12600 | 9.78718 | 3.53400 | 1.02000 |
| 45 | 7.11200 | 9.85199 | 3.44100 | 1.12500 |
| 46 | 8.25700 | 9.91682 | 3.33100 | .42620 |
| 47 | 9.58600 | 9.98164 | 3.49700 | .37870 |
| 48 | 11.13000 | 10.04650 | 3.39100 | .64720 |
| 49 | 12.92000 | 10.11126 | 2.97100 | -.10830 |
| 50 | 15.00000 | 10.17609 | 4.82000 | -.23300 |

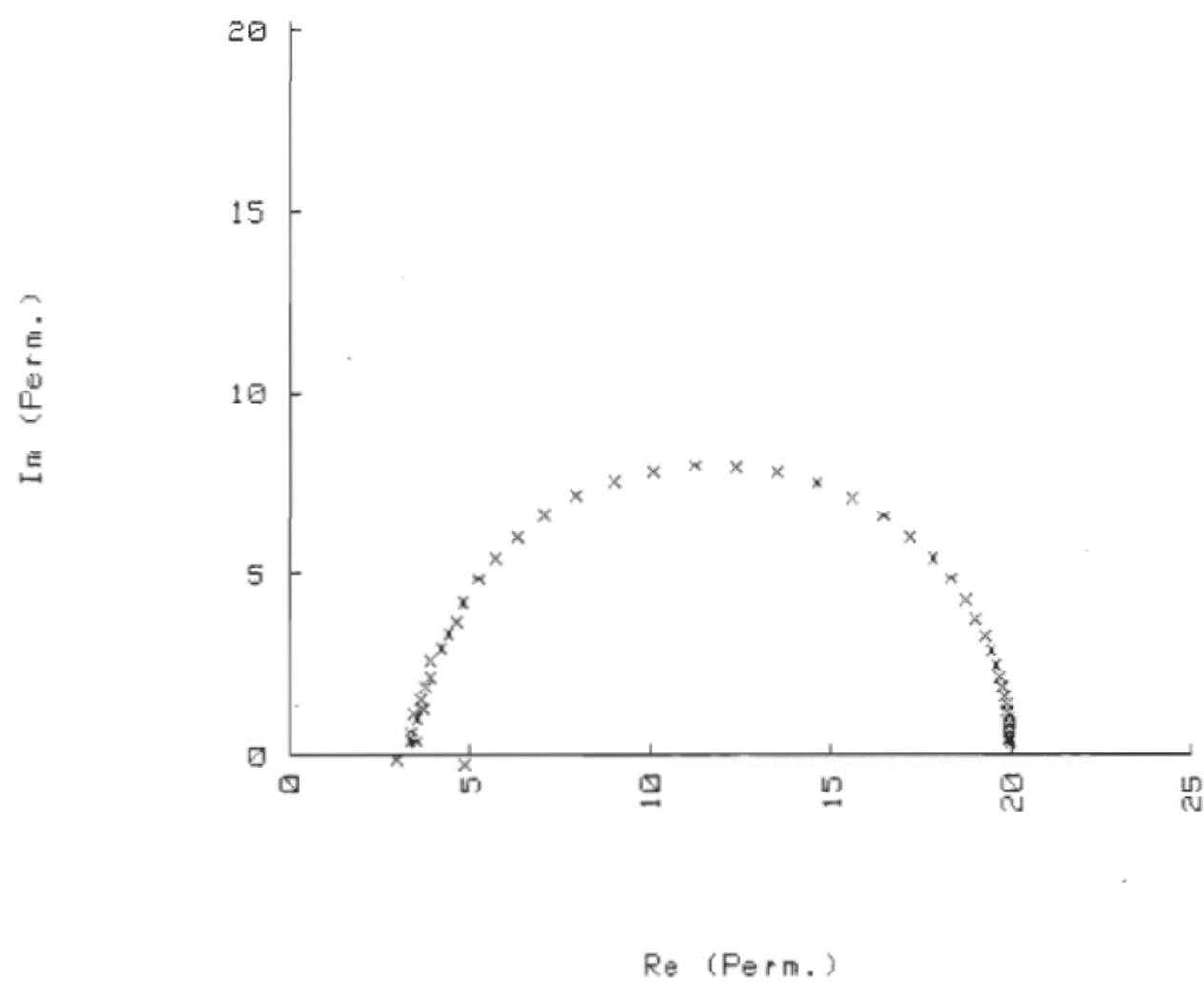
1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25 °C



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
1- Propanol 25 °C
```

Data file name: 1PROP6:T14
 Number of observations: 50
 Number of variables: 4

Variables names:

1. Freq (GHz)
2. Log (Freq)
3. Re (Perm.)
4. Im (Perm.)

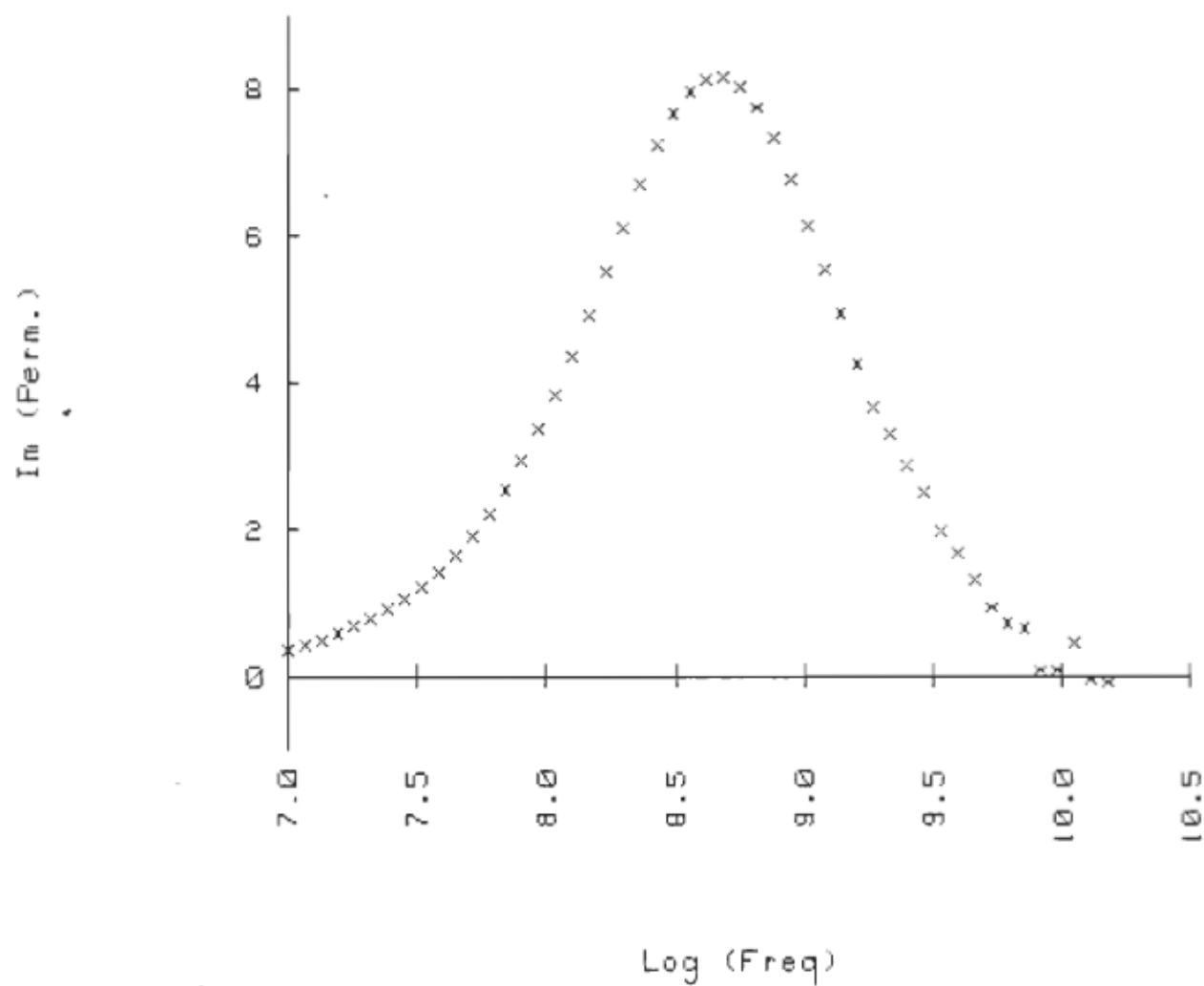
Subfiles: NONE

1- Propanol 25 °C

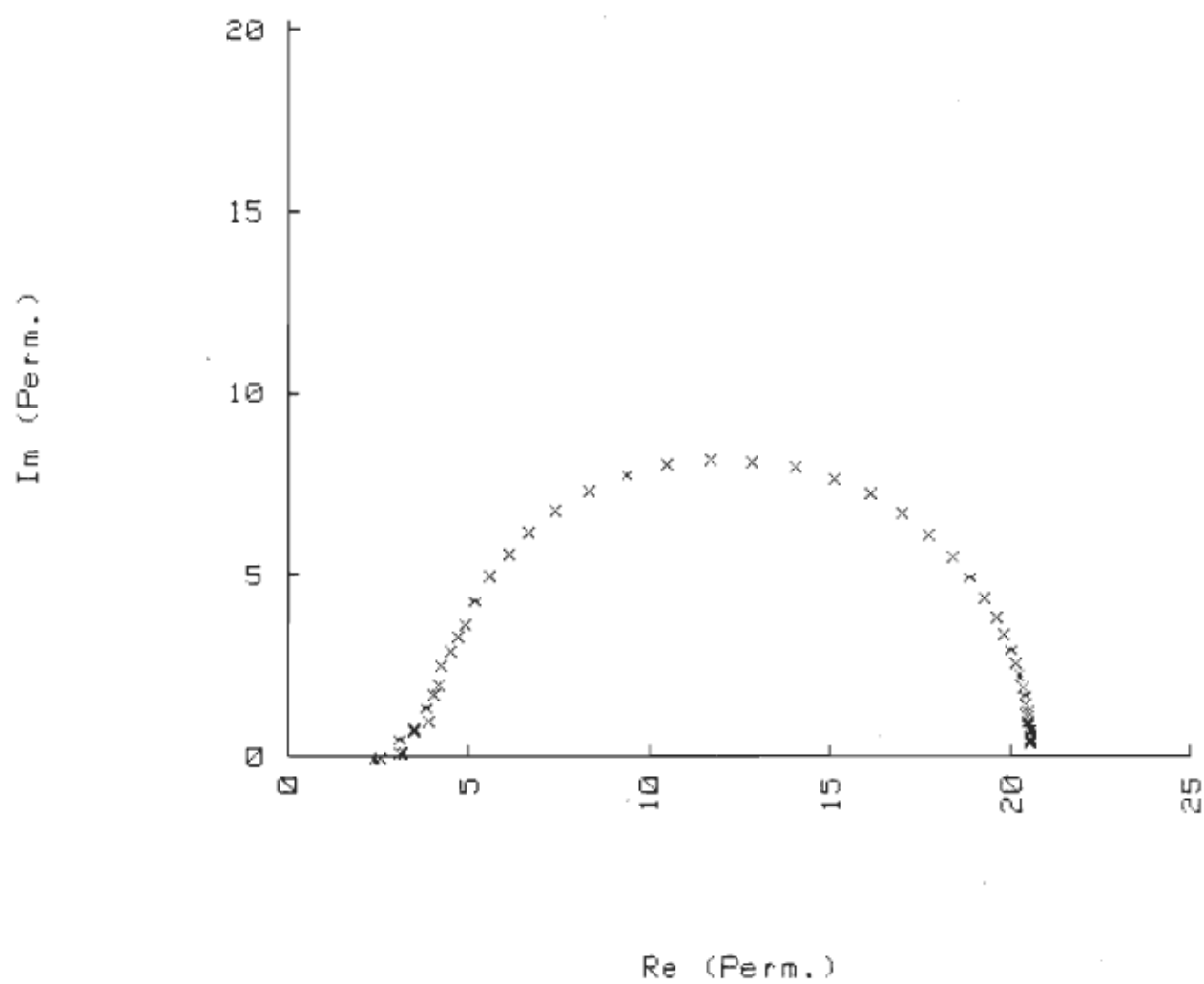
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 | Variable # 4 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | .01000 | 7.00000 | 20.54000 | .37460 |
| 2 | .01161 | 7.06483 | 20.53000 | .43480 |
| 3 | .01348 | 7.12969 | 20.53000 | .50470 |
| 4 | .01565 | 7.19451 | 20.52000 | .58570 |
| 5 | .01817 | 7.25935 | 20.52000 | .67970 |
| 6 | .02109 | 7.32408 | 20.51000 | .78860 |
| 7 | .02449 | 7.38899 | 20.49000 | .91480 |
| 8 | .02843 | 7.45378 | 20.48000 | 1.06100 |
| 9 | .03300 | 7.51851 | 20.45000 | 1.23000 |
| 10 | .03831 | 7.58331 | 20.42000 | 1.42500 |
| 11 | .04448 | 7.64816 | 20.38000 | 1.65000 |
| 12 | .05164 | 7.71299 | 20.32000 | 1.90800 |
| 13 | .05995 | 7.77779 | 20.24000 | 2.20400 |
| 14 | .06960 | 7.84261 | 20.14000 | 2.54200 |
| 15 | .08081 | 7.90747 | 20.00000 | 2.92500 |
| 16 | .09382 | 7.97230 | 19.82000 | 3.35600 |
| 17 | .10890 | 8.03703 | 19.58000 | 3.83500 |
| 18 | .12640 | 8.10175 | 19.27000 | 4.36100 |
| 19 | .14680 | 8.16673 | 18.87000 | 4.92600 |

| | | | | |
|----|----------|----------|----------|---------|
| 20 | .17040 | 8.23147 | 18.37000 | 5.51800 |
| 21 | .19790 | 8.29645 | 17.75000 | 6.11700 |
| 22 | .22970 | 8.36116 | 17.00000 | 6.69600 |
| 23 | .26670 | 8.42602 | 16.11000 | 7.22100 |
| 24 | .30960 | 8.49080 | 15.11000 | 7.65500 |
| 25 | .35940 | 8.55558 | 14.01000 | 7.96600 |
| 26 | .41730 | 8.62045 | 12.85000 | 8.13300 |
| 27 | .48450 | 8.68529 | 11.67000 | 8.14800 |
| 28 | .56250 | 8.75012 | 10.50000 | 8.01700 |
| 29 | .65300 | 8.81491 | 9.37500 | 7.74400 |
| 30 | .75810 | 8.87973 | 8.32300 | 7.32800 |
| 31 | .88010 | 8.94453 | 7.40200 | 6.77700 |
| 32 | 1.02200 | 9.00945 | 6.66800 | 6.15100 |
| 33 | 1.18600 | 9.07408 | 6.10000 | 5.54100 |
| 34 | 1.37700 | 9.13893 | 5.59100 | 4.94600 |
| 35 | 1.59900 | 9.20385 | 5.15800 | 4.26300 |
| 36 | 1.85600 | 9.26858 | 4.93800 | 3.65400 |
| 37 | 2.15500 | 9.33345 | 4.70200 | 3.29400 |
| 38 | 2.50200 | 9.39829 | 4.51200 | 2.88100 |
| 39 | 2.90500 | 9.46315 | 4.23900 | 2.50500 |
| 40 | 3.37200 | 9.52789 | 4.15700 | 1.97700 |
| 41 | 3.91500 | 9.59273 | 4.03500 | 1.68500 |
| 42 | 4.54500 | 9.65753 | 3.86100 | 1.32200 |
| 43 | 5.27700 | 9.72239 | 3.90600 | .94020 |
| 44 | 6.12600 | 9.78718 | 3.52400 | .73640 |
| 45 | 7.11200 | 9.85199 | 3.48200 | .65570 |
| 46 | 8.25700 | 9.91682 | 3.10500 | .07886 |
| 47 | 9.58600 | 9.98164 | 3.19700 | .07822 |
| 48 | 11.13000 | 10.04650 | 3.10200 | .45210 |
| 49 | 12.92000 | 10.11126 | 2.58600 | -.05111 |
| 50 | 15.00000 | 10.17609 | 2.39400 | -.08361 |

1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25 °C



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
1- Propanol 25 °C
```

Data file name: 1PROP7:T14
 Number of observations: 50
 Number of variables: 4

Variables names:

1. Freq (GHz)
2. Log (Freq)
3. Re (Perm.)
4. Im (Perm.)

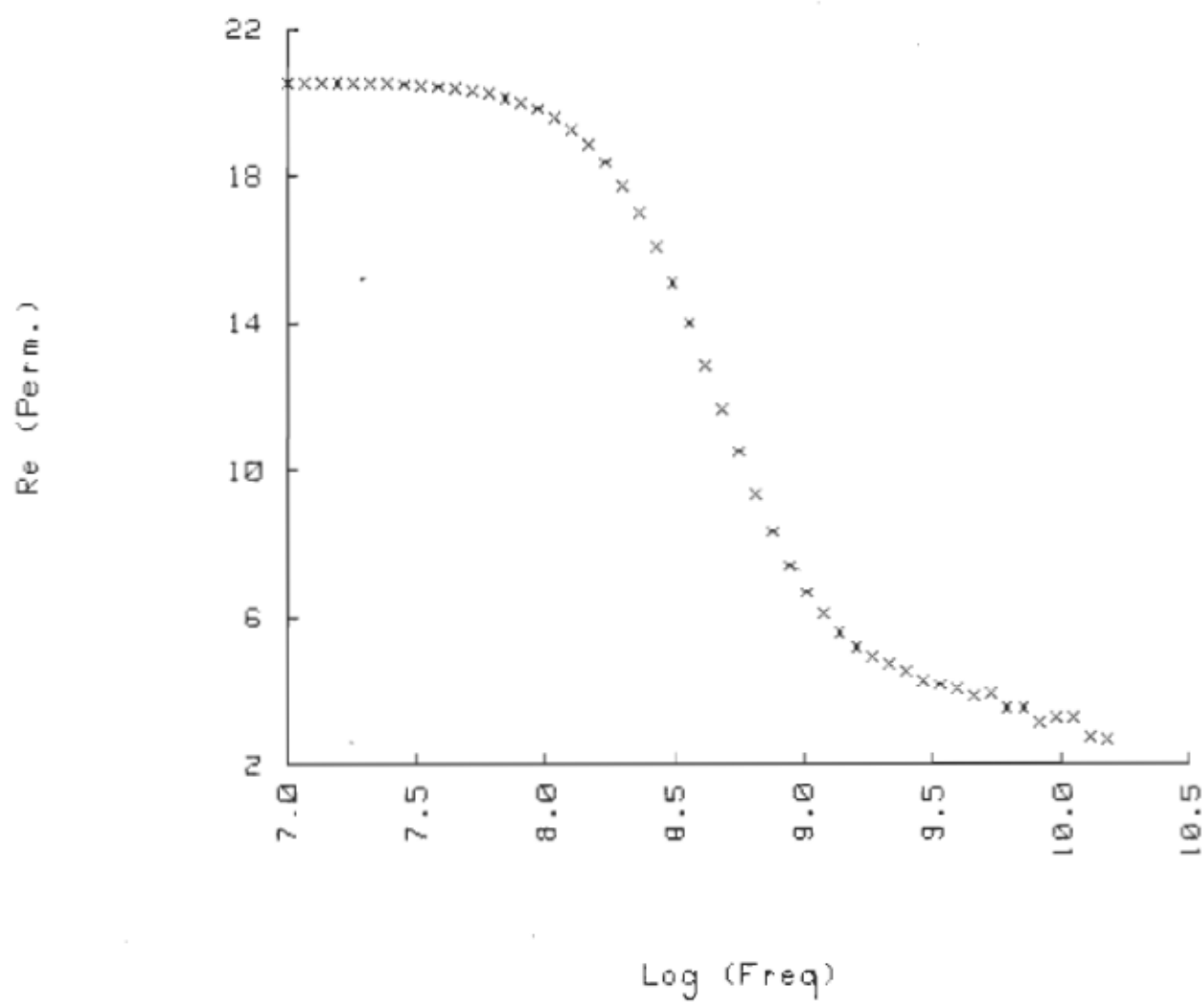
Subfiles: NONE

1- Propanol 25 °C

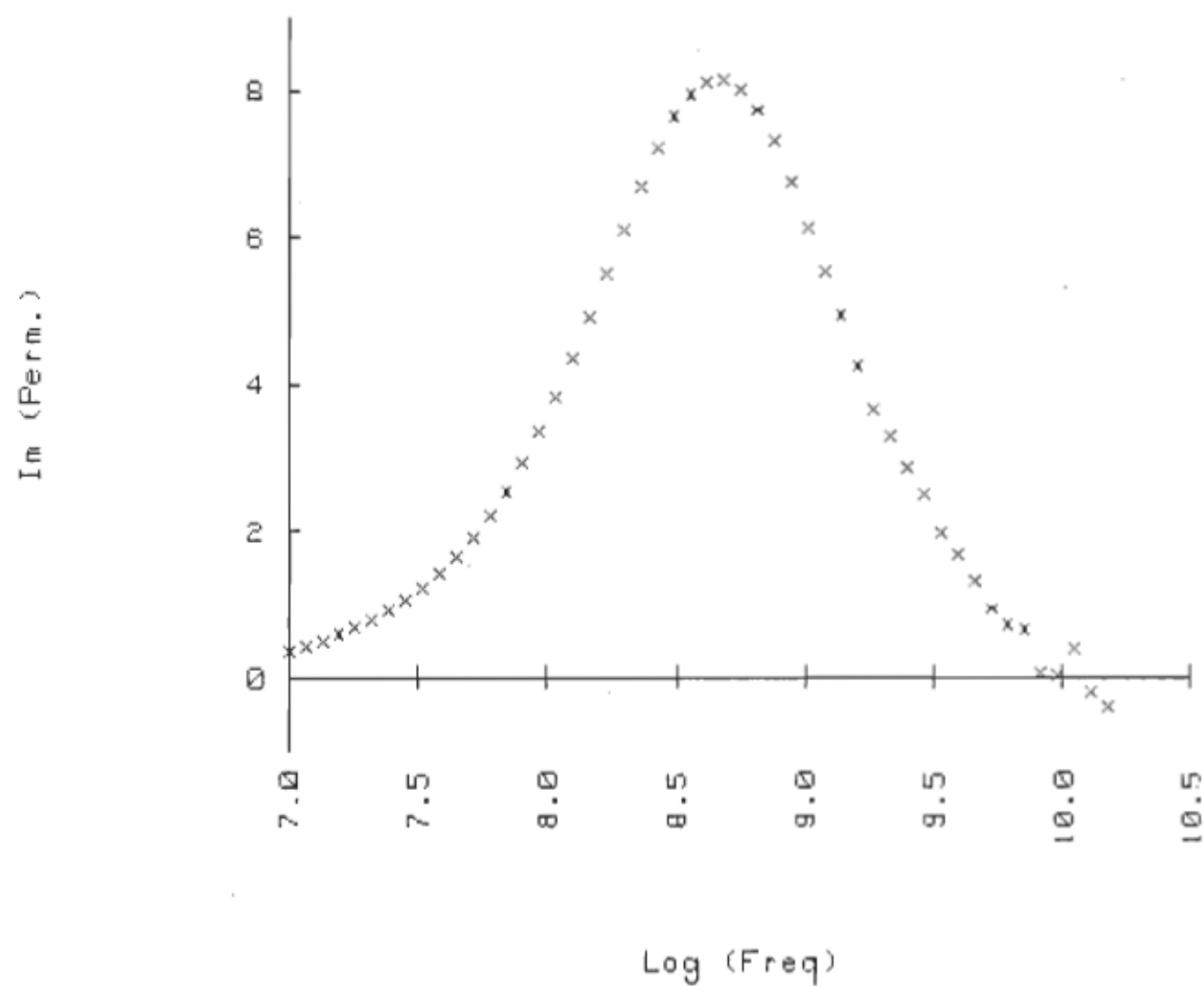
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 | Variable # 4 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | .01000 | 7.00000 | 20.54000 | .37460 |
| 2 | .01161 | 7.06483 | 20.53000 | .43480 |
| 3 | .01348 | 7.12969 | 20.53000 | .50470 |
| 4 | .01565 | 7.19451 | 20.52000 | .58570 |
| 5 | .01817 | 7.25935 | 20.52000 | .67970 |
| 6 | .02109 | 7.32408 | 20.51000 | .78860 |
| 7 | .02449 | 7.38899 | 20.49000 | .91480 |
| 8 | .02843 | 7.45378 | 20.48000 | 1.06100 |
| 9 | .03300 | 7.51851 | 20.45000 | 1.23000 |
| 10 | .03831 | 7.58331 | 20.42000 | 1.42500 |
| 11 | .04448 | 7.64816 | 20.38000 | 1.65000 |
| 12 | .05164 | 7.71299 | 20.32000 | 1.90800 |
| 13 | .05995 | 7.77779 | 20.24000 | 2.20400 |
| 14 | .06960 | 7.84261 | 20.14000 | 2.54200 |
| 15 | .08081 | 7.90747 | 20.00000 | 2.92500 |
| 16 | .09382 | 7.97230 | 19.82000 | 3.35600 |
| 17 | .10890 | 8.03703 | 19.58000 | 3.83500 |
| 18 | .12640 | 8.10175 | 19.27000 | 4.36100 |
| 19 | .14680 | 8.16673 | 18.87000 | 4.92600 |

| | | | | |
|----|----------|----------|----------|---------|
| 20 | .17040 | 8.23147 | 18.37000 | 5.51800 |
| 21 | .19790 | 8.29645 | 17.75000 | 6.11700 |
| 22 | .22970 | 8.36116 | 17.00000 | 6.69600 |
| 23 | .26670 | 8.42602 | 16.11000 | 7.22100 |
| 24 | .30960 | 8.49080 | 15.11000 | 7.65500 |
| 25 | .35940 | 8.55558 | 14.01000 | 7.96600 |
| 26 | .41730 | 8.62045 | 12.85000 | 8.13300 |
| 27 | .48450 | 8.68529 | 11.67000 | 8.14800 |
| 28 | .56250 | 8.75012 | 10.50000 | 8.01700 |
| 29 | .65300 | 8.81491 | 9.37500 | 7.74400 |
| 30 | .75810 | 8.87973 | 8.32300 | 7.32800 |
| 31 | .88010 | 8.94453 | 7.40200 | 6.77700 |
| 32 | 1.02200 | 9.00945 | 6.66800 | 6.15100 |
| 33 | 1.18600 | 9.07408 | 6.10000 | 5.54100 |
| 34 | 1.37700 | 9.13893 | 5.59100 | 4.94700 |
| 35 | 1.59900 | 9.20385 | 5.15800 | 4.26300 |
| 36 | 1.85600 | 9.26858 | 4.93800 | 3.65400 |
| 37 | 2.15500 | 9.33345 | 4.70200 | 3.29400 |
| 38 | 2.50200 | 9.39829 | 4.51300 | 2.88100 |
| 39 | 2.90500 | 9.46315 | 4.24000 | 2.50600 |
| 40 | 3.37200 | 9.52789 | 4.15900 | 1.97800 |
| 41 | 3.91500 | 9.59273 | 4.03800 | 1.68600 |
| 42 | 4.54500 | 9.65753 | 3.86700 | 1.32300 |
| 43 | 5.27700 | 9.72239 | 3.91600 | .93900 |
| 44 | 6.12600 | 9.78718 | 3.53900 | .73380 |
| 45 | 7.11200 | 9.85199 | 3.51000 | .64880 |
| 46 | 8.25700 | 9.91682 | 3.13400 | .05673 |
| 47 | 9.58600 | 9.98164 | 3.26100 | .02499 |
| 48 | 11.13000 | 10.04650 | 3.27200 | .39730 |
| 49 | 12.92000 | 10.11126 | 2.73500 | -.19290 |
| 50 | 15.00000 | 10.17609 | 2.67300 | -.40410 |

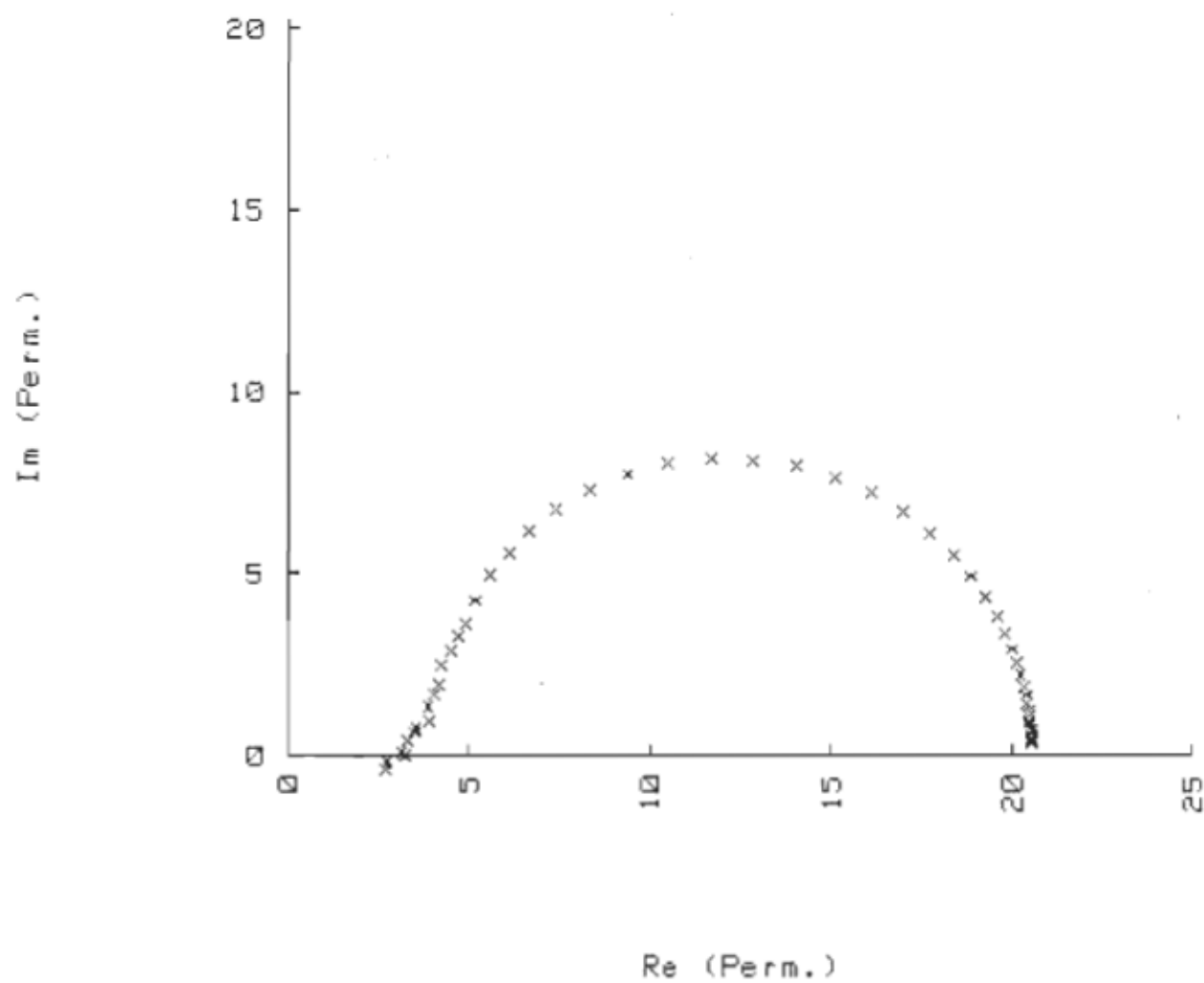
1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25 °C



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
1- Propanol 25 °C
```

Data file name: 1PROP8:T14
 Number of observations: 51
 Number of variables: 3

Variables names:

1. t (psec)
2. PHI(t) 2ie
3. PHI(t) 3ie

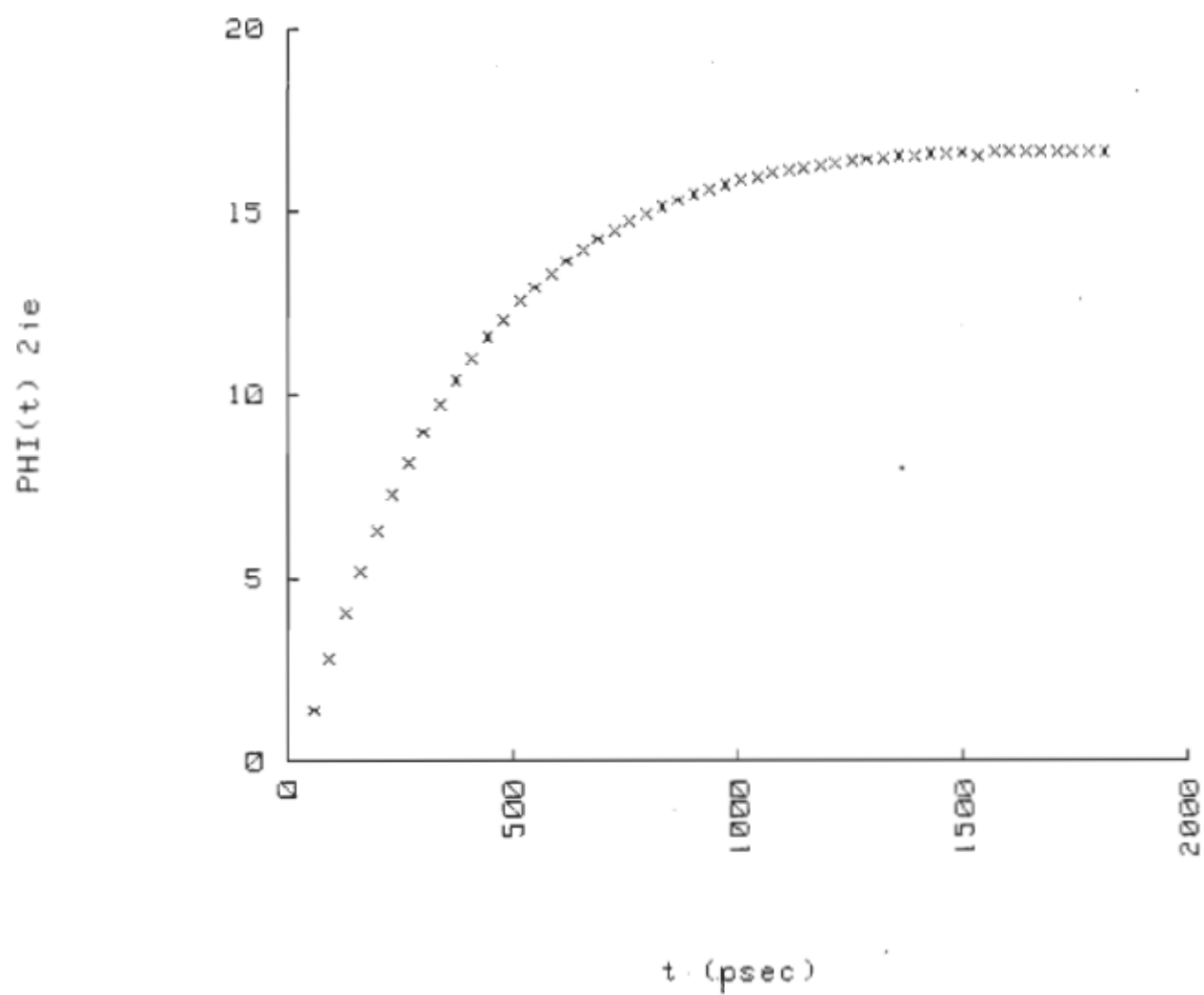
Subfiles: NONE

1- Propanol 25 °C

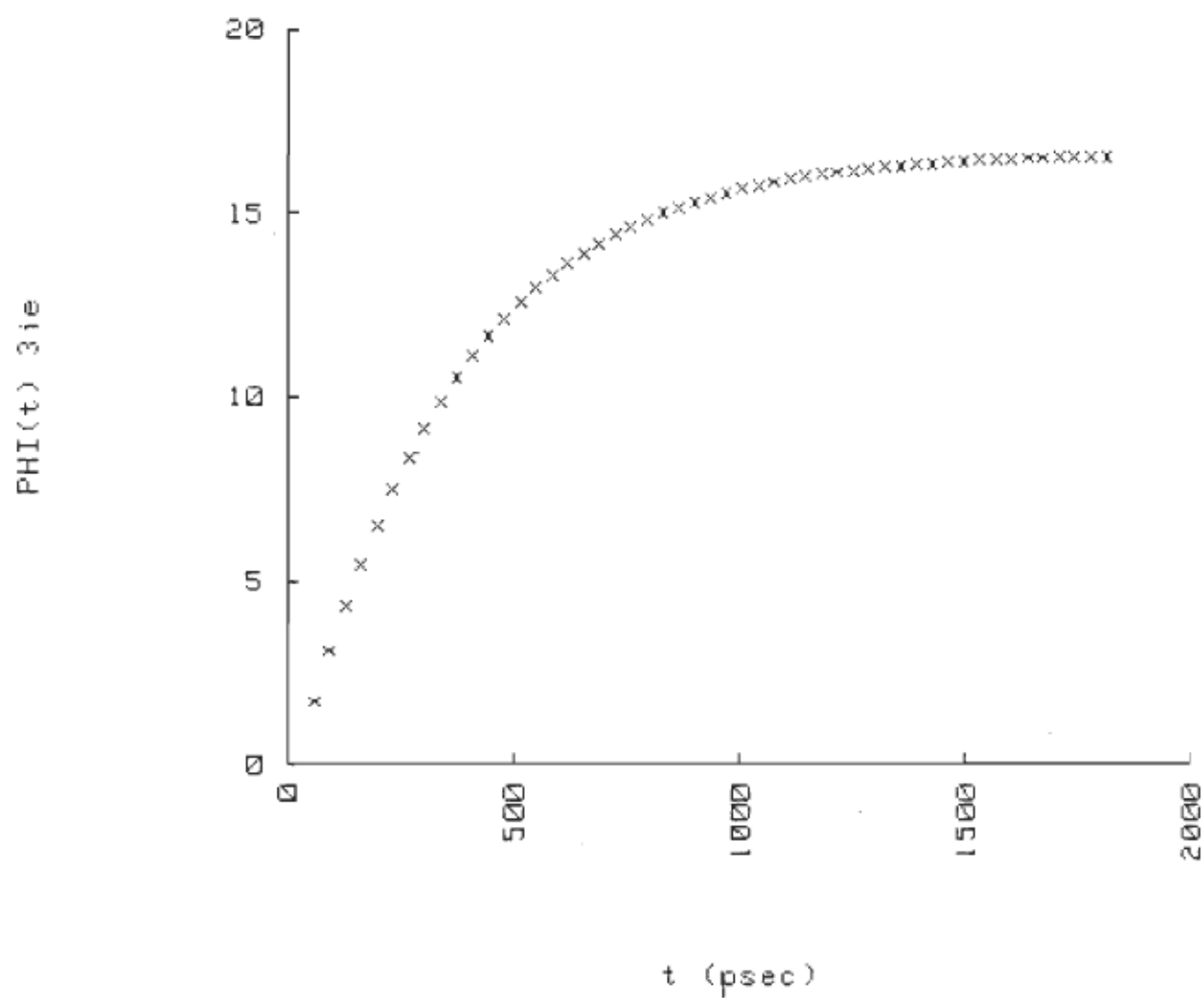
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 |
|------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 58.00000 | 1.36700 | 1.69700 |
| 2 | 93.00000 | 2.80900 | 3.08200 |
| 3 | 128.00000 | 4.03700 | 4.30100 |
| 4 | 163.00000 | 5.19300 | 5.44900 |
| 5 | 198.00000 | 6.27100 | 6.51500 |
| 6 | 233.00000 | 7.25700 | 7.48500 |
| 7 | 268.00000 | 8.15200 | 8.36000 |
| 8 | 303.00000 | 8.96700 | 9.15200 |
| 9 | 338.00000 | 9.70700 | 9.86800 |
| 10 | 374.00000 | 10.38100 | 10.51700 |
| 11 | 409.00000 | 10.99400 | 11.10500 |
| 12 | 444.00000 | 11.55100 | 11.63700 |
| 13 | 479.00000 | 12.05700 | 12.11800 |
| 14 | 514.00000 | 12.57100 | 12.55300 |
| 15 | 549.00000 | 12.93400 | 12.94700 |
| 16 | 584.00000 | 13.31300 | 13.30300 |
| 17 | 619.00000 | 13.65700 | 13.62500 |
| 18 | 654.00000 | 13.96800 | 13.91600 |
| 19 | 689.00000 | 14.25100 | 14.17900 |
| 20 | | | |

| | | | |
|----|------------|----------|----------|
| 21 | 724.00000 | 14.50700 | 14.41700 |
| 22 | 759.00000 | 14.73900 | 14.63200 |
| 23 | 795.00000 | 14.94900 | 14.82600 |
| 24 | 830.00000 | 15.13900 | 15.00200 |
| 25 | 865.00000 | 15.31100 | 15.16000 |
| 26 | 900.00000 | 15.46600 | 15.30300 |
| 27 | 935.00000 | 15.60600 | 15.43300 |
| 28 | 970.00000 | 15.73300 | 15.55000 |
| 29 | 1005.00000 | 15.84700 | 15.65500 |
| 30 | 1040.00000 | 15.95000 | 15.75000 |
| 31 | 1075.00000 | 16.04300 | 15.83600 |
| 32 | 1110.00000 | 16.12600 | 15.91400 |
| 33 | 1145.00000 | 16.20200 | 15.98400 |
| 34 | 1181.00000 | 16.27000 | 16.04700 |
| 35 | 1216.00000 | 16.33000 | 16.10400 |
| 36 | 1251.00000 | 16.38400 | 16.15500 |
| 37 | 1286.00000 | 16.43300 | 16.20200 |
| 38 | 1321.00000 | 16.47700 | 16.24400 |
| 39 | 1356.00000 | 16.51600 | 16.28200 |
| 40 | 1391.00000 | 16.55100 | 16.31600 |
| 41 | 1426.00000 | 16.58200 | 16.34600 |
| 42 | 1461.00000 | 16.60900 | 16.38100 |
| 43 | 1496.00000 | 16.63100 | 16.41300 |
| 44 | 1531.00000 | 16.55100 | 16.44100 |
| 45 | 1567.00000 | 16.63900 | 16.46600 |
| 46 | 1602.00000 | 16.64900 | 16.48400 |
| 47 | 1637.00000 | 16.65800 | 16.49600 |
| 48 | 1672.00000 | 16.66400 | 16.50200 |
| 49 | 1707.00000 | 16.66900 | 16.50900 |
| 50 | 1742.00000 | 16.67300 | 16.51200 |
| 51 | 1777.00000 | 16.67800 | 16.51600 |
| | 1812.00000 | 16.68200 | 16.51900 |

1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25 C



```
*****
*                                     *
*          DATA MANIPULATION          *
*                                     *
*****
1- Propanol T 25
```

Data file name: 1PROP9:T14
 Number of observations: 50
 Number of variables: 4

Variables names:
 1. Freq (GHz)
 2. Log (Freq)
 3. Re (Perm.)
 4. Im (Perm.)

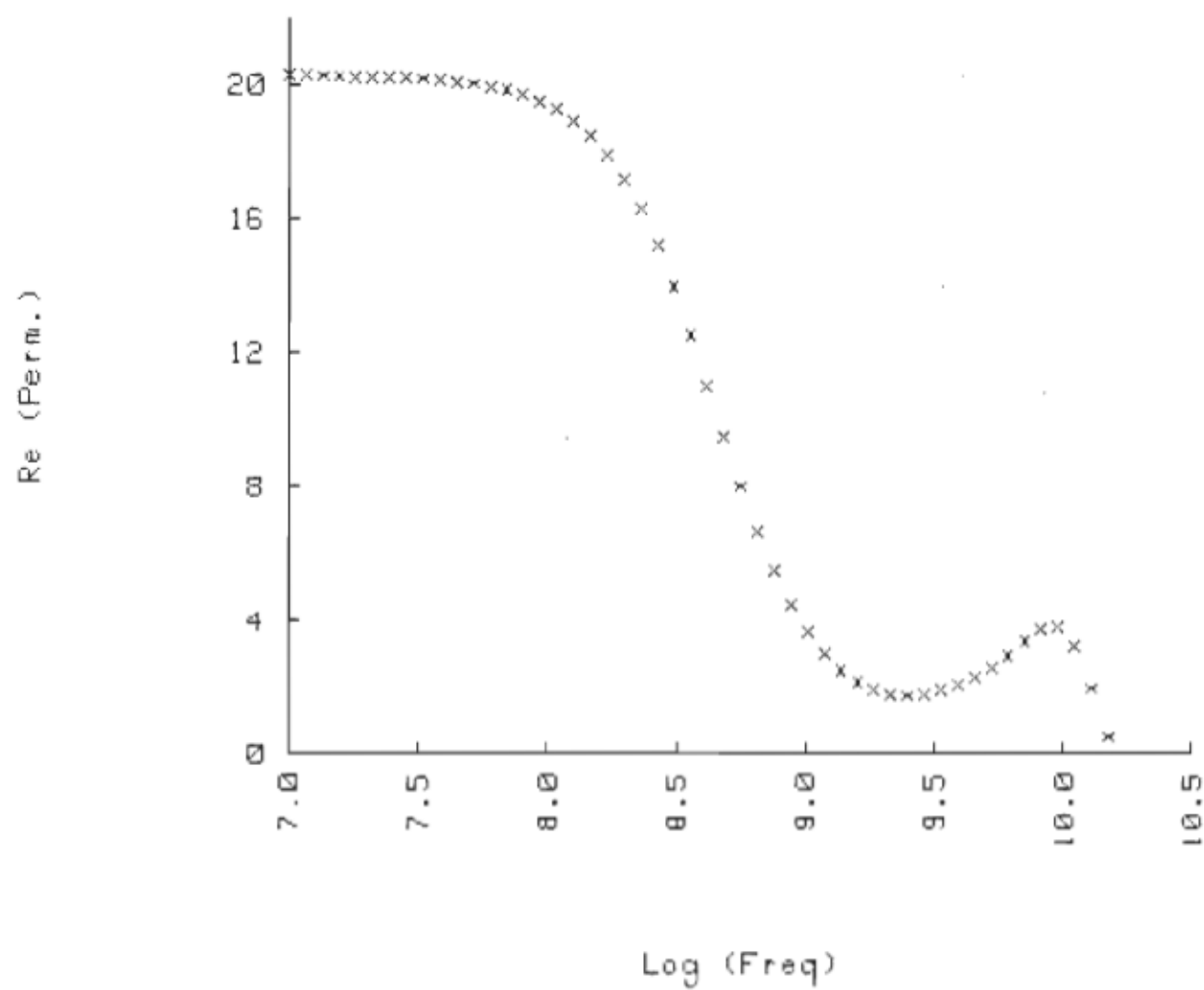
Subfiles: NONE

1- Propanol T 25

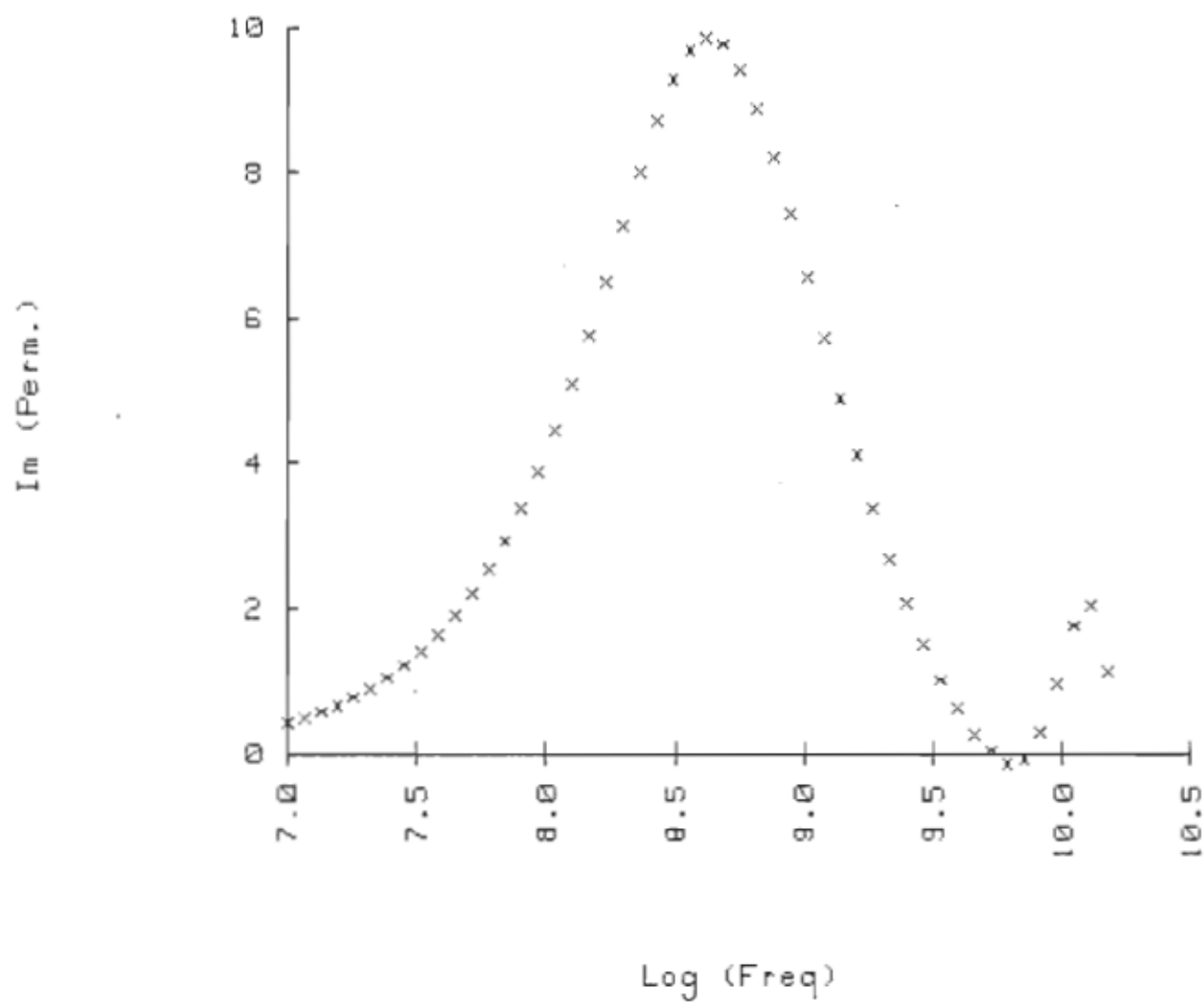
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 | Variable # 4 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | .01000 | 7.00000 | 20.27000 | .42860 |
| 2 | .01161 | 7.06483 | 20.27000 | .49750 |
| 3 | .01348 | 7.12969 | 20.26000 | .57750 |
| 4 | .01565 | 7.19451 | 20.26000 | .67030 |
| 5 | .01817 | 7.25935 | 20.25000 | .77790 |
| 6 | .02109 | 7.32408 | 20.24000 | .90270 |
| 7 | .02449 | 7.38899 | 20.22000 | 1.04700 |
| 8 | .02843 | 7.45378 | 20.20000 | 1.21500 |
| 9 | .03300 | 7.51851 | 20.18000 | 1.40900 |
| 10 | .03831 | 7.58331 | 20.15000 | 1.63300 |
| 11 | .04448 | 7.64816 | 20.10000 | 1.89200 |
| 12 | .05164 | 7.71299 | 20.04000 | 2.19000 |
| 13 | .05995 | 7.77779 | 19.96000 | 2.53300 |
| 14 | .06960 | 7.84261 | 19.85000 | 2.92600 |
| 15 | .08081 | 7.90747 | 19.70000 | 3.37300 |
| 16 | .09382 | 7.97230 | 19.51000 | 3.88000 |
| 17 | .10890 | 8.03703 | 19.25000 | 4.44900 |
| 18 | .12640 | 8.10175 | 18.91000 | 5.08000 |
| 19 | .14680 | 8.16673 | 18.47000 | 5.76900 |

| | | | | |
|----|----------|----------|----------|---------|
| 20 | .17040 | 8.23147 | 17.90000 | 6.50400 |
| 21 | .19790 | 8.29645 | 17.18000 | 7.26400 |
| 22 | .22970 | 8.36116 | 16.29000 | 8.01500 |
| 23 | .26670 | 8.42602 | 15.21000 | 8.71000 |
| 24 | .30960 | 8.49080 | 13.94000 | 9.29000 |
| 25 | .35940 | 8.55558 | 12.51000 | 9.69100 |
| 26 | .41730 | 8.62045 | 10.99000 | 9.85800 |
| 27 | .48450 | 8.68529 | 9.44400 | 9.76400 |
| 28 | .56250 | 8.75012 | 7.97000 | 9.42200 |
| 29 | .65300 | 8.81491 | 6.63100 | 8.88400 |
| 30 | .75810 | 8.87973 | 5.44900 | 8.20700 |
| 31 | .88010 | 8.94453 | 4.43400 | 7.42200 |
| 32 | 1.02200 | 9.00945 | 3.62100 | 6.56900 |
| 33 | 1.18600 | 9.07408 | 2.98500 | 5.73500 |
| 34 | 1.37700 | 9.13893 | 2.48800 | 4.89500 |
| 35 | 1.59900 | 9.20385 | 2.14500 | 4.11800 |
| 36 | 1.85600 | 9.26858 | 1.91400 | 3.36500 |
| 37 | 2.15500 | 9.33345 | 1.77200 | 2.68300 |
| 38 | 2.50200 | 9.39829 | 1.72700 | 2.06600 |
| 39 | 2.90500 | 9.46315 | 1.76300 | 1.50800 |
| 40 | 3.37200 | 9.52789 | 1.87700 | 1.01500 |
| 41 | 3.91500 | 9.59273 | 2.04800 | .61380 |
| 42 | 4.54500 | 9.65753 | 2.27400 | .26000 |
| 43 | 5.27700 | 9.72239 | 2.55800 | .04161 |
| 44 | 6.12600 | 9.78718 | 2.92900 | -.13250 |
| 45 | 7.11200 | 9.85199 | 3.33900 | -.07311 |
| 46 | 8.25700 | 9.91682 | 3.71800 | .29080 |
| 47 | 9.58600 | 9.98164 | 3.79900 | .97680 |
| 48 | 11.13000 | 10.04650 | 3.23500 | 1.75100 |
| 49 | 12.92000 | 10.11126 | 1.93900 | 2.02500 |
| 50 | 15.00000 | 10.17609 | .48680 | 1.12800 |

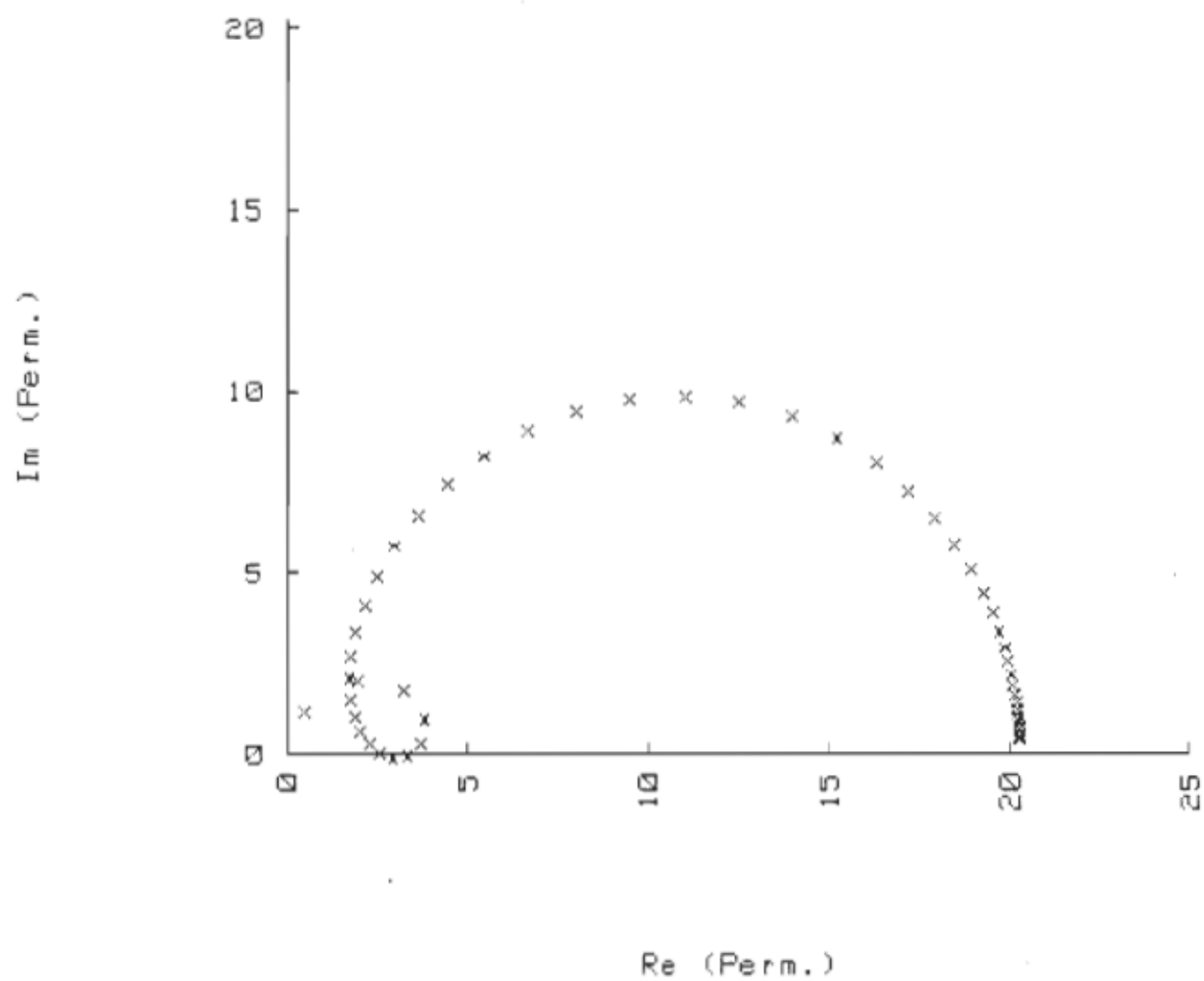
1- Propanol T 25 °C



1- Propanol T 25



1- Propanol T 25



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
1- Propanol 25 °C
```

Data file name: 1PRO10:T14
 Number of observations: 50
 Number of variables: 4

Variables names:

1. Freq (GHz)
2. Log (Freq)
3. Re (Perm.)
4. Im (Perm.)

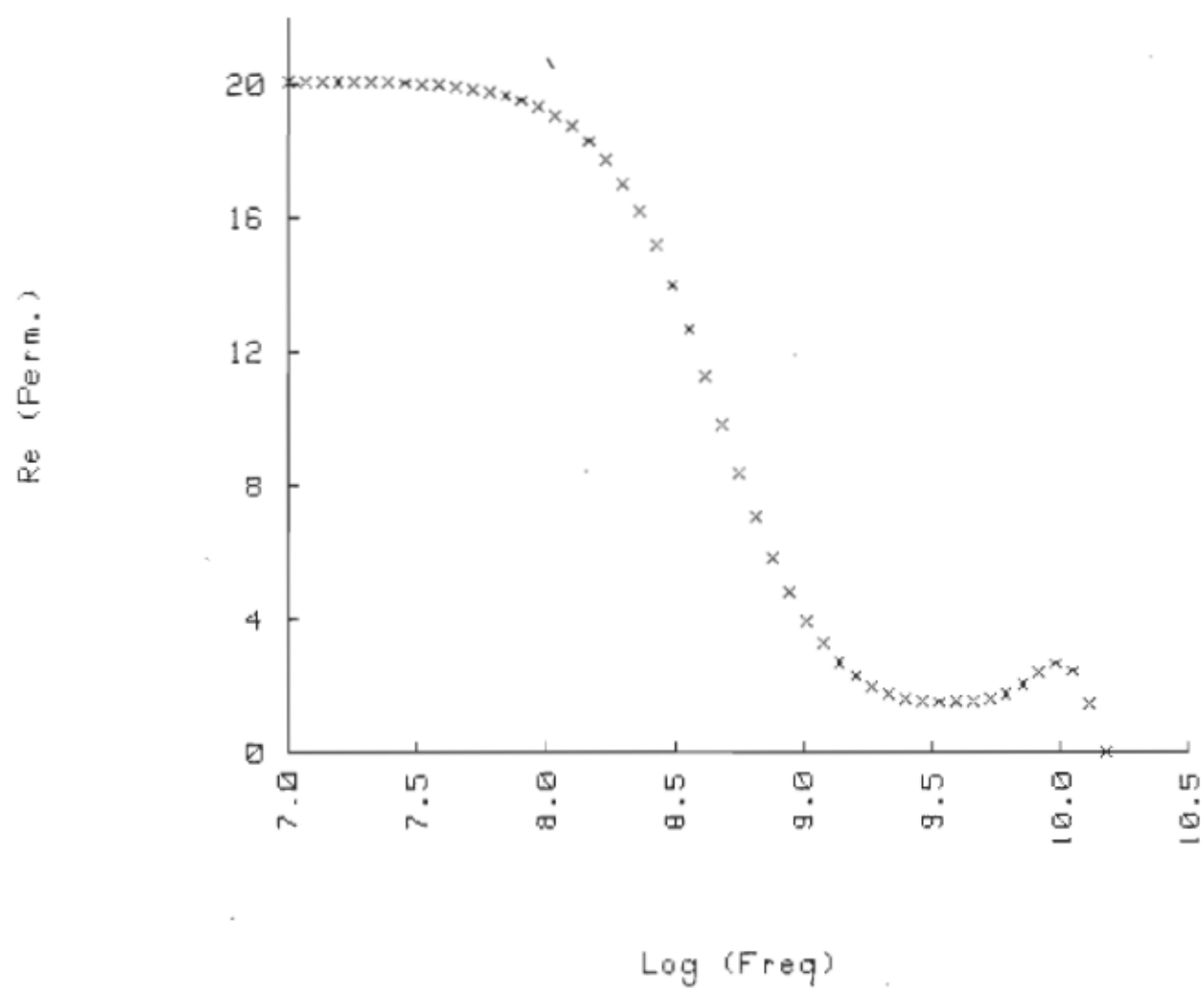
Subfiles: NONE

1- Propanol 25 °C

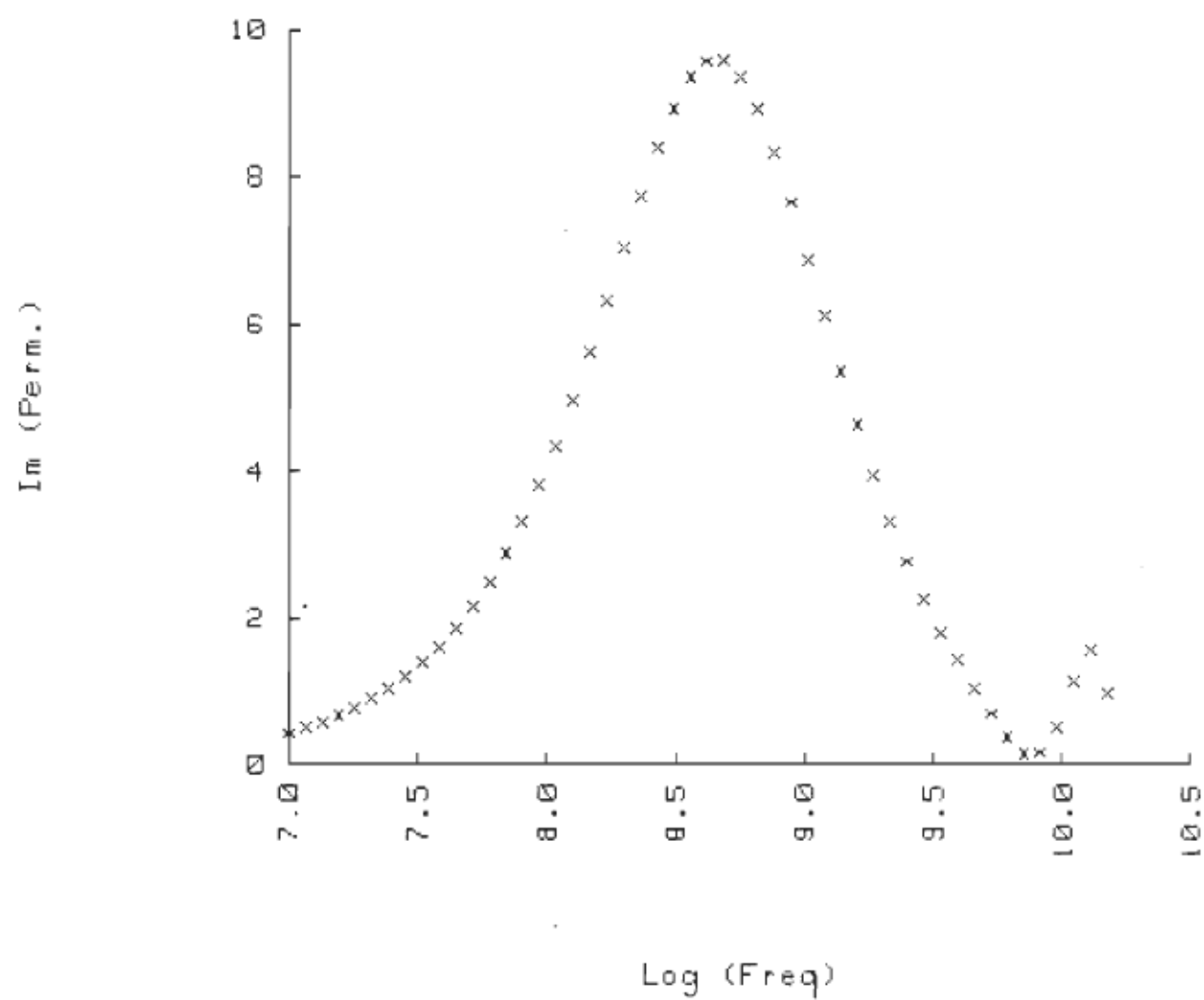
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 | Variable # 4 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | .01000 | 7.00000 | 20.10000 | .42130 |
| 2 | .01161 | 7.06483 | 20.10000 | .48910 |
| 3 | .01348 | 7.12969 | 20.10000 | .56770 |
| 4 | .01565 | 7.19451 | 20.09000 | .65890 |
| 5 | .01817 | 7.25935 | 20.08000 | .76460 |
| 6 | .02109 | 7.32408 | 20.07000 | .88720 |
| 7 | .02449 | 7.38899 | 20.06000 | 1.02900 |
| 8 | .02843 | 7.45378 | 20.04000 | 1.19400 |
| 9 | .03300 | 7.51851 | 20.01000 | 1.38400 |
| 10 | .03831 | 7.58331 | 19.98000 | 1.60400 |
| 11 | .04448 | 7.64816 | 19.93000 | 1.85800 |
| 12 | .05164 | 7.71299 | 19.87000 | 2.15000 |
| 13 | .05995 | 7.77779 | 19.79000 | 2.48500 |
| 14 | .06960 | 7.84261 | 19.68000 | 2.86900 |
| 15 | .08081 | 7.90747 | 19.53000 | 3.30500 |
| 16 | .09382 | 7.97230 | 19.33000 | 3.79700 |
| 17 | .10890 | 8.03703 | 19.08000 | 4.34800 |
| 18 | .12640 | 8.10175 | 18.74000 | 4.95600 |
| 19 | .14680 | 8.16673 | 18.30000 | 5.61500 |

| | | | | |
|----|----------|----------|----------|---------|
| 20 | .17040 | 8.23147 | 17.75000 | 6.31400 |
| 21 | .19790 | 8.29645 | 17.05000 | 7.03100 |
| 22 | .22970 | 8.36116 | 16.20000 | 7.73500 |
| 23 | .26670 | 8.42602 | 15.18000 | 8.38600 |
| 24 | .30960 | 8.49080 | 14.01000 | 8.93800 |
| 25 | .35940 | 8.55558 | 12.70000 | 9.34600 |
| 26 | .41730 | 8.62045 | 11.28000 | 9.57000 |
| 27 | .48450 | 8.68529 | 9.82500 | 9.58100 |
| 28 | .56250 | 8.75012 | 8.38300 | 9.35900 |
| 29 | .65300 | 8.81491 | 7.04000 | 8.92000 |
| 30 | .75810 | 8.87973 | 5.85600 | 8.33200 |
| 31 | .88010 | 8.94453 | 4.81800 | 7.65300 |
| 32 | 1.02200 | 9.00945 | 3.94500 | 6.88200 |
| 33 | 1.18600 | 9.07408 | 3.27000 | 6.11300 |
| 34 | 1.37700 | 9.13893 | 2.70400 | 5.35000 |
| 35 | 1.59900 | 9.20385 | 2.30800 | 4.63200 |
| 36 | 1.85600 | 9.26858 | 1.99400 | 3.93700 |
| 37 | 2.15500 | 9.33345 | 1.76600 | 3.32300 |
| 38 | 2.50200 | 9.39829 | 1.62200 | 2.76700 |
| 39 | 2.90500 | 9.46315 | 1.53800 | 2.25900 |
| 40 | 3.37200 | 9.52789 | 1.50800 | 1.80100 |
| 41 | 3.91500 | 9.59273 | 1.51100 | 1.42000 |
| 42 | 4.54500 | 9.65753 | 1.53100 | 1.03300 |
| 43 | 5.27700 | 9.72239 | 1.59200 | .68500 |
| 44 | 6.12600 | 9.78718 | 1.75800 | .36500 |
| 45 | 7.11200 | 9.85199 | 2.01900 | .14570 |
| 46 | 8.25700 | 9.91682 | 2.39100 | .15640 |
| 47 | 9.58600 | 9.98164 | 2.66400 | .50720 |
| 48 | 11.13000 | 10.04650 | 2.44900 | 1.13500 |
| 49 | 12.92000 | 10.11126 | 1.45600 | 1.56400 |
| 50 | 15.00000 | 10.17609 | -.01588 | .96360 |

1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25 °C



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
1- Propanol 25 °C
```

Data file name: 2PR011:T14
 Number of observations: 50
 Number of variables: 4

Variables names:

1. Freq (GHz)
2. Log (Freq)
3. Re (Perm.)
4. Im (Perm.)

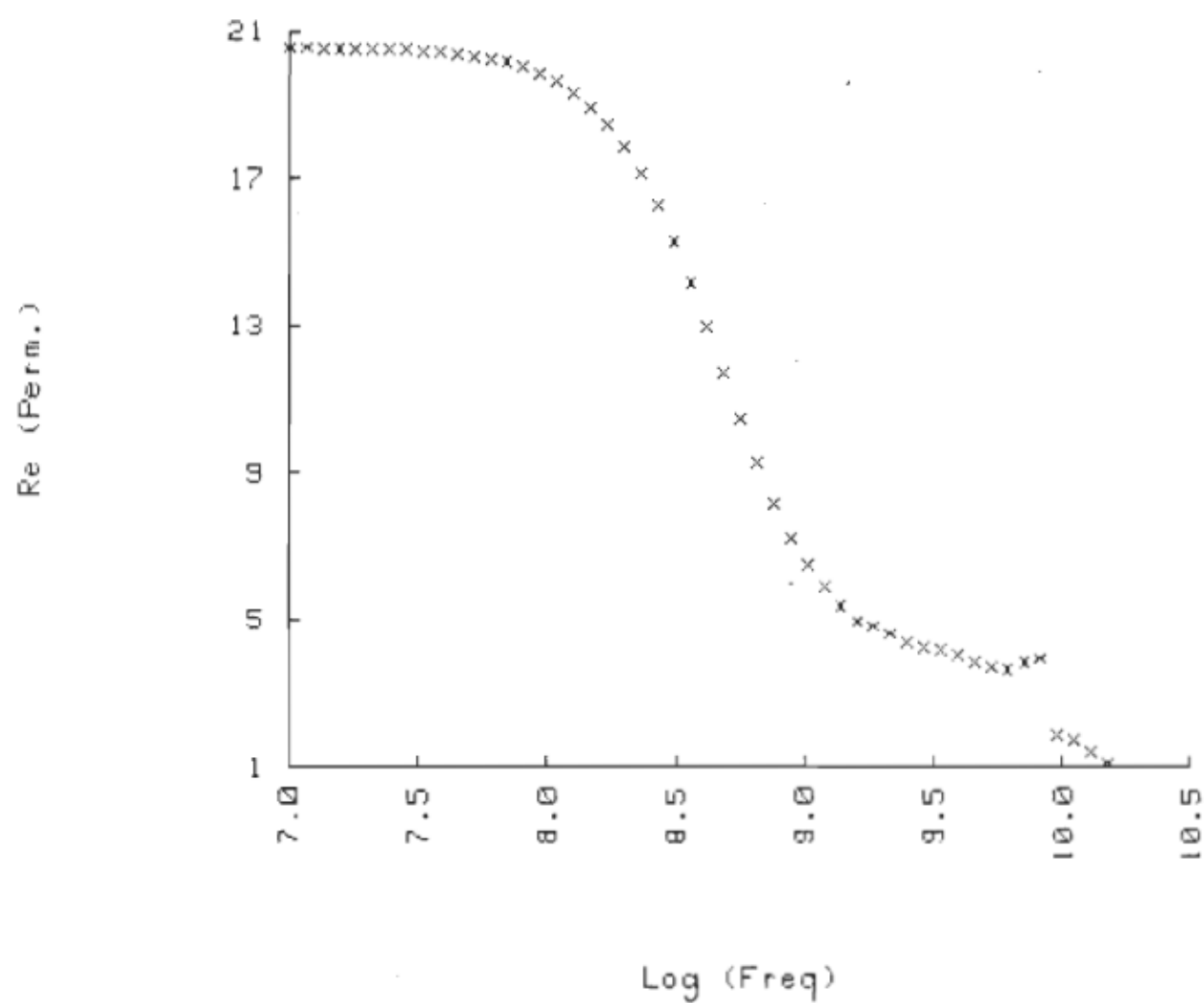
Subfiles: NONE

1- Propanol 25 °C

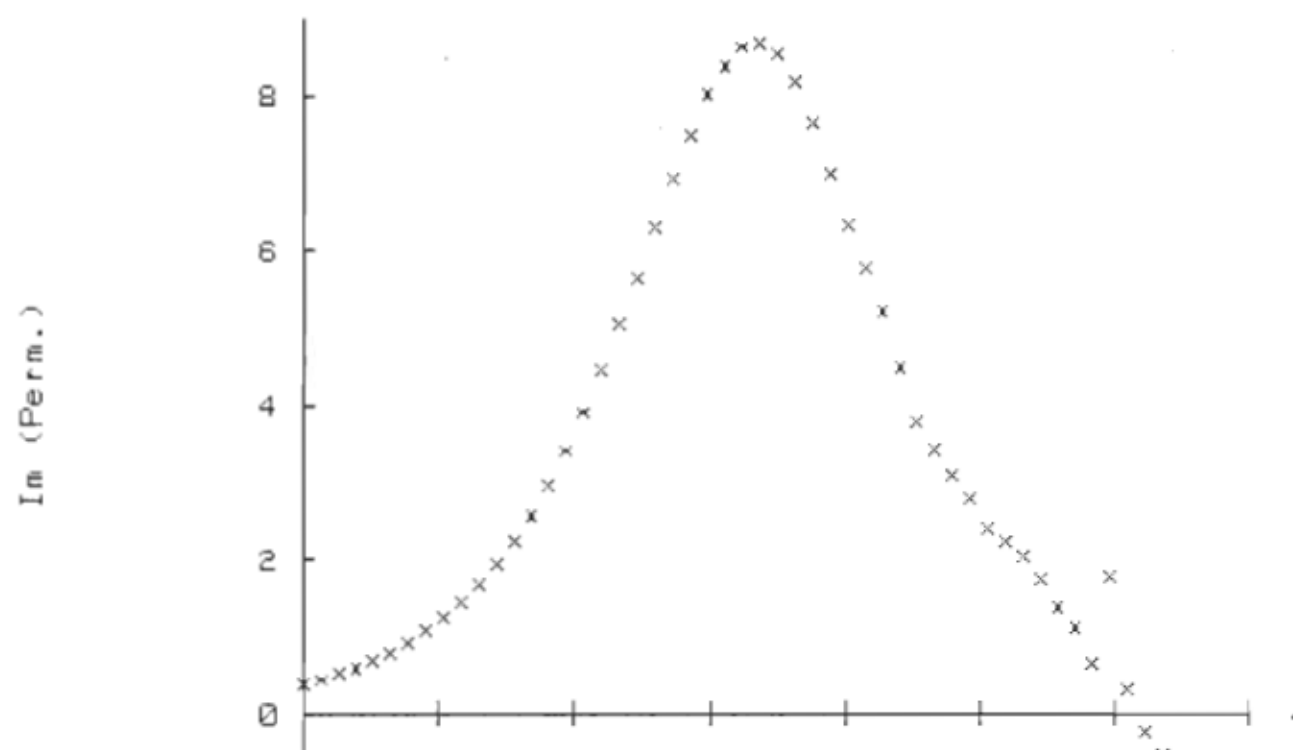
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 | Variable # 4 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | .01000 | 7.00000 | 20.54000 | .38050 |
| 2 | .01161 | 7.06483 | 20.54000 | .44170 |
| 3 | .01348 | 7.12969 | 20.53000 | .51270 |
| 4 | .01565 | 7.19451 | 20.53000 | .59500 |
| 5 | .01817 | 7.25935 | 20.52000 | .69050 |
| 6 | .02109 | 7.32408 | 20.51000 | .80120 |
| 7 | .02449 | 7.38899 | 20.50000 | .92940 |
| 8 | .02843 | 7.45378 | 20.48000 | 1.07800 |
| 9 | .03300 | 7.51851 | 20.46000 | 1.25000 |
| 10 | .03831 | 7.58331 | 20.43000 | 1.44800 |
| 11 | .04448 | 7.64816 | 20.39000 | 1.67700 |
| 12 | .05164 | 7.71299 | 20.33000 | 1.94000 |
| 13 | .05995 | 7.77779 | 20.25000 | 2.24200 |
| 14 | .06960 | 7.84261 | 20.16000 | 2.58600 |
| 15 | .08081 | 7.90747 | 20.02000 | 2.97800 |
| 16 | .09382 | 7.97230 | 19.85000 | 3.41900 |
| 17 | .10890 | 8.03703 | 19.62000 | 3.91200 |
| 18 | .12640 | 8.10175 | 19.32000 | 4.45400 |
| 19 | .14680 | 8.16673 | 18.94000 | 5.04100 |

| | | | | |
|----|----------|----------|----------|---------|
| 20 | .17040 | 8.23147 | 18.46000 | 5.66100 |
| 21 | .19790 | 8.29645 | 17.86000 | 6.29800 |
| 22 | .22970 | 8.36116 | 17.13000 | 6.92400 |
| 23 | .26670 | 8.42602 | 16.26000 | 7.50900 |
| 24 | .30960 | 8.49080 | 15.26000 | 8.01400 |
| 25 | .35940 | 8.55558 | 14.15000 | 8.40100 |
| 26 | .41730 | 8.62045 | 12.95000 | 8.63600 |
| 27 | .48450 | 8.68529 | 11.70000 | 8.69100 |
| 28 | .56250 | 8.75012 | 10.45000 | 8.54700 |
| 29 | .65300 | 8.81491 | 9.24700 | 8.19500 |
| 30 | .75810 | 8.87973 | 8.15400 | 7.65700 |
| 31 | .88010 | 8.94453 | 7.23800 | 7.00100 |
| 32 | 1.02200 | 9.00945 | 6.51700 | 6.34300 |
| 33 | 1.18600 | 9.07408 | 5.92400 | 5.77400 |
| 34 | 1.37700 | 9.13893 | 5.36700 | 5.21500 |
| 35 | 1.59900 | 9.20385 | 4.94900 | 4.49300 |
| 36 | 1.85600 | 9.26858 | 4.81500 | 3.80300 |
| 37 | 2.15500 | 9.33345 | 4.61900 | 3.44600 |
| 38 | 2.50200 | 9.39829 | 4.37900 | 3.09100 |
| 39 | 2.90500 | 9.46315 | 4.27100 | 2.80800 |
| 40 | 3.37200 | 9.52789 | 4.18600 | 2.40100 |
| 41 | 3.91500 | 9.59273 | 4.06000 | 2.23500 |
| 42 | 4.54500 | 9.65753 | 3.87200 | 2.04600 |
| 43 | 5.27700 | 9.72239 | 3.73300 | 1.75400 |
| 44 | 6.12600 | 9.78718 | 3.65700 | 1.37700 |
| 45 | 7.11200 | 9.85199 | 3.85800 | 1.11700 |
| 46 | 8.25700 | 9.91682 | 3.95400 | .65510 |
| 47 | 9.58600 | 9.98164 | 1.85600 | 1.77800 |
| 48 | 11.13000 | 10.04650 | 1.71300 | .34100 |
| 49 | 12.92000 | 10.11126 | 1.41400 | -.24540 |
| 50 | 15.00000 | 10.17609 | 1.11700 | -.53810 |

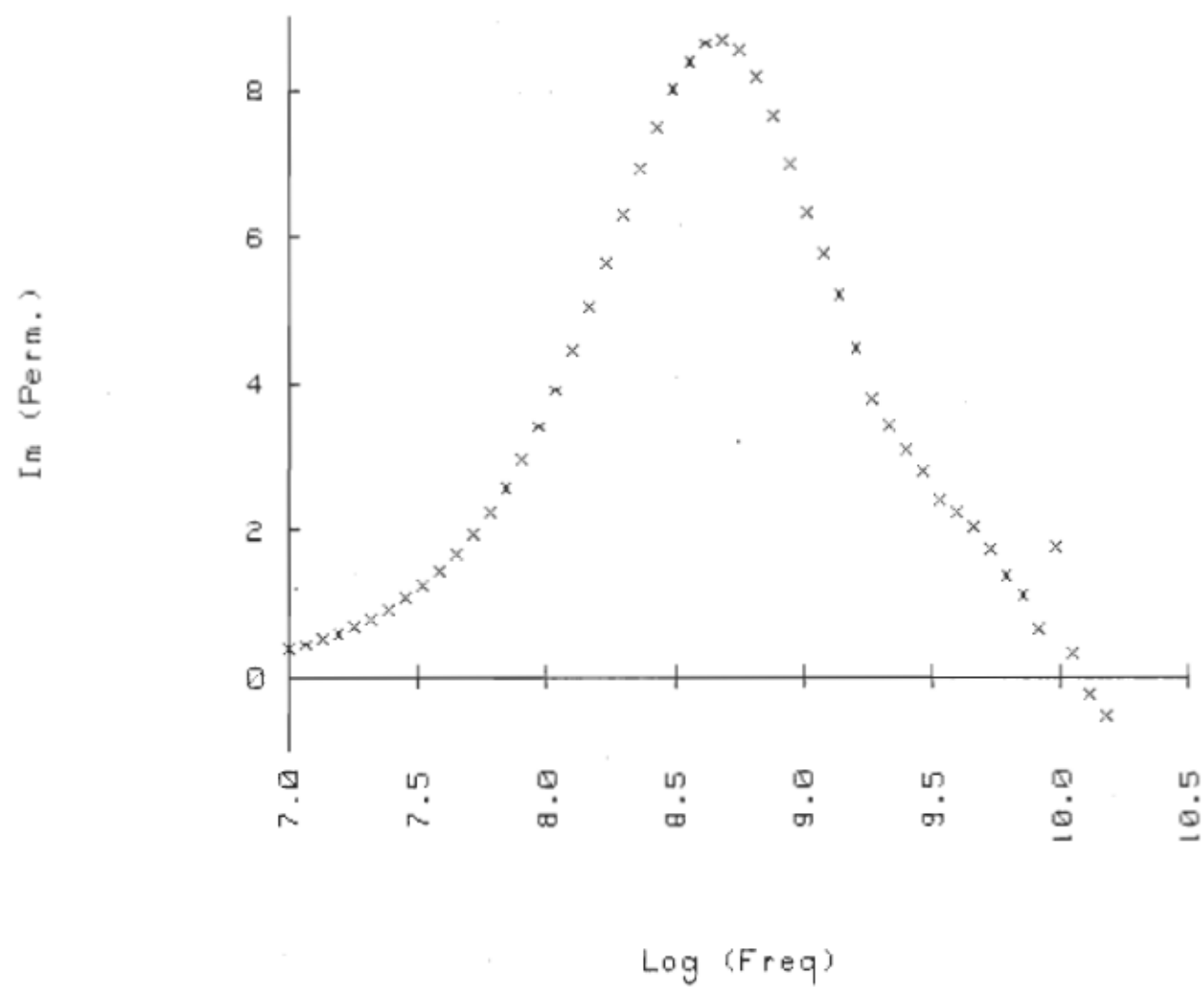
1- Propanol 25 °C



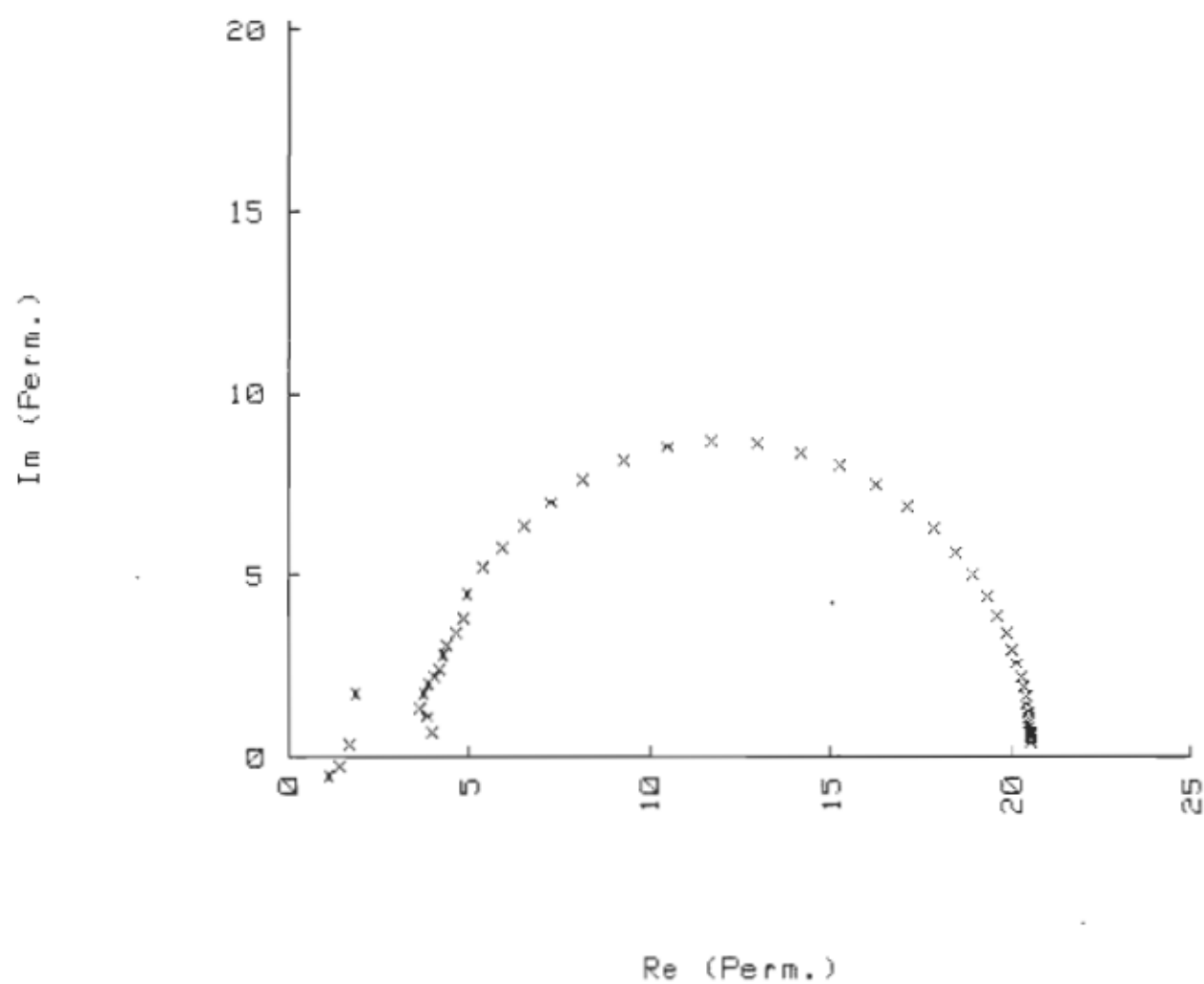
1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25 °C



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
1- Propanol  25 °C
```

Data file name: 2PR012:T14

Number of observations: 51

Number of variables: 3

Variables names:

1. t (psec)
2. PHI(t) 2ie
3. PHI(t) 3ie

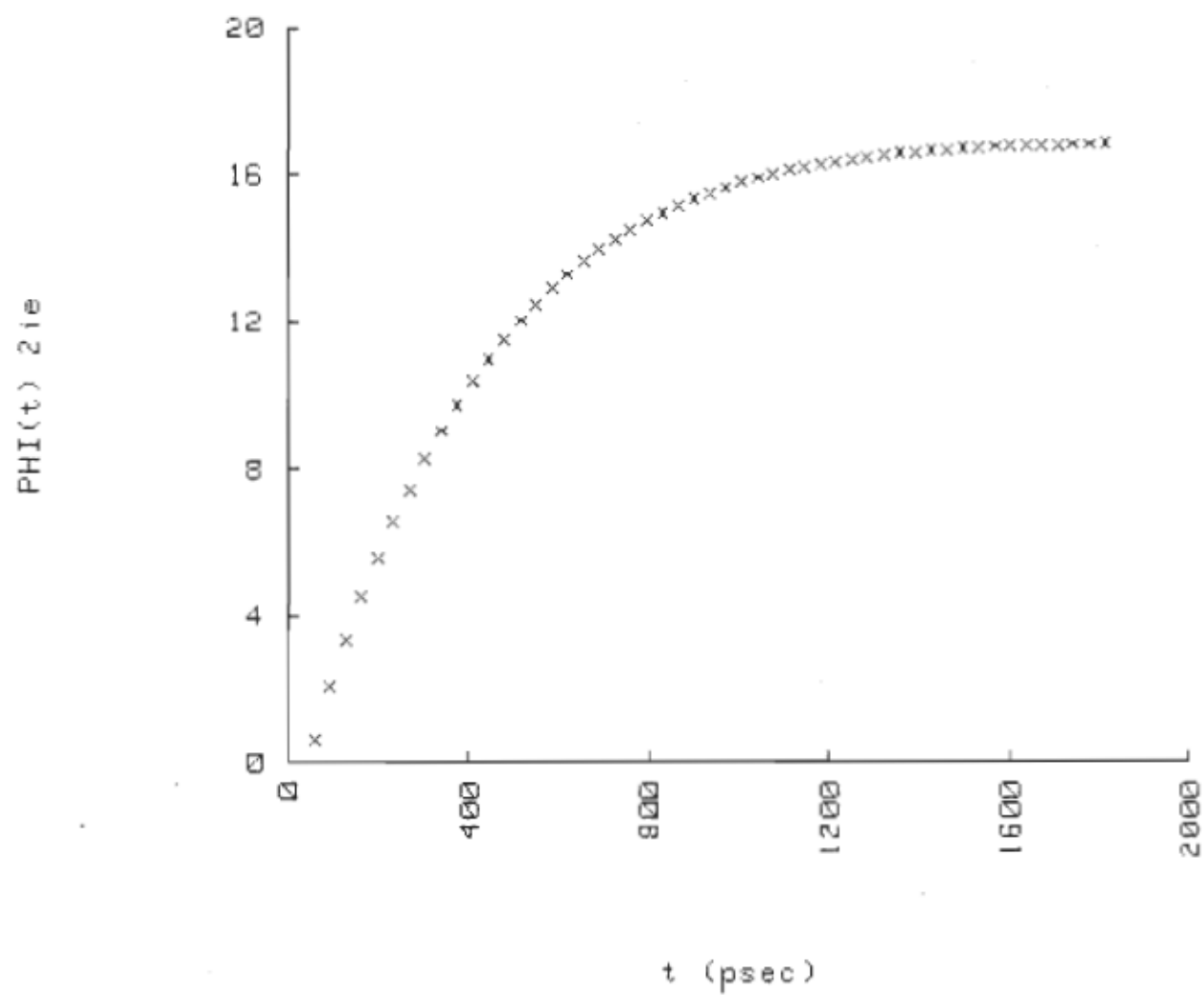
Subfiles: NONE

1- Propanol 25 °C

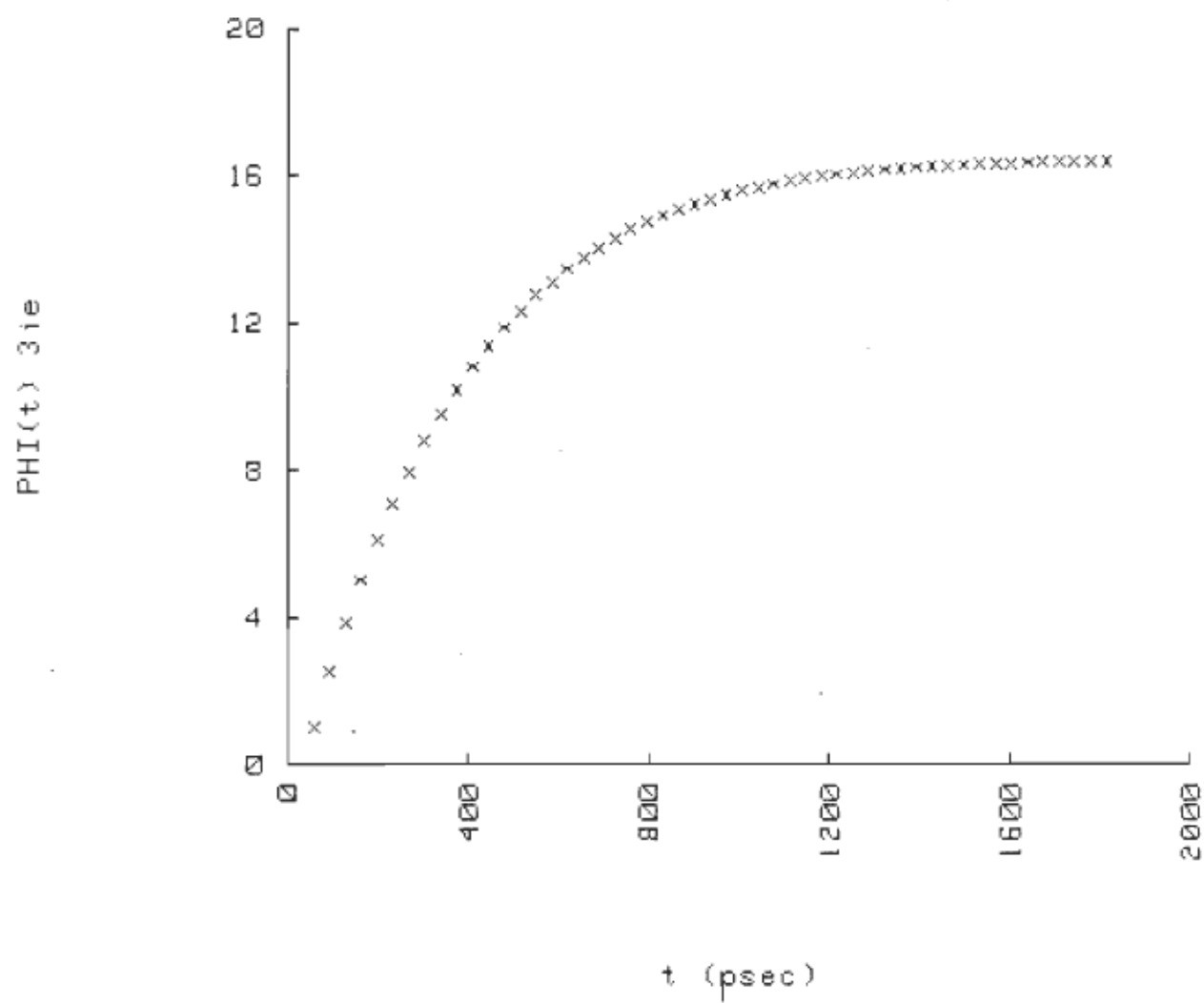
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 |
|------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 58.00000 | .63100 | .99700 |
| 2 | 93.00000 | 2.04000 | 2.50100 |
| 3 | 128.00000 | 3.33200 | 3.81800 |
| 4 | 163.00000 | 4.49000 | 5.00500 |
| 5 | 198.00000 | 5.55500 | 6.08800 |
| 6 | 233.00000 | 6.53700 | 7.07300 |
| 7 | 268.00000 | 7.44000 | 7.96900 |
| 8 | 303.00000 | 8.27000 | 8.78500 |
| 9 | 338.00000 | 9.03300 | 9.52700 |
| 10 | 374.00000 | 9.73400 | 10.20100 |
| 11 | 409.00000 | 10.37800 | 10.81300 |
| 12 | 444.00000 | 10.96900 | 11.36900 |
| 13 | 479.00000 | 11.51100 | 11.87300 |
| 14 | 514.00000 | 12.00700 | 12.33100 |
| 15 | 549.00000 | 12.46200 | 12.74500 |
| 16 | 584.00000 | 12.87900 | 13.12000 |
| 17 | 619.00000 | 13.26000 | 13.46000 |
| 18 | 654.00000 | 13.60900 | 13.76700 |
| 19 | 689.00000 | 13.92800 | 14.04500 |
| 20 | | | |

| | | | |
|----|------------|----------|----------|
| | 724.00000 | 14.21900 | 14.29600 |
| 21 | 759.00000 | 14.48400 | 14.52300 |
| 22 | 795.00000 | 14.72600 | 14.72700 |
| 23 | 830.00000 | 14.94600 | 14.91100 |
| 24 | 865.00000 | 15.14700 | 15.07700 |
| 25 | 900.00000 | 15.32900 | 15.22600 |
| 26 | 935.00000 | 15.49400 | 15.36000 |
| 27 | 970.00000 | 15.64500 | 15.48100 |
| 28 | 1005.00000 | 15.78100 | 15.58900 |
| 29 | 1040.00000 | 15.90400 | 15.68600 |
| 30 | 1075.00000 | 16.01500 | 15.77300 |
| 31 | 1110.00000 | 16.11500 | 15.85000 |
| 32 | 1145.00000 | 16.20600 | 15.92000 |
| 33 | 1181.00000 | 16.28700 | 15.98200 |
| 34 | 1216.00000 | 16.36000 | 16.03700 |
| 35 | 1251.00000 | 16.42500 | 16.08700 |
| 36 | 1286.00000 | 16.48300 | 16.13000 |
| 37 | 1321.00000 | 16.53500 | 16.16900 |
| 38 | 1356.00000 | 16.58100 | 16.20400 |
| 39 | 1391.00000 | 16.62200 | 16.23400 |
| 40 | 1426.00000 | 16.65800 | 16.26100 |
| 41 | 1461.00000 | 16.68900 | 16.28500 |
| 42 | 1496.00000 | 16.71700 | 16.30600 |
| 43 | 1531.00000 | 16.74100 | 16.32500 |
| 44 | 1567.00000 | 16.76200 | 16.34100 |
| 45 | 1602.00000 | 16.78000 | 16.35600 |
| 46 | 1637.00000 | 16.79500 | 16.36800 |
| 47 | 1672.00000 | 16.80900 | 16.37900 |
| 48 | 1707.00000 | 16.81800 | 16.38900 |
| 49 | 1742.00000 | 16.82700 | 16.39700 |
| 50 | 1777.00000 | 16.83300 | 16.40400 |
| 51 | 1812.00000 | 16.83900 | 16.41000 |

1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25 °C



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
1- Propanol 25 °C
```

Data file name: 2PR013:T14
 Number of observations: 50
 Number of variables: 4

Variables names:
 1. Freq (GHz)
 2. Log (Freq)
 3. Re (Perm.)
 4. Im (Perm.)

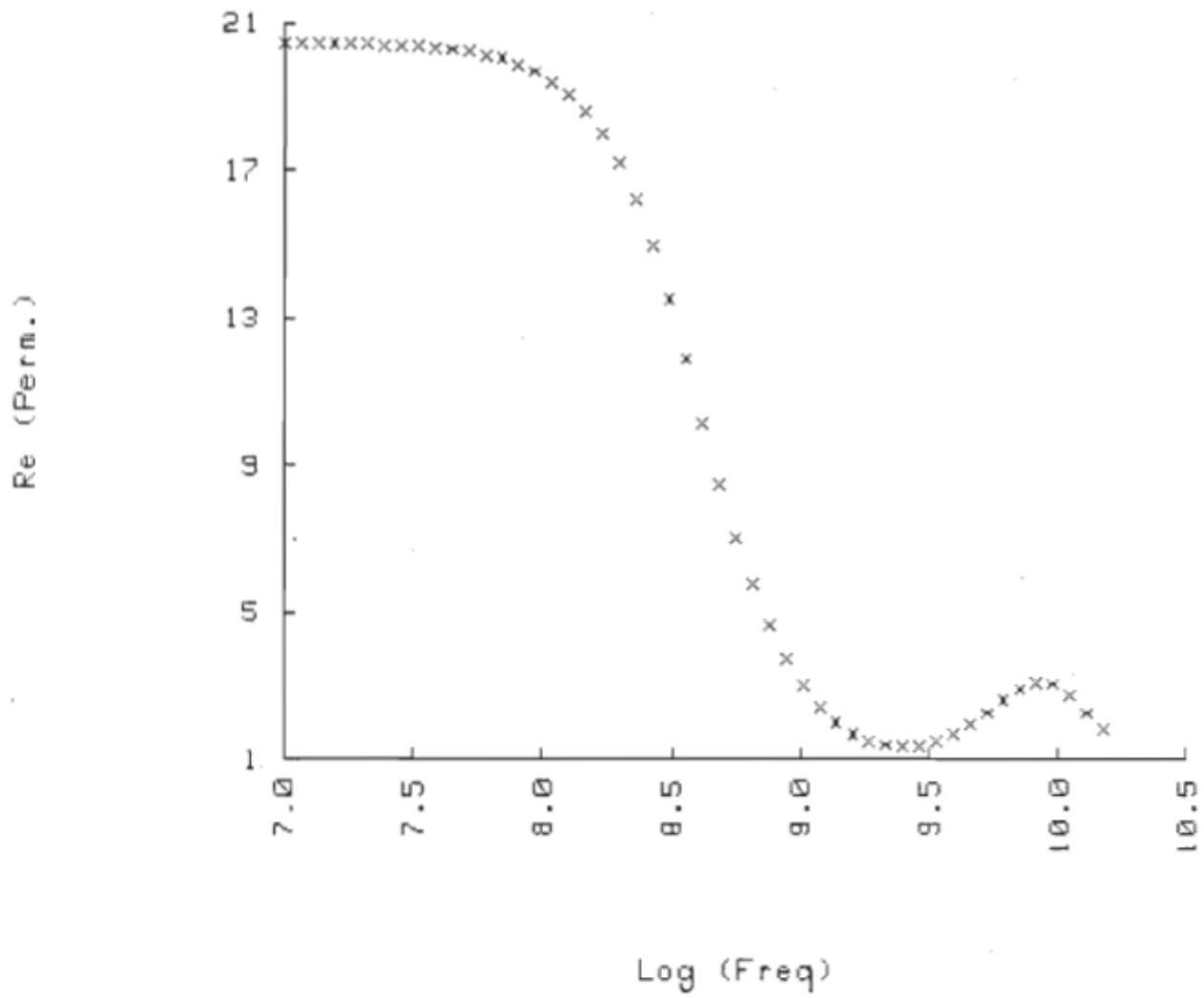
Subfiles: NONE

1- Propanol 25 °C

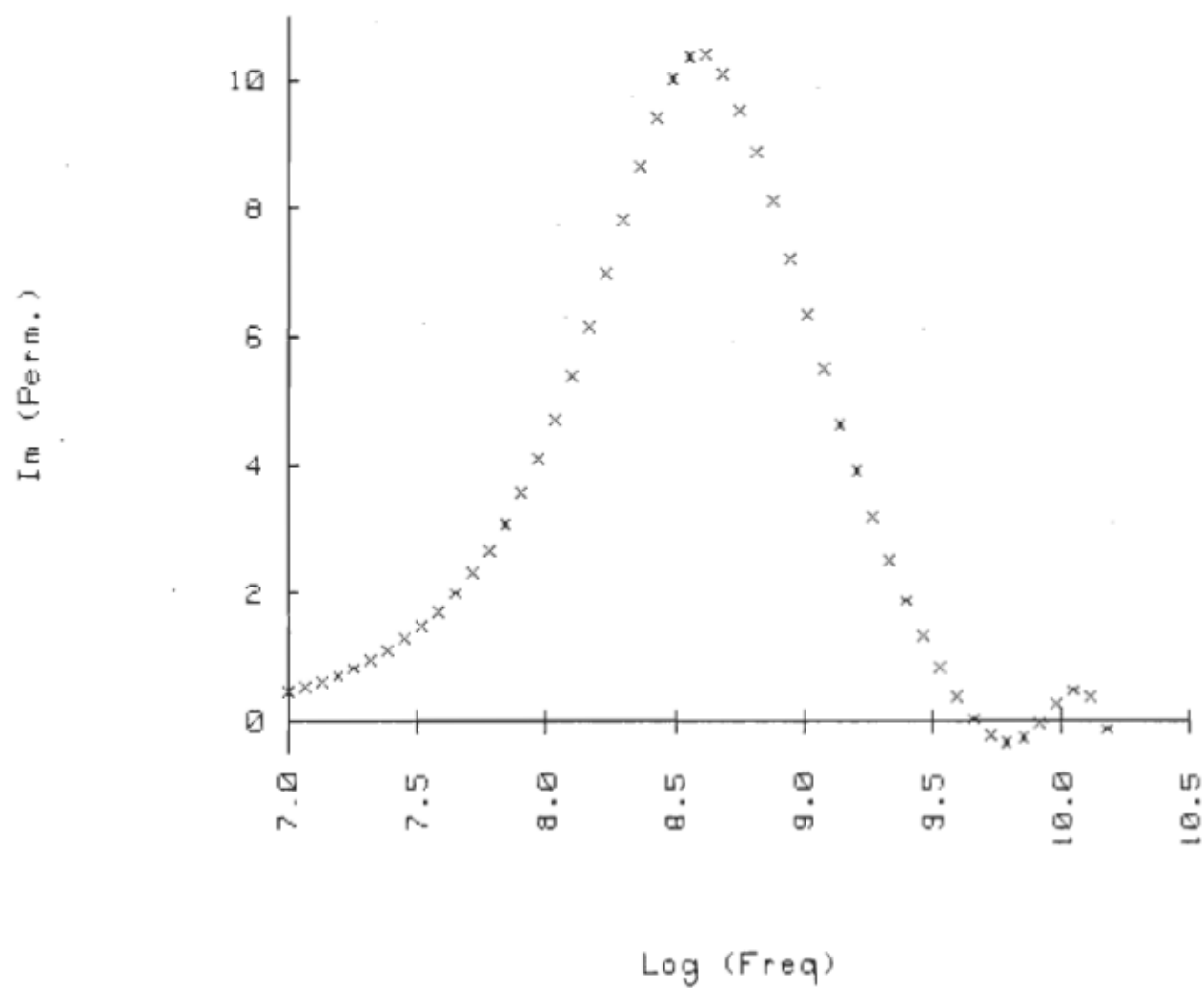
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 | Variable # 4 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | .01000 | 7.00000 | 20.45000 | .45120 |
| 2 | .01161 | 7.06483 | 20.44000 | .52380 |
| 3 | .01348 | 7.12969 | 20.44000 | .60800 |
| 4 | .01565 | 7.19451 | 20.43000 | .70580 |
| 5 | .01817 | 7.25935 | 20.43000 | .81910 |
| 6 | .02109 | 7.32408 | 20.42000 | .95060 |
| 7 | .02449 | 7.38899 | 20.40000 | 1.10300 |
| 8 | .02843 | 7.45378 | 20.38000 | 1.28000 |
| 9 | .03300 | 7.51851 | 20.36000 | 1.48400 |
| 10 | .03831 | 7.58331 | 20.32000 | 1.72100 |
| 11 | .04448 | 7.64816 | 20.28000 | 1.99500 |
| 12 | .05164 | 7.71299 | 20.22000 | 2.31100 |
| 13 | .05995 | 7.77779 | 20.13000 | 2.67500 |
| 14 | .06960 | 7.84261 | 20.02000 | 3.09200 |
| 15 | .08081 | 7.90747 | 19.87000 | 3.57000 |
| 16 | .09382 | 7.97230 | 19.68000 | 4.11400 |
| 17 | .10890 | 8.03703 | 19.41000 | 4.72800 |
| 18 | .12640 | 8.10175 | 19.06000 | 5.41300 |
| 19 | .14680 | 8.16673 | 18.59000 | 6.16700 |

| | | | | |
|----|----------|----------|----------|----------|
| 20 | .17040 | 8.23147 | 17.99000 | 6.97900 |
| 21 | .19790 | 8.29645 | 17.20000 | 7.82500 |
| 22 | .22970 | 8.36116 | 16.21000 | 8.66300 |
| 23 | .26670 | 8.42602 | 14.98000 | 9.43100 |
| 24 | .30960 | 8.49080 | 13.52000 | 10.04000 |
| 25 | .35940 | 8.55558 | 11.88000 | 10.39000 |
| 26 | .41730 | 8.62045 | 10.15000 | 10.41000 |
| 27 | .48450 | 8.68529 | 8.50600 | 10.10000 |
| 28 | .56250 | 8.75012 | 7.05100 | 9.54200 |
| 29 | .65300 | 8.81491 | 5.78900 | 8.88100 |
| 30 | .75810 | 8.87973 | 4.64800 | 8.12500 |
| 31 | .88010 | 8.94453 | 3.69600 | 7.22600 |
| 32 | 1.02200 | 9.00945 | 3.01200 | 6.33800 |
| 33 | 1.18600 | 9.07408 | 2.41700 | 5.50800 |
| 34 | 1.37700 | 9.13893 | 2.01000 | 4.65300 |
| 35 | 1.59900 | 9.20385 | 1.68300 | 3.90200 |
| 36 | 1.85600 | 9.26858 | 1.50100 | 3.17900 |
| 37 | 2.15500 | 9.33345 | 1.37700 | 2.49700 |
| 38 | 2.50200 | 9.39829 | 1.33100 | 1.88100 |
| 39 | 2.90500 | 9.46315 | 1.36700 | 1.32000 |
| 40 | 3.37200 | 9.52789 | 1.47800 | .82140 |
| 41 | 3.91500 | 9.59273 | 1.64800 | .38030 |
| 42 | 4.54500 | 9.65753 | 1.91400 | .02021 |
| 43 | 5.27700 | 9.72239 | 2.23300 | -.23070 |
| 44 | 6.12600 | 9.78718 | 2.58200 | -.32620 |
| 45 | 7.11200 | 9.85199 | 2.89800 | -.25720 |
| 46 | 8.25700 | 9.91682 | 3.07700 | -.02234 |
| 47 | 9.58600 | 9.98164 | 3.02600 | .28020 |
| 48 | 11.13000 | 10.04650 | 2.71400 | .47440 |
| 49 | 12.92000 | 10.11126 | 2.23100 | .38030 |
| 50 | 15.00000 | 10.17609 | 1.81000 | -.13320 |

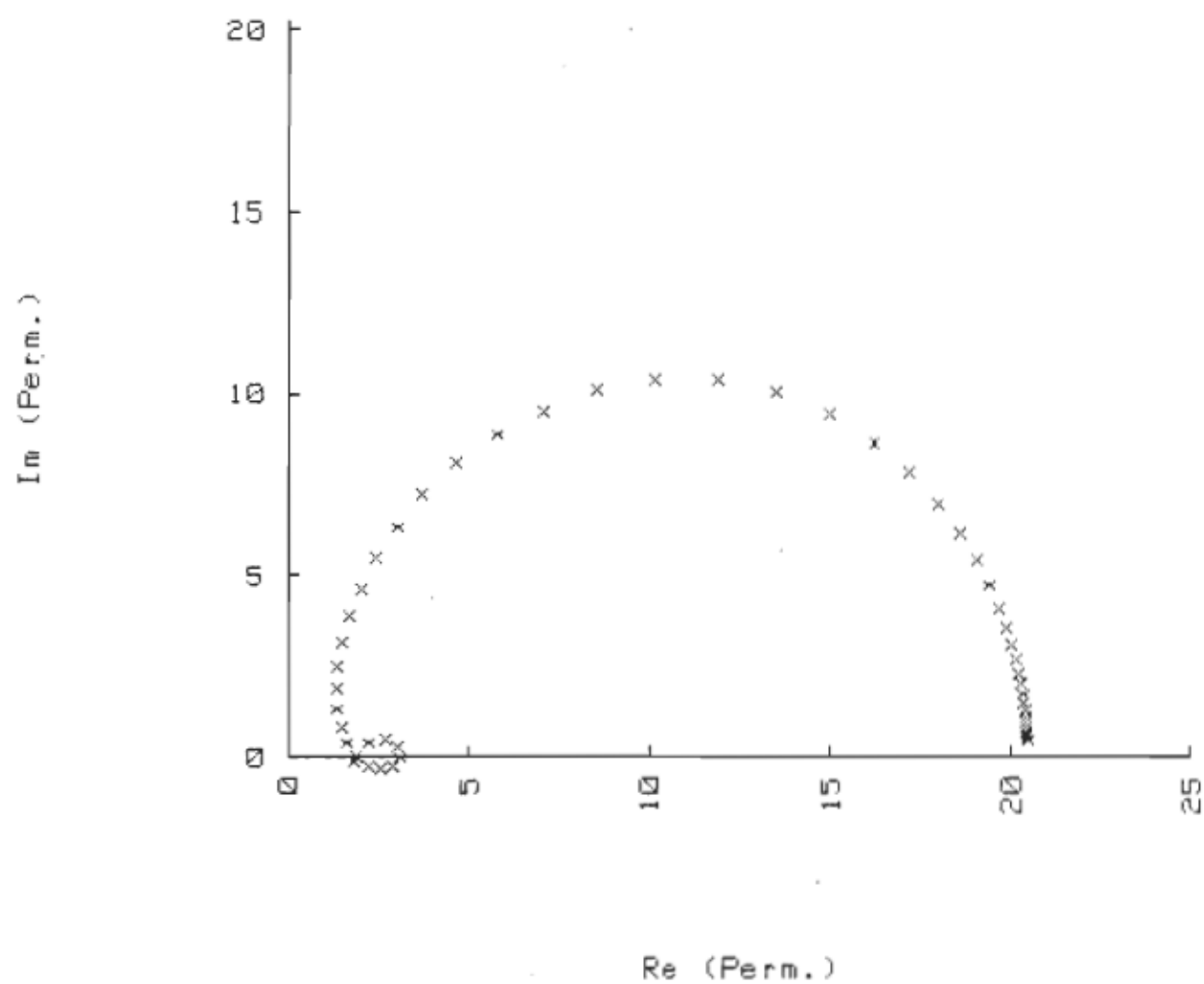
1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25 °C



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
1- Propanol  25 °C
```

Data file name: 2PRO14:T14
 Number of observations: 50
 Number of variables: 4

Variables names:

1. Freq (GHz)
2. Log (Freq)
3. Re (Perm.)
4. Im (Perm.)

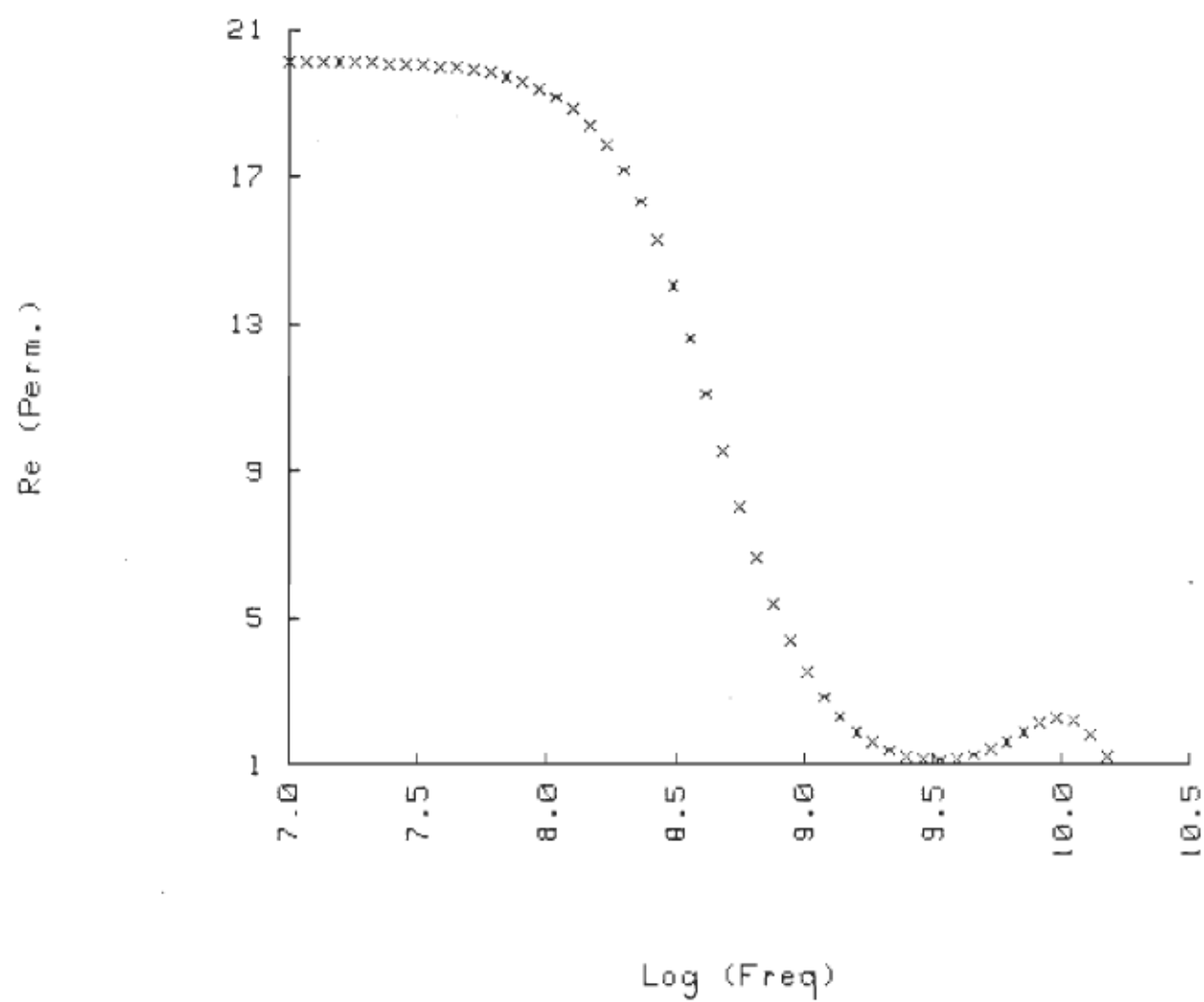
Subfiles: NONE

1- Propanol 25 °C

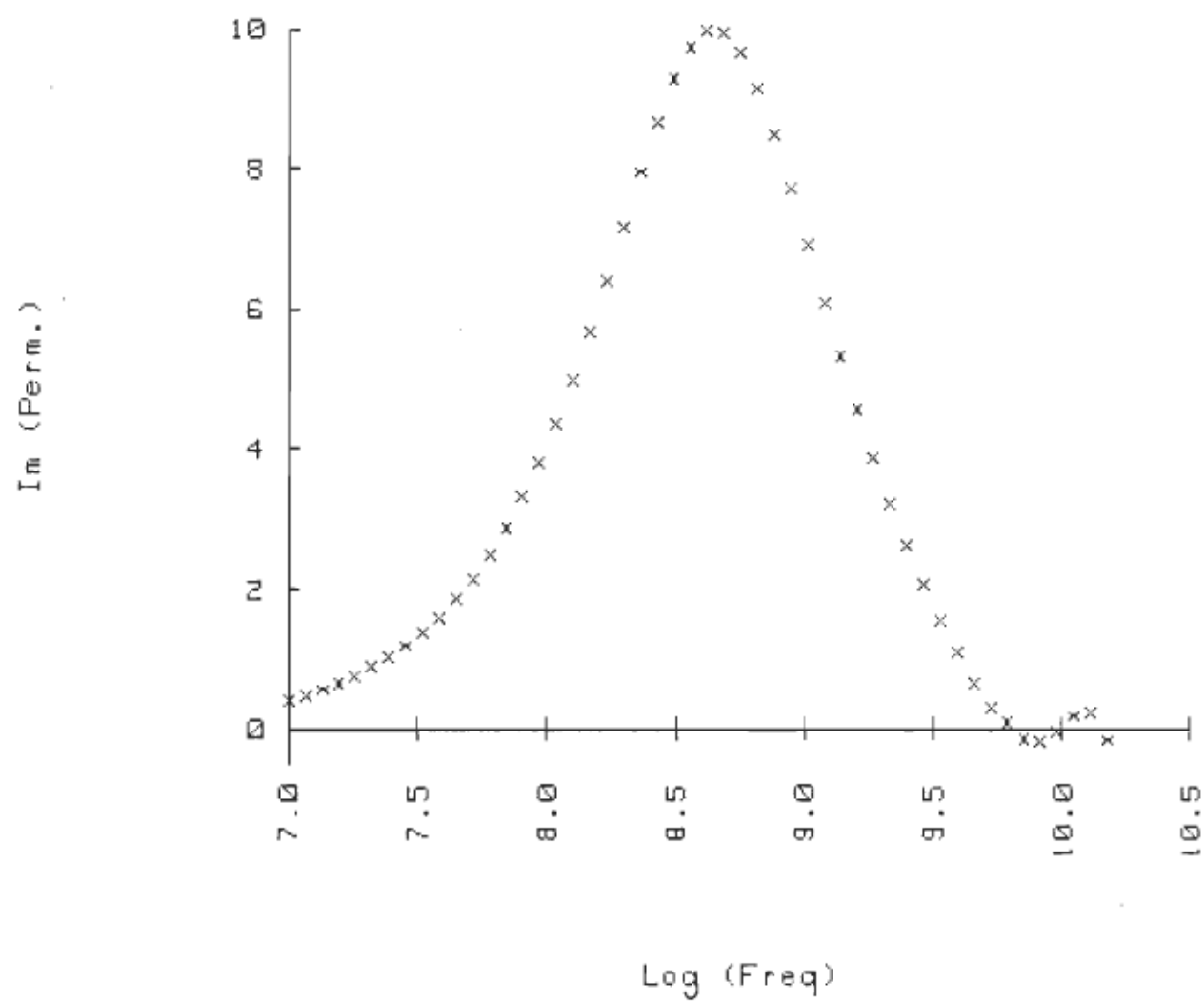
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 | Variable # 4 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | .01000 | 7.00000 | 20.11000 | .41990 |
| 2 | .01161 | 7.06483 | 20.11000 | .48740 |
| 3 | .01348 | 7.12969 | 20.11000 | .56580 |
| 4 | .01565 | 7.19451 | 20.10000 | .65670 |
| 5 | .01817 | 7.25935 | 20.09000 | .76220 |
| 6 | .02109 | 7.32408 | 20.09000 | .88450 |
| 7 | .02449 | 7.38899 | 20.07000 | 1.02600 |
| 8 | .02843 | 7.45378 | 20.05000 | 1.19000 |
| 9 | .03300 | 7.51851 | 20.03000 | 1.38100 |
| 10 | .03831 | 7.58331 | 20.00000 | 1.60000 |
| 11 | .04448 | 7.64816 | 19.95000 | 1.85400 |
| 12 | .05164 | 7.71299 | 19.90000 | 2.14700 |
| 13 | .05995 | 7.77779 | 19.82000 | 2.48400 |
| 14 | .06960 | 7.84261 | 19.71000 | 2.87000 |
| 15 | .08081 | 7.90747 | 19.58000 | 3.31000 |
| 16 | .09382 | 7.97230 | 19.39000 | 3.81000 |
| 17 | .10890 | 8.03703 | 19.15000 | 4.37200 |
| 18 | .12640 | 8.10175 | 18.85000 | 4.99800 |
| 19 | .14680 | 8.16673 | 18.40000 | 5.68300 |

| | | | | |
|----|----------|----------|----------|---------|
| 20 | .17040 | 8.23147 | 17.86000 | 6.41900 |
| 21 | .19790 | 8.29645 | 17.17000 | 7.18500 |
| 22 | .22970 | 8.36116 | 16.31000 | 7.95200 |
| 23 | .26670 | 8.42602 | 15.26000 | 8.67400 |
| 24 | .30960 | 8.49080 | 14.02000 | 9.29400 |
| 25 | .35940 | 8.55558 | 12.61000 | 9.74900 |
| 26 | .41730 | 8.62045 | 11.09000 | 9.98100 |
| 27 | .48450 | 8.68529 | 9.52200 | 9.95300 |
| 28 | .56250 | 8.75012 | 8.00400 | 9.66800 |
| 29 | .65300 | 8.81491 | 6.61100 | 9.16100 |
| 30 | .75810 | 8.87973 | 5.39100 | 8.49500 |
| 31 | .88010 | 8.94453 | 4.35900 | 7.73500 |
| 32 | 1.02200 | 9.00945 | 3.50600 | 6.92600 |
| 33 | 1.18600 | 9.07408 | 2.82900 | 6.10900 |
| 34 | 1.37700 | 9.13893 | 2.29900 | 5.32100 |
| 35 | 1.59900 | 9.20385 | 1.89400 | 4.56900 |
| 36 | 1.85600 | 9.26858 | 1.59000 | 3.87100 |
| 37 | 2.15500 | 9.33345 | 1.37400 | 3.22400 |
| 38 | 2.50200 | 9.39829 | 1.22800 | 2.62600 |
| 39 | 2.90500 | 9.46315 | 1.14300 | 2.07300 |
| 40 | 3.37200 | 9.52789 | 1.11500 | 1.56200 |
| 41 | 3.91500 | 9.59273 | 1.14700 | 1.08900 |
| 42 | 4.54500 | 9.65753 | 1.24200 | .66320 |
| 43 | 5.27700 | 9.72239 | 1.40400 | .29470 |
| 44 | 6.12600 | 9.78718 | 1.62900 | .08946 |
| 45 | 7.11200 | 9.85199 | 1.89800 | -.15800 |
| 46 | 8.25700 | 9.91682 | 2.15400 | -.17310 |
| 47 | 9.58600 | 9.98164 | 2.29500 | -.02975 |
| 48 | 11.13000 | 10.04650 | 2.19300 | .18340 |
| 49 | 12.92000 | 10.11126 | 1.78400 | .24340 |
| 50 | 15.00000 | 10.17609 | 1.20900 | -.16290 |

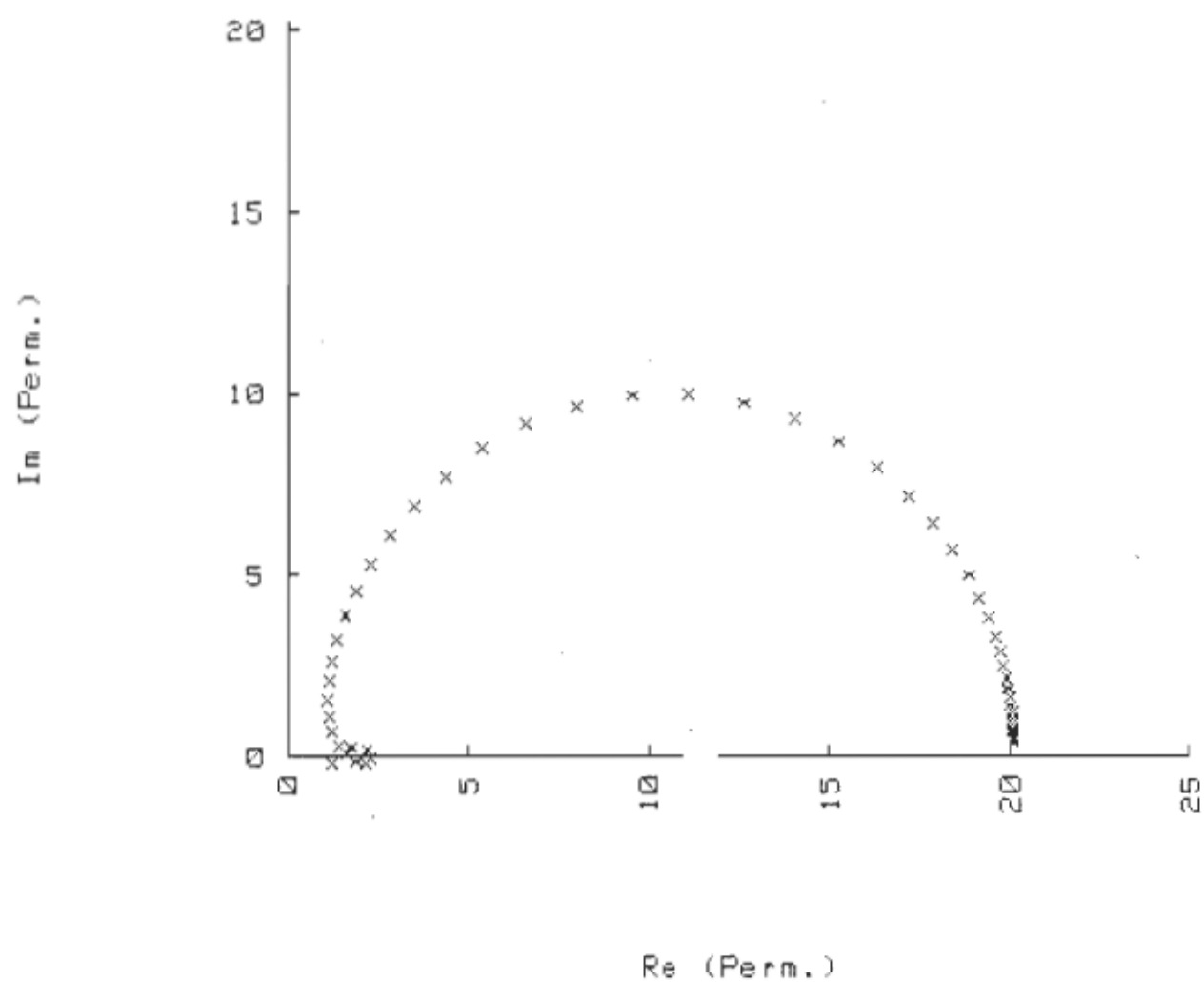
1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25 °C



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
1- Propanol  25 °C
```

Data file name: 3PR015:T14
 Number of observations: 50
 Number of variables: 4

Variables names:

1. Freq (GHz)
2. Log (Freq)
3. Re (Perm.)
4. Im (Perm.)

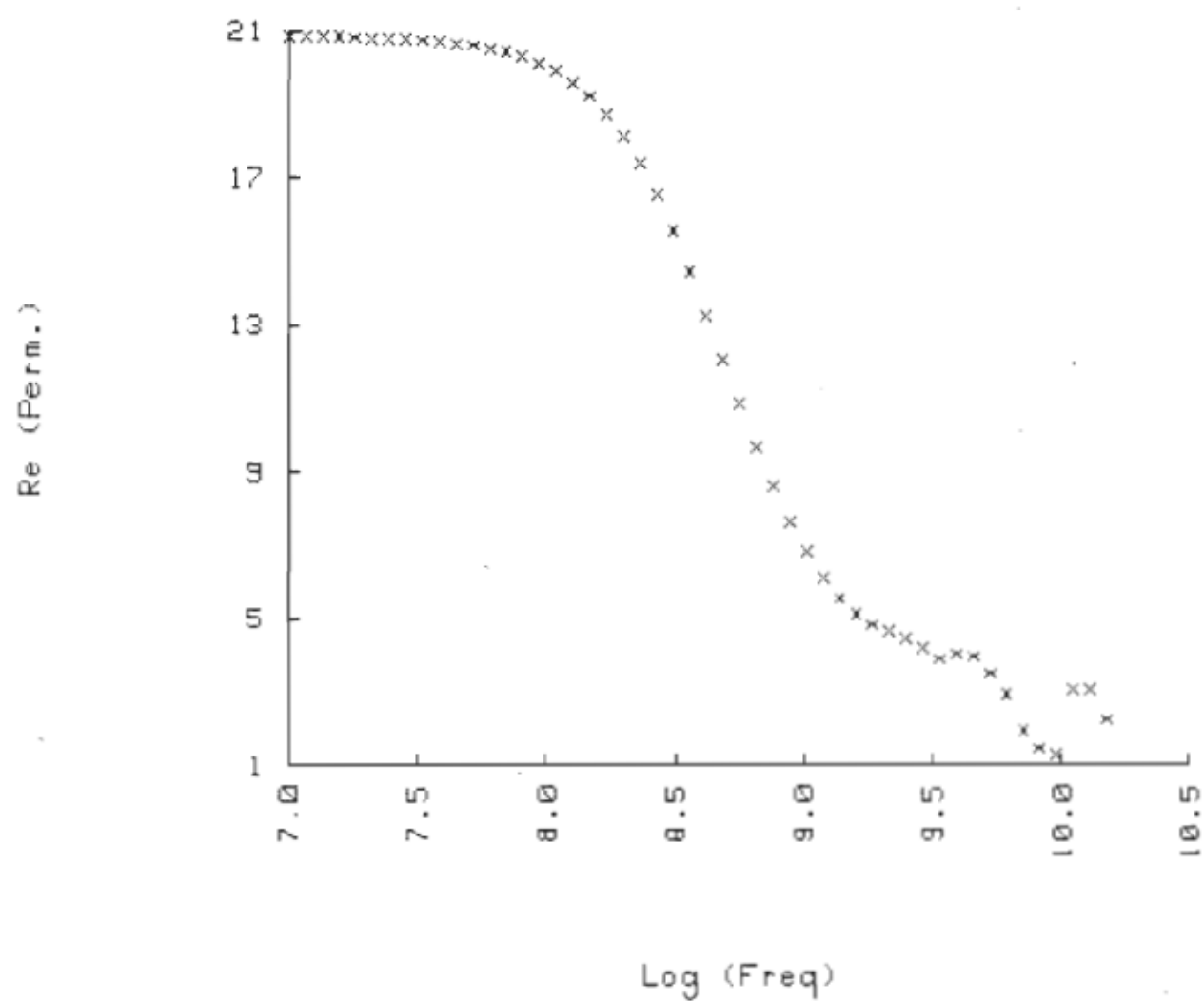
Subfiles: NONE

1- Propanol 25 °C

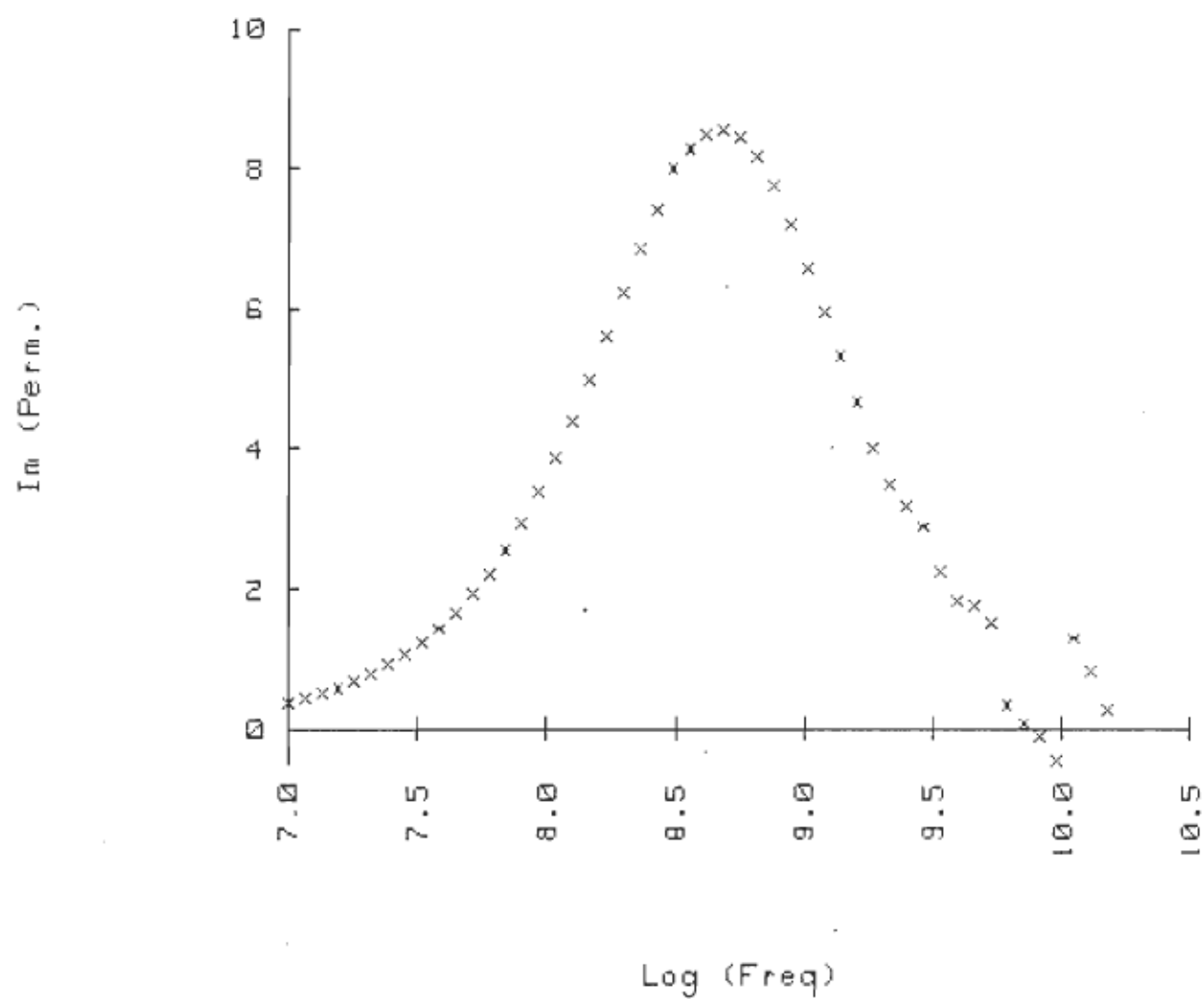
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 | Variable # 4 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | .01000 | 7.00000 | 20.82000 | .37690 |
| 2 | .01161 | 7.06483 | 20.81000 | .43750 |
| 3 | .01348 | 7.12969 | 20.81000 | .50780 |
| 4 | .01565 | 7.19451 | 20.81000 | .58930 |
| 5 | .01817 | 7.25935 | 20.80000 | .68390 |
| 6 | .02109 | 7.32408 | 20.79000 | .79350 |
| 7 | .02449 | 7.38899 | 20.78000 | .92050 |
| 8 | .02843 | 7.45378 | 20.76000 | 1.06800 |
| 9 | .03300 | 7.51851 | 20.74000 | 1.23800 |
| 10 | .03831 | 7.58331 | 20.71000 | 1.43400 |
| 11 | .04448 | 7.64816 | 20.66000 | 1.66100 |
| 12 | .05164 | 7.71299 | 20.61000 | 1.92100 |
| 13 | .05995 | 7.77779 | 20.53000 | 2.22000 |
| 14 | .06960 | 7.84261 | 20.43000 | 2.56200 |
| 15 | .08081 | 7.90747 | 20.30000 | 2.95000 |
| 16 | .09382 | 7.97230 | 20.13000 | 3.38700 |
| 17 | .10890 | 8.03703 | 19.90000 | 3.87600 |
| 18 | .12640 | 8.10175 | 19.60000 | 4.41300 |
| 19 | .14680 | 8.16673 | 19.22000 | 4.99500 |

| | | | | |
|----|----------|----------|----------|---------|
| 20 | .17040 | 8.23147 | 18.73000 | 5.60900 |
| 21 | .19790 | 8.29645 | 18.13000 | 6.23800 |
| 22 | .22970 | 8.36116 | 17.40000 | 6.85500 |
| 23 | .26670 | 8.42602 | 16.52000 | 7.42700 |
| 24 | .30960 | 8.49080 | 15.53000 | 8.00000 |
| 25 | .35940 | 8.55558 | 14.42000 | 8.28000 |
| 26 | .41730 | 8.62045 | 13.25000 | 8.50500 |
| 27 | .48450 | 8.68529 | 12.04000 | 8.56000 |
| 28 | .56250 | 8.75012 | 10.85000 | 8.44900 |
| 29 | .65300 | 8.81491 | 9.69500 | 8.17800 |
| 30 | .75810 | 8.87973 | 8.61800 | 7.76300 |
| 31 | .88010 | 8.94453 | 7.64300 | 7.22100 |
| 32 | 1.02200 | 9.00945 | 6.80300 | 6.59500 |
| 33 | 1.18600 | 9.07408 | 6.11100 | 5.95000 |
| 34 | 1.37700 | 9.13893 | 5.54100 | 5.32500 |
| 35 | 1.59900 | 9.20385 | 5.08800 | 4.67900 |
| 36 | 1.85600 | 9.26858 | 4.81700 | 4.01500 |
| 37 | 2.15500 | 9.33345 | 4.66000 | 3.50900 |
| 38 | 2.50200 | 9.39829 | 4.46400 | 3.18100 |
| 39 | 2.90500 | 9.46315 | 4.19900 | 2.88800 |
| 40 | 3.37200 | 9.52789 | 3.89000 | 2.25000 |
| 41 | 3.91500 | 9.59273 | 4.02200 | 1.83400 |
| 42 | 4.54500 | 9.65753 | 3.95400 | 1.75800 |
| 43 | 5.27700 | 9.72239 | 3.48800 | 1.51800 |
| 44 | 6.12600 | 9.78718 | 2.94200 | .34380 |
| 45 | 7.11200 | 9.85199 | 1.96200 | .08108 |
| 46 | 8.25700 | 9.91682 | 1.44700 | -.10790 |
| 47 | 9.58600 | 9.98164 | 1.27600 | -.45050 |
| 48 | 11.13000 | 10.04650 | 3.04000 | 1.29500 |
| 49 | 12.92000 | 10.11126 | 3.08400 | .82430 |
| 50 | 15.00000 | 10.17609 | 2.24000 | .26830 |

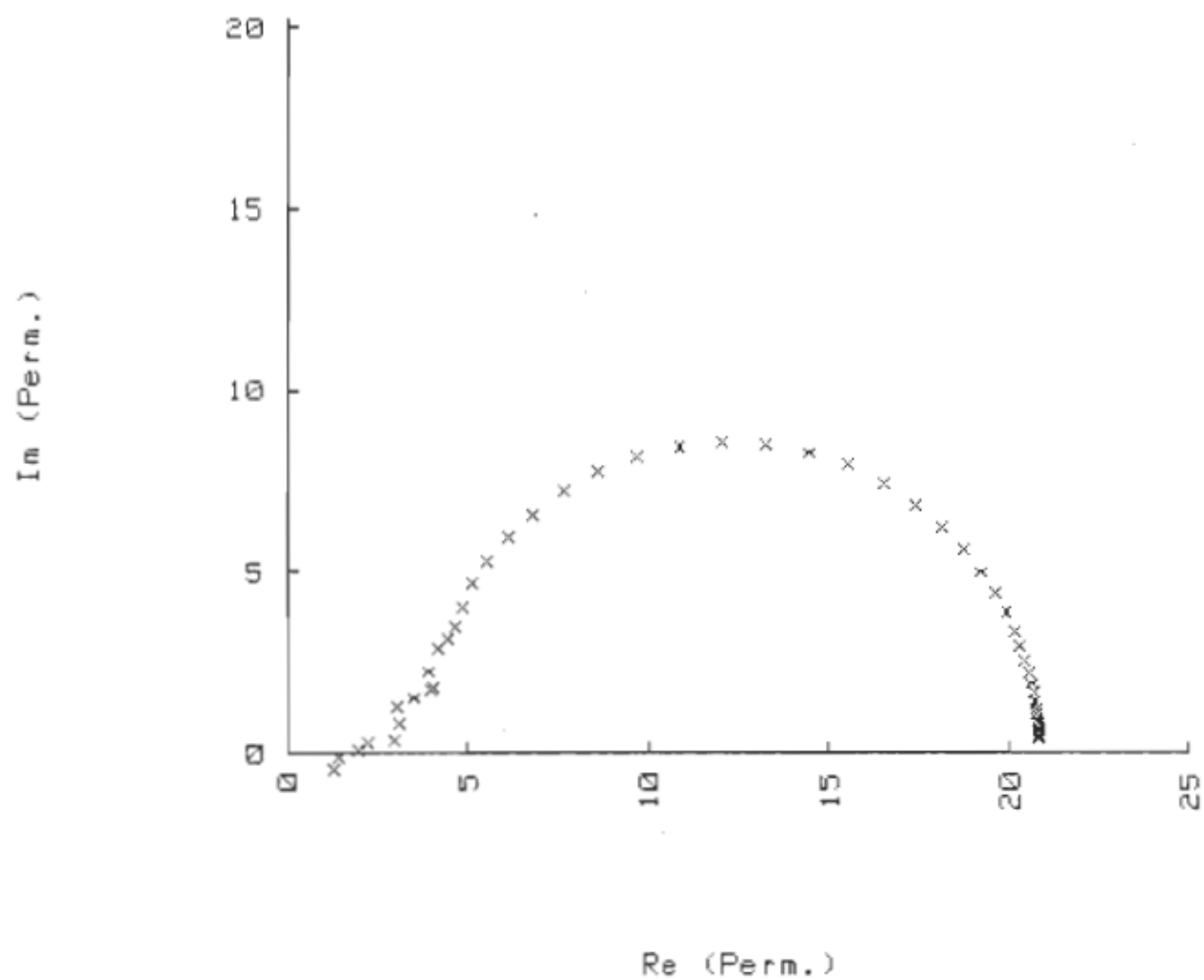
1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25 °C



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
1- Propanol  25 °C
```

Data file name: 3PR016:T14
 Number of observations: 51
 Number of variables: 3

Variables names:

1. t (psec)
2. PHI(t) 2ie
3. PHI(t) 3ie

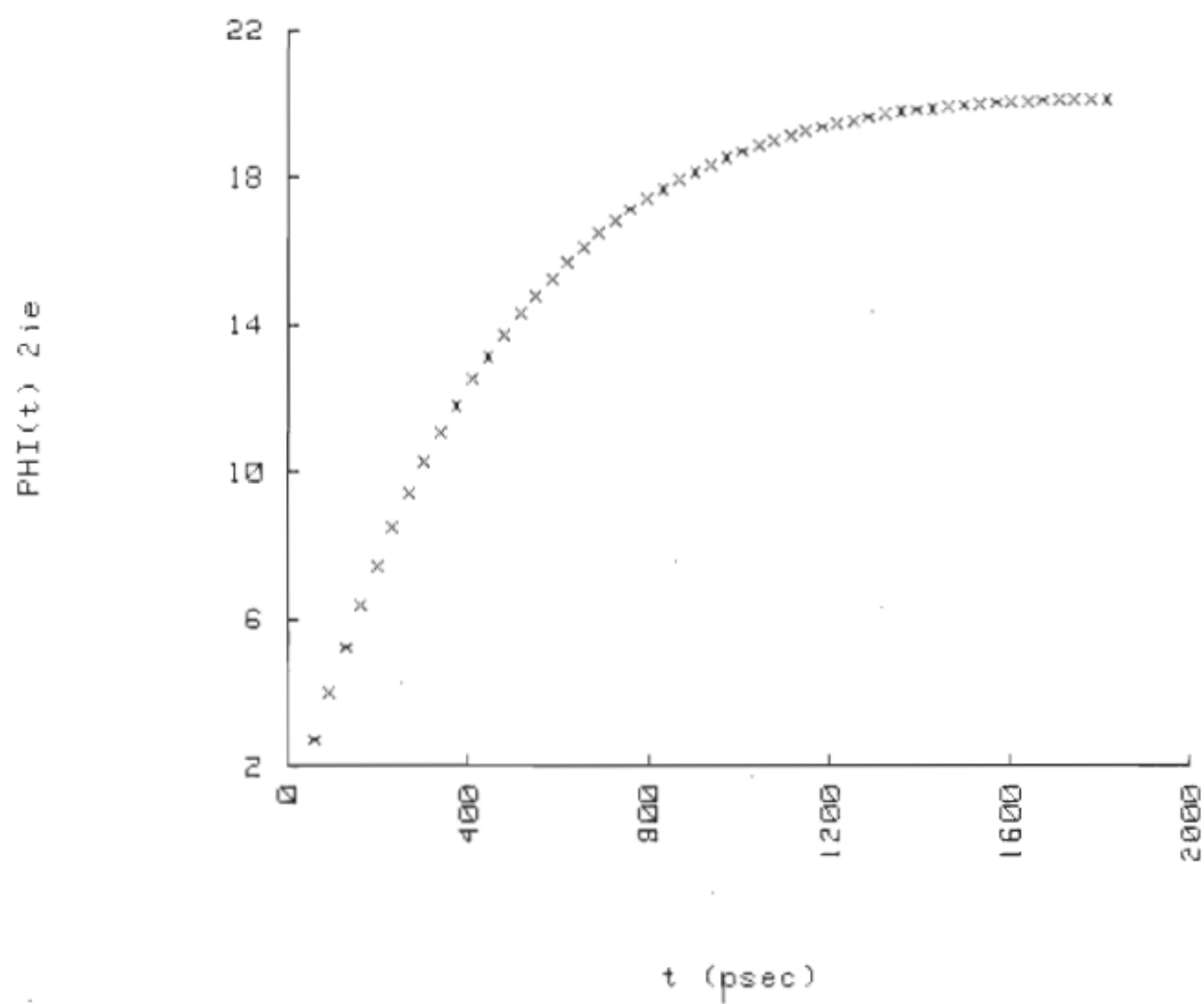
Subfiles: NONE

1- Propanol 25 °C

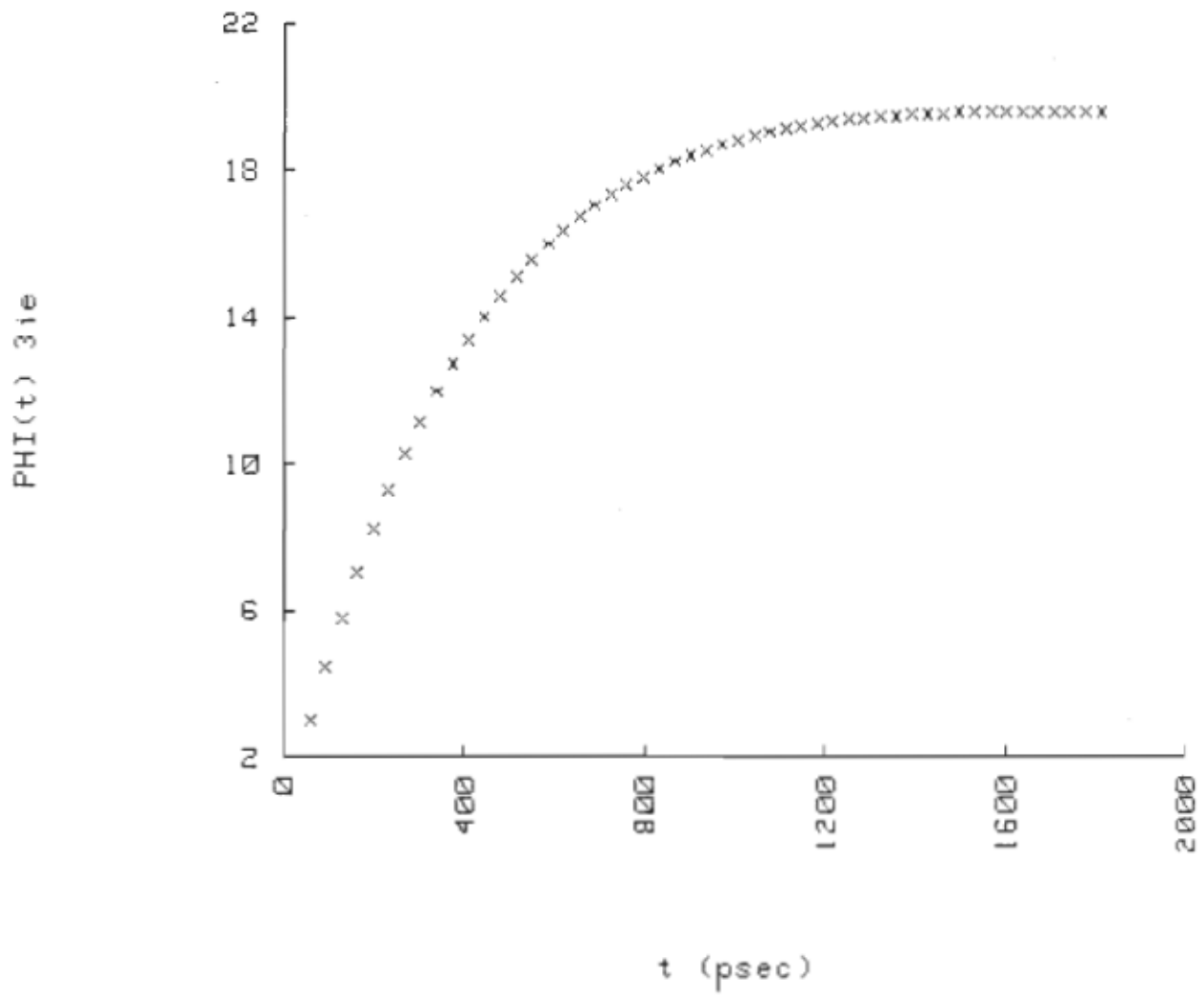
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 |
|------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 58.00000 | 2.70800 | 2.99800 |
| 2 | 93.00000 | 3.97200 | 4.44700 |
| 3 | 128.00000 | 5.21800 | 5.80400 |
| 4 | 163.00000 | 6.37900 | 7.06100 |
| 5 | 198.00000 | 7.45800 | 8.22000 |
| 6 | 233.00000 | 8.46100 | 9.28300 |
| 7 | 268.00000 | 9.39300 | 10.25600 |
| 8 | 303.00000 | 10.25600 | 11.14700 |
| 9 | 338.00000 | 11.06100 | 11.96200 |
| 10 | 374.00000 | 11.80600 | 12.70700 |
| 11 | 409.00000 | 12.50000 | 13.38700 |
| 12 | 444.00000 | 13.13700 | 14.00800 |
| 13 | 479.00000 | 13.73000 | 14.57400 |
| 14 | 514.00000 | 14.27800 | 15.09000 |
| 15 | 549.00000 | 14.78600 | 15.56000 |
| 16 | 584.00000 | 15.25500 | 15.98600 |
| 17 | 619.00000 | 15.68900 | 16.37400 |
| 18 | 654.00000 | 16.10000 | 16.72600 |
| 19 | 689.00000 | 16.45900 | 17.04500 |
| 20 | | | |

| | | | |
|----|------------|----------|----------|
| | 724.00000 | 16.80000 | 17.33300 |
| 21 | 759.00000 | 17.11400 | 17.59400 |
| 22 | 795.00000 | 17.40300 | 17.82900 |
| 23 | 830.00000 | 17.66900 | 18.04000 |
| 24 | 865.00000 | 17.91300 | 18.23200 |
| 25 | 900.00000 | 18.13700 | 18.40400 |
| 26 | 935.00000 | 18.34300 | 18.55800 |
| 27 | 970.00000 | 18.53100 | 18.69600 |
| 28 | 1005.00000 | 18.70300 | 18.81900 |
| 29 | 1040.00000 | 18.86000 | 18.92800 |
| 30 | 1075.00000 | 19.00400 | 19.02500 |
| 31 | 1110.00000 | 19.13500 | 19.11100 |
| 32 | 1145.00000 | 19.25300 | 19.18800 |
| 33 | 1181.00000 | 19.36100 | 19.25500 |
| 34 | 1216.00000 | 19.45900 | 19.31300 |
| 35 | 1251.00000 | 19.54700 | 19.36400 |
| 36 | 1286.00000 | 19.62600 | 19.40800 |
| 37 | 1321.00000 | 19.69700 | 19.44700 |
| 38 | 1356.00000 | 19.76200 | 19.48000 |
| 39 | 1391.00000 | 19.81900 | 19.50800 |
| 40 | 1426.00000 | 19.87000 | 19.53100 |
| 41 | 1461.00000 | 19.91500 | 19.55200 |
| 42 | 1496.00000 | 19.95500 | 19.56800 |
| 43 | 1531.00000 | 19.99000 | 19.58000 |
| 44 | 1567.00000 | 20.02000 | 19.59100 |
| 45 | 1602.00000 | 20.04700 | 19.59900 |
| 46 | 1637.00000 | 20.06900 | 19.60500 |
| 47 | 1672.00000 | 20.08800 | 19.60900 |
| 48 | 1707.00000 | 20.10400 | 19.61100 |
| 49 | 1742.00000 | 20.11700 | 19.61100 |
| 50 | 1777.00000 | 20.12800 | 19.61100 |
| 51 | 1812.00000 | 20.13600 | 19.61000 |

1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25 °C




```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
1- Propanol  25°C
```

Data file name: 3PR017:T14
 Number of observations: 50
 Number of variables: 4

Variables names:
 1. Freq (GHz)
 2. Log (Freq)
 3. Re (Perm.)
 4. Im (Perm.)

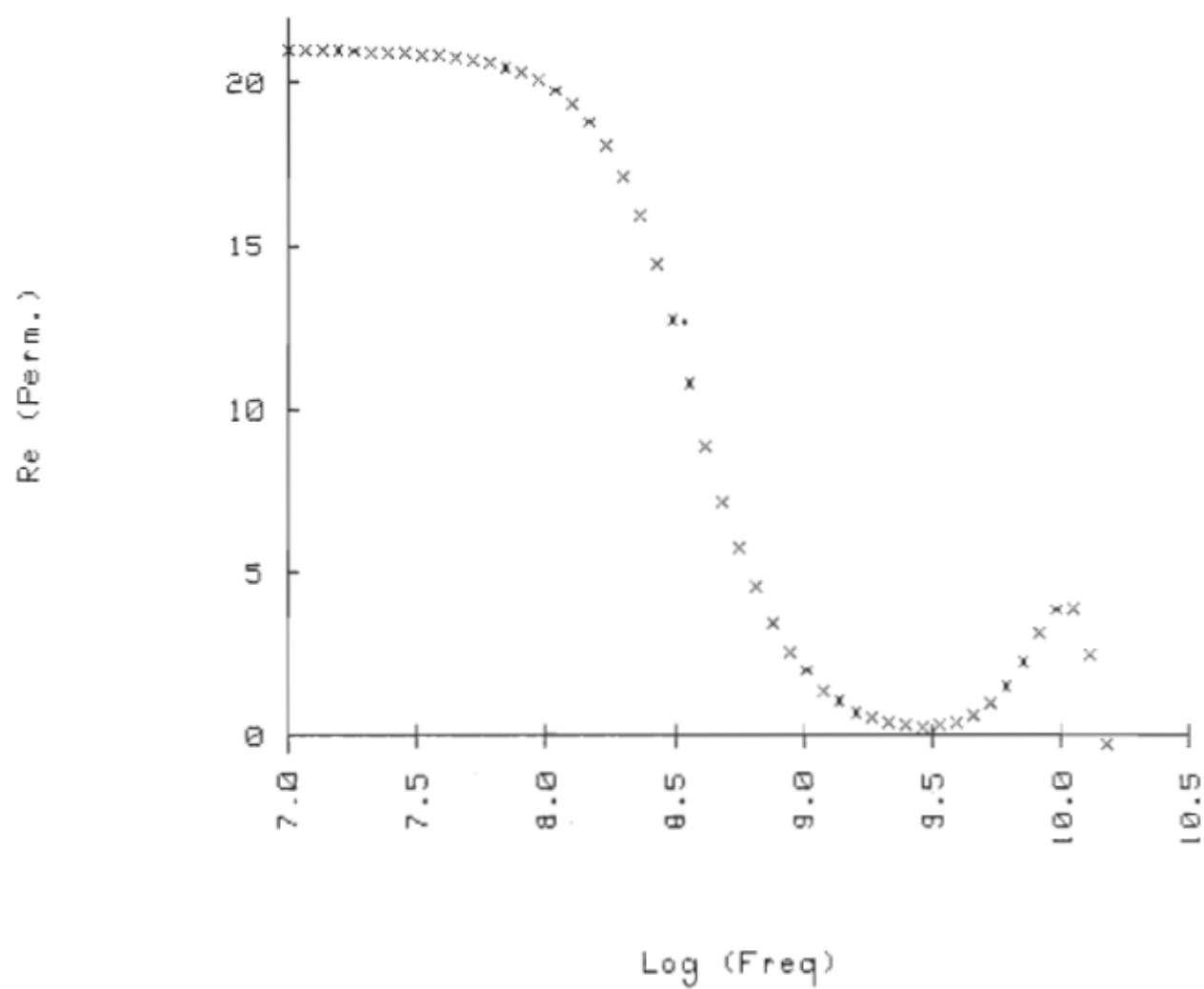
Subfiles: NONE

1- Propanol 25°C

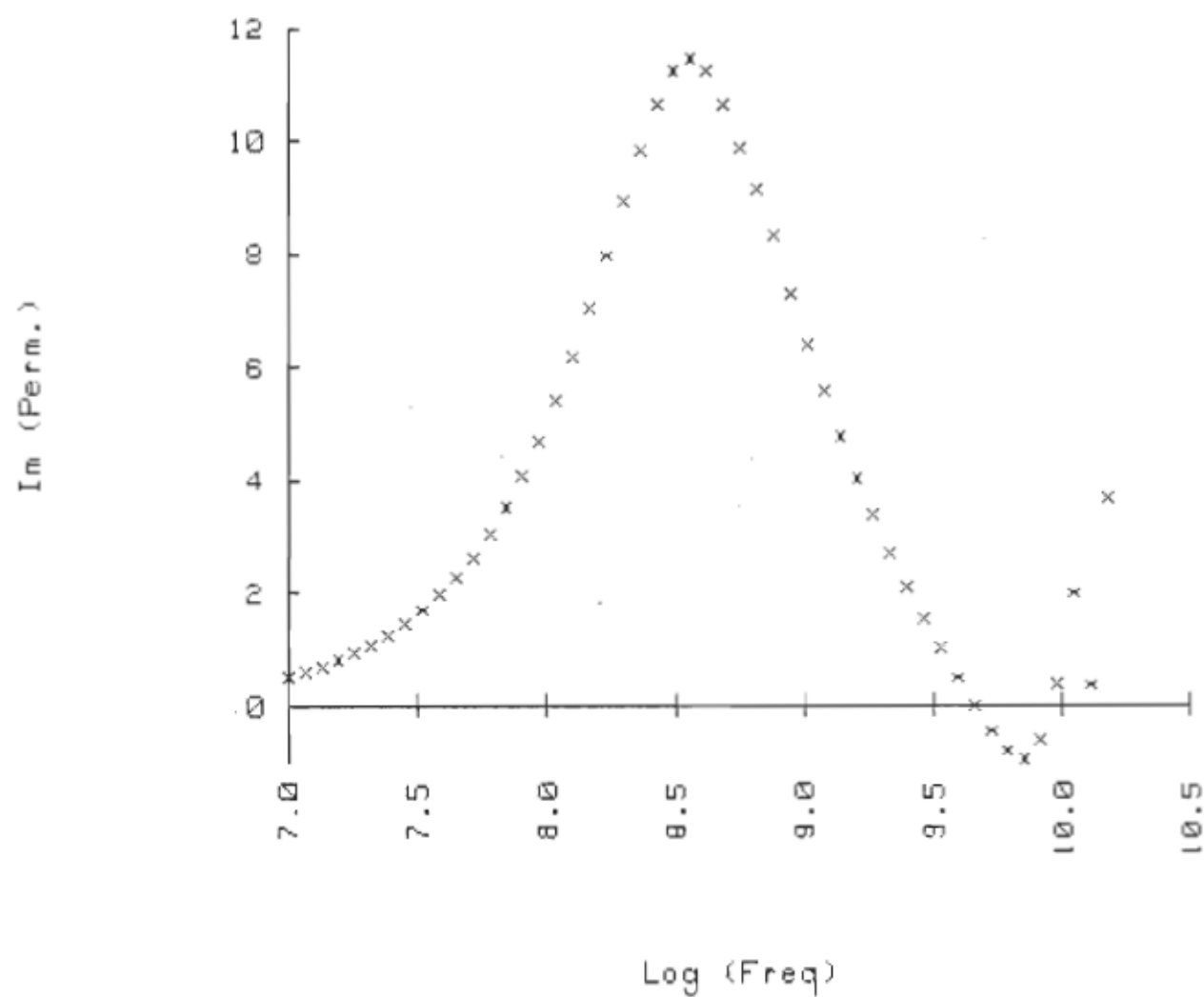
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 | Variable # 4 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | .01000 | 7.00000 | 20.98000 | .51390 |
| 2 | .01161 | 7.06483 | 20.98000 | .59650 |
| 3 | .01348 | 7.12969 | 20.97000 | .69250 |
| 4 | .01565 | 7.19451 | 20.97000 | .80380 |
| 5 | .01817 | 7.25935 | 20.96000 | .93290 |
| 6 | .02109 | 7.32408 | 20.95000 | 1.08300 |
| 7 | .02449 | 7.38899 | 20.93000 | 1.25600 |
| 8 | .02843 | 7.45378 | 20.91000 | 1.45800 |
| 9 | .03300 | 7.51851 | 20.88000 | 1.69100 |
| 10 | .03831 | 7.58331 | 20.84000 | 1.96100 |
| 11 | .04448 | 7.64816 | 20.79000 | 2.27300 |
| 12 | .05164 | 7.71299 | 20.71000 | 2.63300 |
| 13 | .05995 | 7.77779 | 20.62000 | 3.04800 |
| 14 | .06960 | 7.84261 | 20.49000 | 3.52500 |
| 15 | .08081 | 7.90747 | 20.32000 | 4.07100 |
| 16 | .09382 | 7.97230 | 20.09000 | 4.69200 |
| 17 | .10890 | 8.03703 | 19.77000 | 5.39400 |
| 18 | .12640 | 8.10175 | 19.36000 | 6.17700 |
| 19 | .14680 | 8.16673 | 18.81000 | 7.03900 |

| | | | | |
|----|----------|----------|----------|----------|
| 20 | .17040 | 8.23147 | 18.09000 | 7.96300 |
| 21 | .19790 | 8.29645 | 17.15000 | 8.91800 |
| 22 | .22970 | 8.36116 | 15.96000 | 9.84800 |
| 23 | .26670 | 8.42602 | 14.48000 | 10.66000 |
| 24 | .30960 | 8.49080 | 12.74000 | 11.25000 |
| 25 | .35940 | 8.55558 | 10.81000 | 11.47000 |
| 26 | .41730 | 8.62045 | 8.87900 | 11.26000 |
| 27 | .48450 | 8.68529 | 7.15500 | 10.66000 |
| 28 | .56250 | 8.75012 | 5.76200 | 9.88400 |
| 29 | .65300 | 8.81491 | 4.58700 | 9.12900 |
| 30 | .75810 | 8.87973 | 3.46200 | 8.31100 |
| 31 | .88010 | 8.94453 | 2.56700 | 7.29900 |
| 32 | 1.02200 | 9.00945 | 2.00000 | 6.41100 |
| 33 | 1.18600 | 9.07408 | 1.40400 | 5.59800 |
| 34 | 1.37700 | 9.13893 | 1.07300 | 4.74700 |
| 35 | 1.59900 | 9.20385 | .71600 | 4.03500 |
| 36 | 1.85600 | 9.26858 | .55060 | 3.37200 |
| 37 | 2.15500 | 9.33345 | .41090 | 2.70500 |
| 38 | 2.50200 | 9.39829 | .31050 | 2.10300 |
| 39 | 2.90500 | 9.46315 | .28040 | 1.54900 |
| 40 | 3.37200 | 9.52789 | .30270 | 1.03700 |
| 41 | 3.91500 | 9.59273 | .37820 | .49010 |
| 42 | 4.54500 | 9.65753 | .61390 | .01191 |
| 43 | 5.27700 | 9.72239 | .98100 | -.45220 |
| 44 | 6.12600 | 9.78718 | 1.50500 | -.79740 |
| 45 | 7.11200 | 9.85199 | 2.28000 | -.93240 |
| 46 | 8.25700 | 9.91682 | 3.16000 | -.60920 |
| 47 | 9.58600 | 9.98164 | 3.86800 | .38420 |
| 48 | 11.13000 | 10.04650 | 3.87600 | 1.99100 |
| 49 | 12.92000 | 10.11126 | 2.50800 | .35870 |
| 50 | 15.00000 | 10.17609 | -.28970 | 3.68100 |

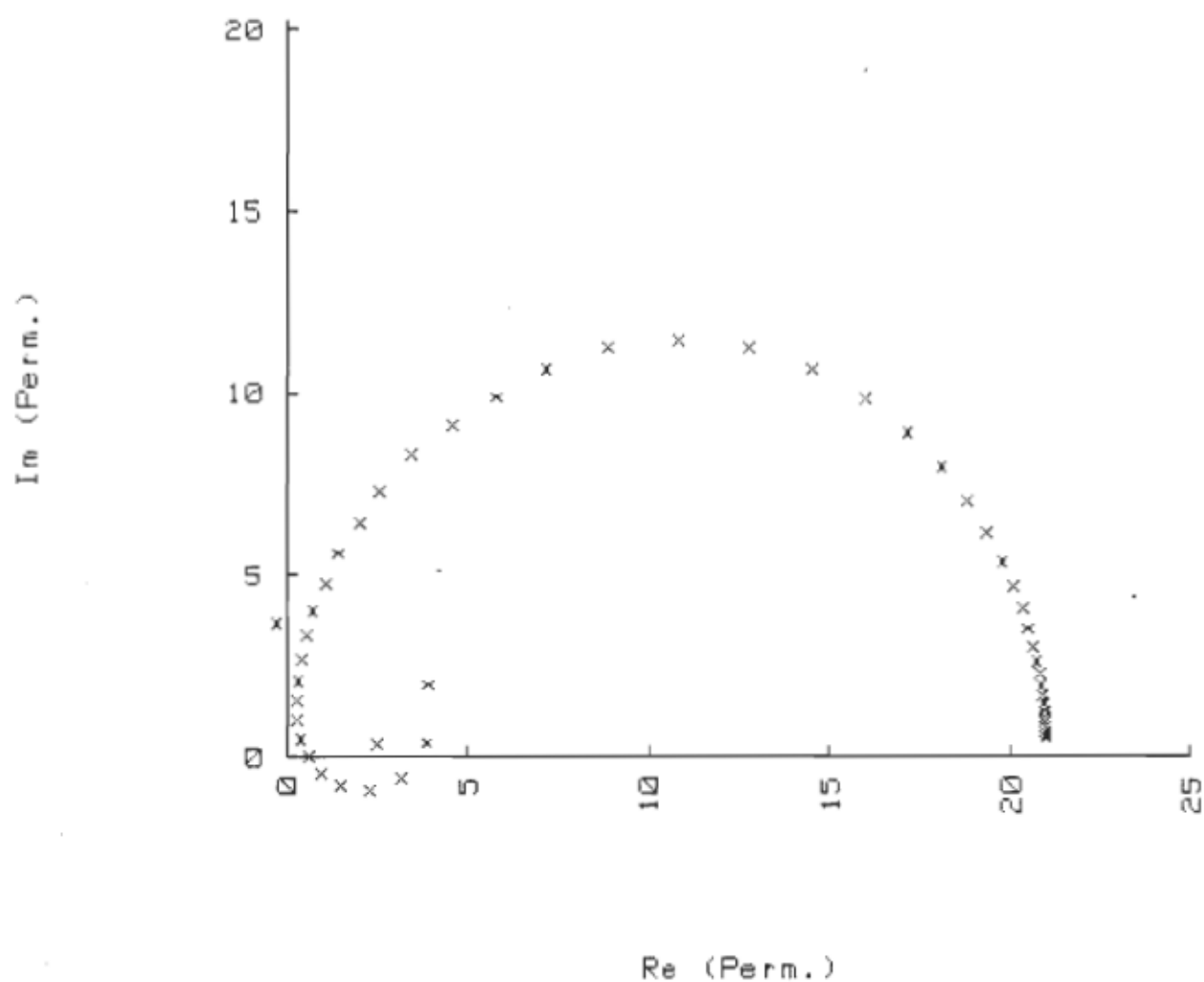
1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25°C



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
1- Propanol  25 °C
```

Data file name: 3PR018:T14
 Number of observations: 50
 Number of variables: 4

Variables names:

1. Freq (GHz)
2. Log (Freq)
3. Re (Perm.)
4. Im (Perm.)

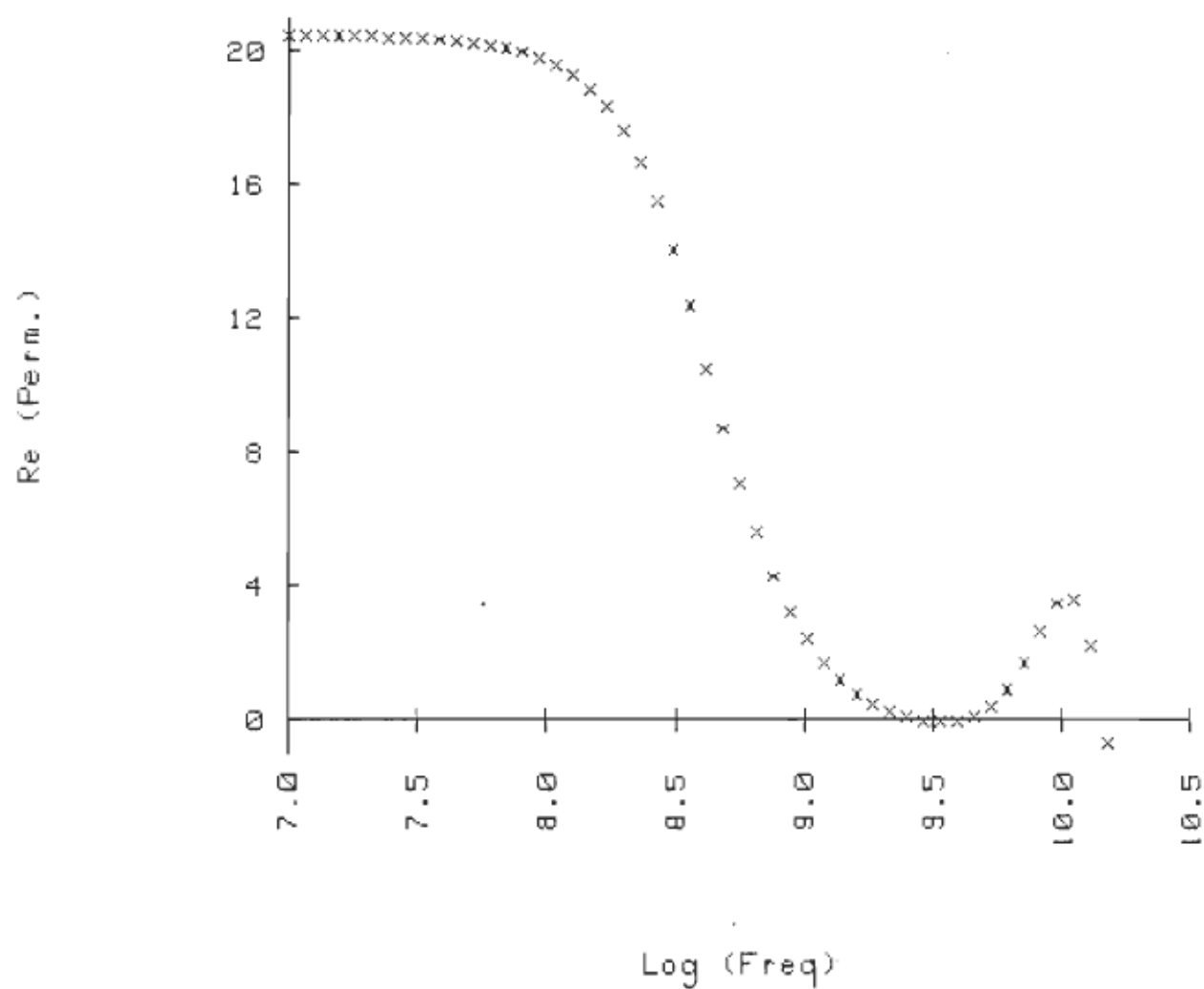
Subfiles: NONE

1- Propanol 25 °C

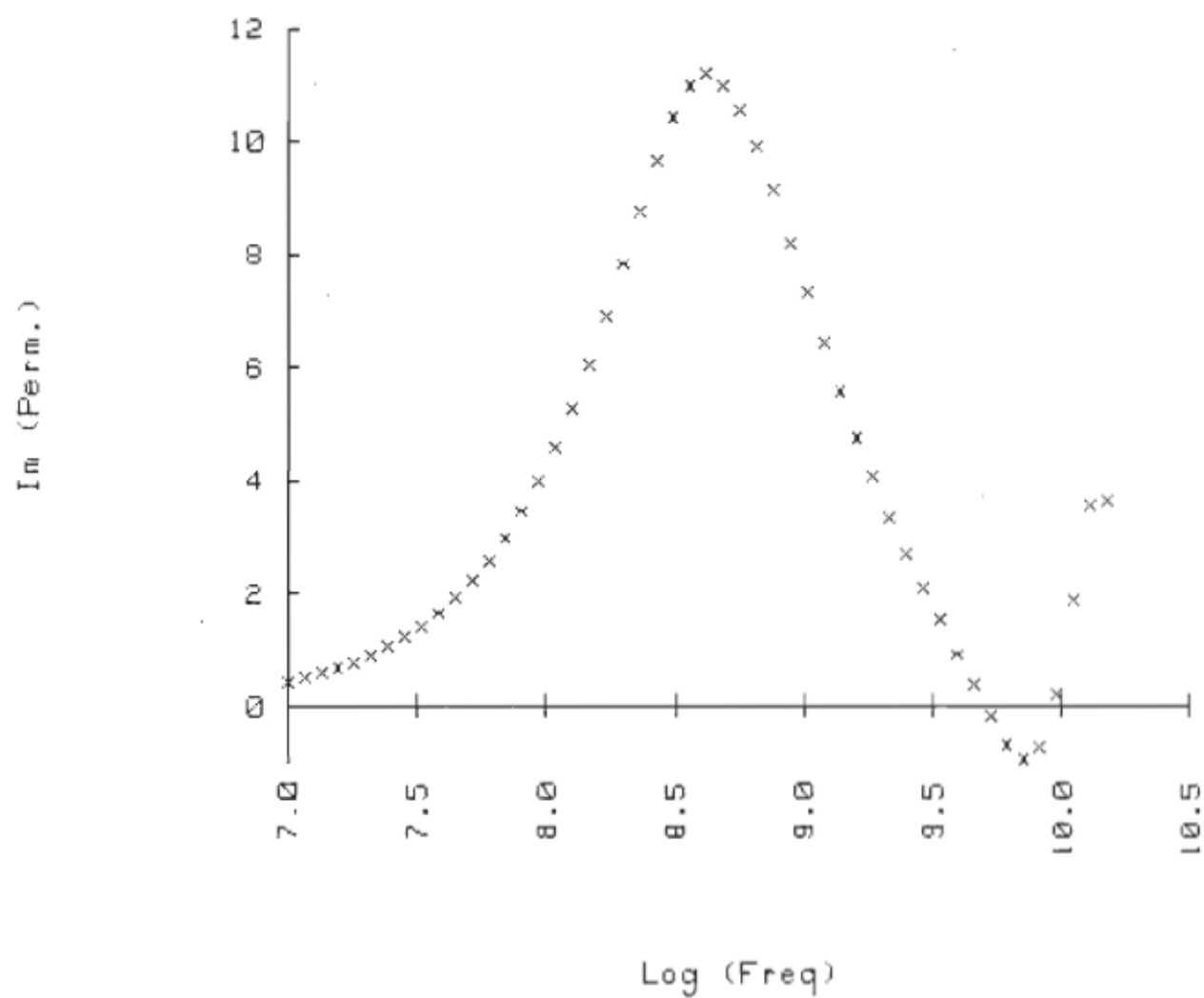
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 | Variable # 4 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | .01000 | 7.00000 | 20.45000 | .43250 |
| 2 | .01161 | 7.06483 | 20.45000 | .50200 |
| 3 | .01348 | 7.12969 | 20.45000 | .58280 |
| 4 | .01565 | 7.19451 | 20.44000 | .67650 |
| 5 | .01817 | 7.25935 | 20.43000 | .78530 |
| 6 | .02109 | 7.32408 | 20.43000 | .91150 |
| 7 | .02449 | 7.38899 | 20.41000 | 1.05800 |
| 8 | .02843 | 7.45378 | 20.40000 | 1.22800 |
| 9 | .03300 | 7.51851 | 20.38000 | 1.42500 |
| 10 | .03831 | 7.58331 | 20.35000 | 1.65300 |
| 11 | .04448 | 7.64816 | 20.31000 | 1.91700 |
| 12 | .05164 | 7.71299 | 20.26000 | 2.22200 |
| 13 | .05995 | 7.77779 | 20.19000 | 2.57500 |
| 14 | .06960 | 7.84261 | 20.10000 | 2.98200 |
| 15 | .08081 | 7.90747 | 19.98000 | 3.45100 |
| 16 | .09382 | 7.97230 | 19.81000 | 3.98700 |
| 17 | .10890 | 8.03703 | 19.59000 | 4.59900 |
| 18 | .12640 | 8.10175 | 19.29000 | 5.29200 |
| 19 | .14680 | 8.16673 | 18.88000 | 6.06600 |

| | | | | |
|----|----------|----------|----------|----------|
| 20 | .17040 | 8.23147 | 18.34000 | 6.91900 |
| 21 | .19790 | 8.29645 | 17.63000 | 7.83200 |
| 22 | .22970 | 8.36116 | 16.70000 | 8.77100 |
| 23 | .26670 | 8.42602 | 15.51000 | 9.67600 |
| 24 | .30960 | 8.49080 | 14.06000 | 10.45000 |
| 25 | .35940 | 8.55558 | 12.36000 | 10.99000 |
| 26 | .41730 | 8.62045 | 10.53000 | 11.19000 |
| 27 | .48450 | 8.68529 | 8.71600 | 11.01000 |
| 28 | .56250 | 8.75012 | 7.06900 | 10.55000 |
| 29 | .65300 | 8.81491 | 5.60500 | 9.92300 |
| 30 | .75810 | 8.87973 | 4.28600 | 9.14400 |
| 31 | .88010 | 8.94453 | 3.21600 | 8.21400 |
| 32 | 1.02200 | 9.00945 | 2.40100 | 7.33100 |
| 33 | 1.18600 | 9.07408 | 1.67400 | 6.43900 |
| 34 | 1.37700 | 9.13893 | 1.19500 | 5.58200 |
| 35 | 1.59900 | 9.20385 | .74420 | 4.77700 |
| 36 | 1.85600 | 9.26858 | .45920 | 4.07000 |
| 37 | 2.15500 | 9.33345 | .25460 | 3.36400 |
| 38 | 2.50200 | 9.39829 | .09169 | 2.70900 |
| 39 | 2.90500 | 9.46315 | -.01017 | 2.10700 |
| 40 | 3.37200 | 9.52789 | -.07103 | 1.54100 |
| 41 | 3.91500 | 9.59273 | -.05873 | .91850 |
| 42 | 4.54500 | 9.65753 | .09142 | .37820 |
| 43 | 5.27700 | 9.72239 | .39870 | -.18630 |
| 44 | 6.12600 | 9.78718 | .88330 | -.67310 |
| 45 | 7.11200 | 9.85199 | 1.69900 | -.95190 |
| 46 | 8.25700 | 9.91682 | 2.67000 | -.74440 |
| 47 | 9.58600 | 9.98164 | 3.48700 | .22170 |
| 48 | 11.13000 | 10.04650 | 3.57300 | 1.88500 |
| 49 | 12.92000 | 10.11126 | 2.20000 | 3.55600 |
| 50 | 15.00000 | 10.17609 | -.72120 | 3.65300 |

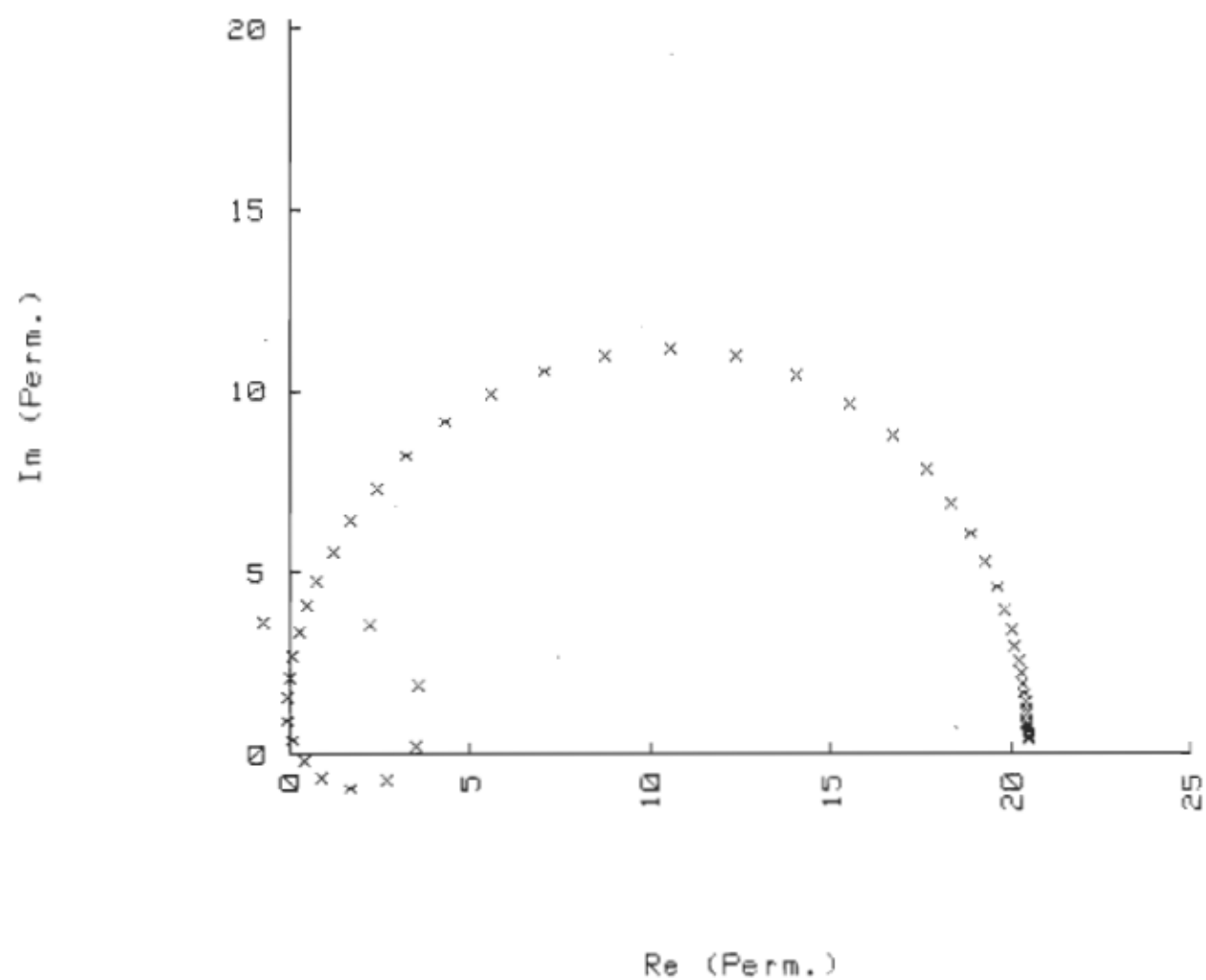
1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25 °C



1- Propanol 25 °C



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
1- Propanol  0 °C
```

Data file name: 9PR019:T14
 Number of observations: 50
 Number of variables: 4

Variables names:
 1. Freq (GHz)
 2. Log (Freq)
 3. Re (Perm.)
 4. Im (Perm.)

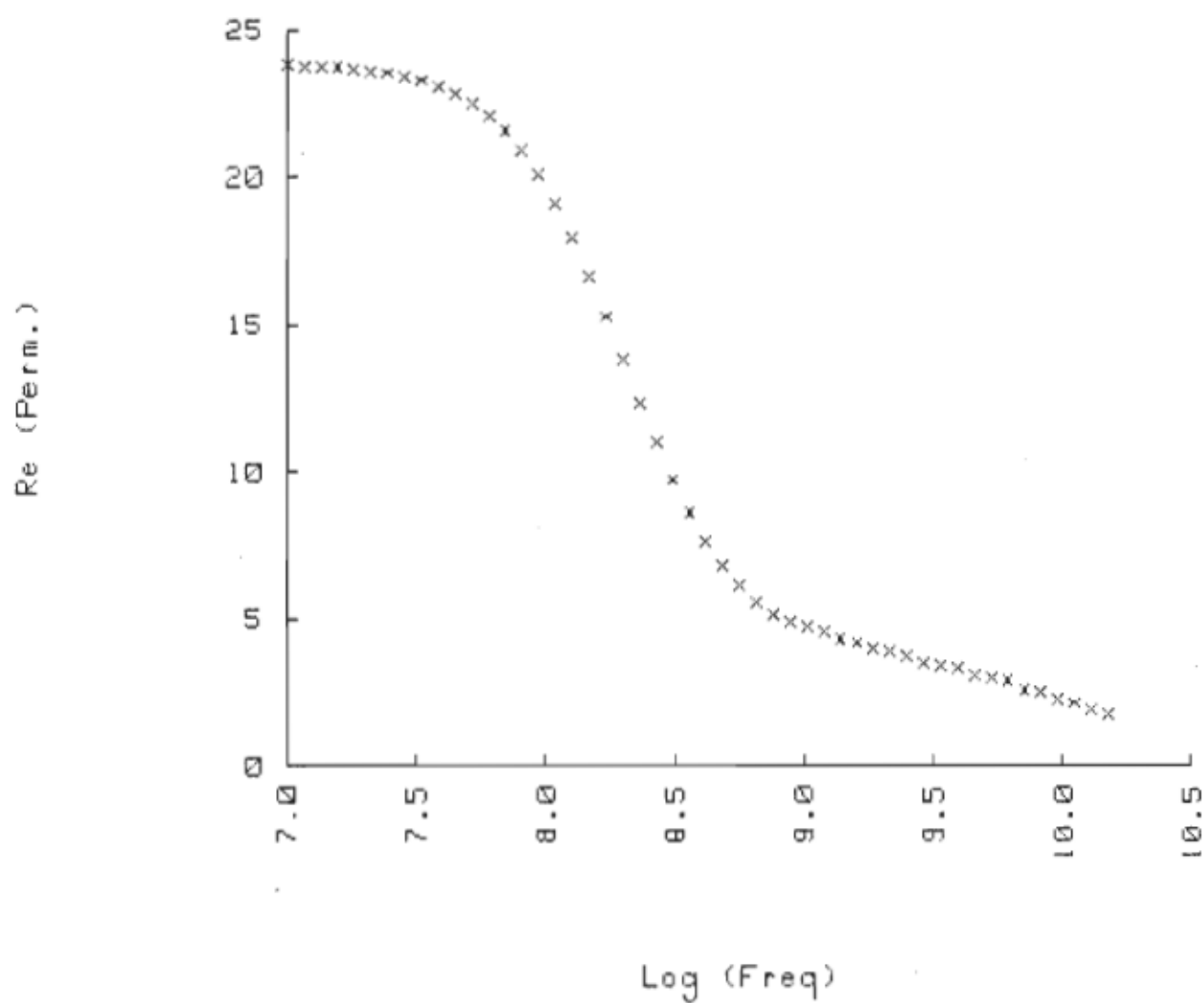
Subfiles: NONE

1- Propanol 0 °C

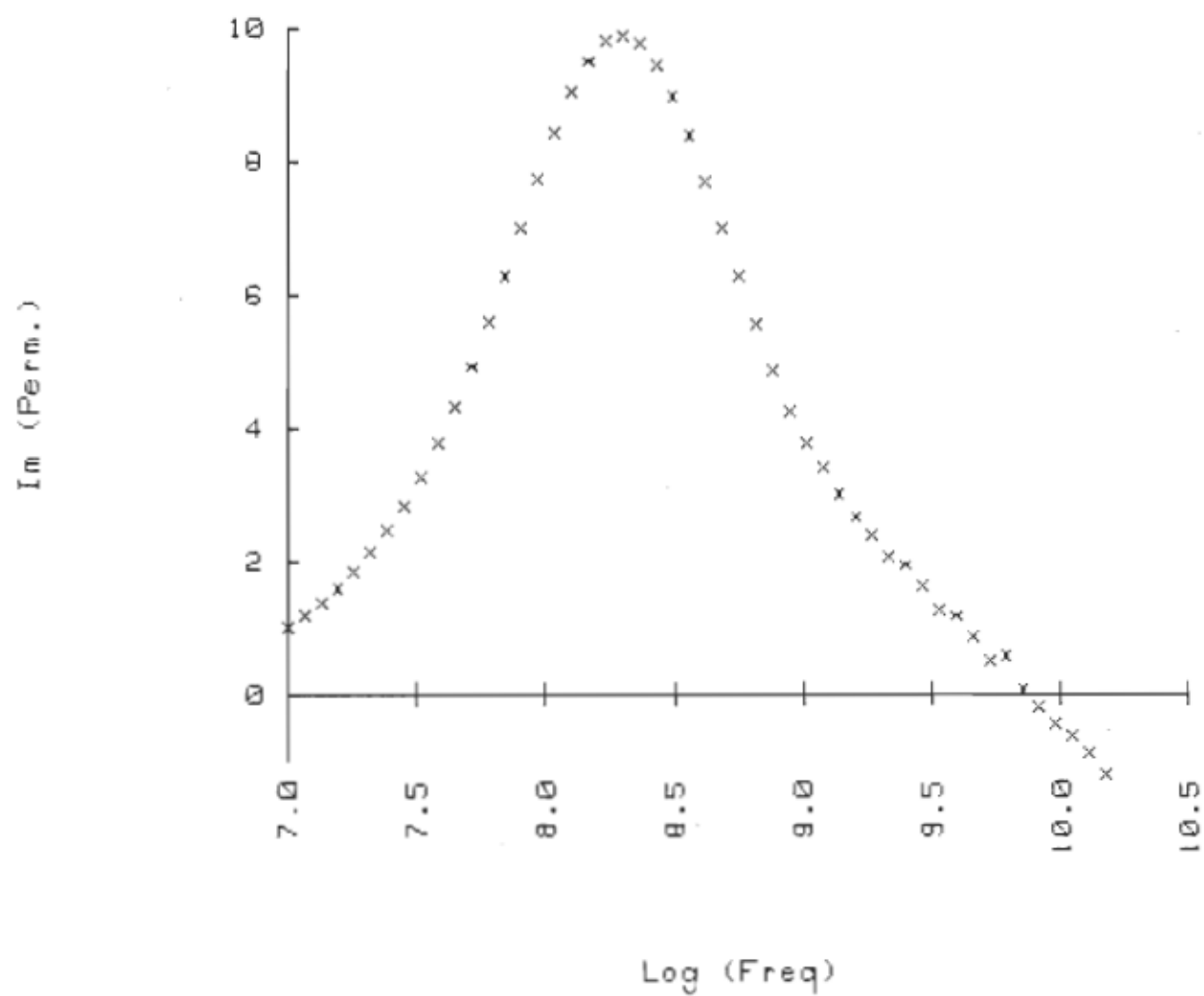
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 | Variable # 4 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | .01000 | 7.00000 | 23.77000 | 1.01700 |
| 2 | .01161 | 7.06483 | 23.75000 | 1.17900 |
| 3 | .01348 | 7.12969 | 23.73000 | 1.36700 |
| 4 | .01565 | 7.19451 | 23.70000 | 1.58500 |
| 5 | .01817 | 7.25935 | 23.65000 | 1.83600 |
| 6 | .02109 | 7.32408 | 23.59000 | 2.12500 |
| 7 | .02449 | 7.38899 | 23.51000 | 2.45700 |
| 8 | .02843 | 7.45378 | 23.41000 | 2.83700 |
| 9 | .03300 | 7.51851 | 23.27000 | 3.26900 |
| 10 | .03831 | 7.58331 | 23.08000 | 3.75800 |
| 11 | .04448 | 7.64816 | 22.84000 | 4.30600 |
| 12 | .05164 | 7.71299 | 22.51000 | 4.91300 |
| 13 | .05995 | 7.77779 | 22.10000 | 5.57500 |
| 14 | .06960 | 7.84261 | 21.57000 | 6.28000 |
| 15 | .08081 | 7.90747 | 20.90000 | 7.01100 |
| 16 | .09382 | 7.97230 | 20.08000 | 7.73900 |
| 17 | .10890 | 8.03703 | 19.09000 | 8.42700 |
| 18 | .12640 | 8.10175 | 17.94000 | 9.02800 |
| 19 | .14680 | 8.16673 | 16.65000 | 9.49500 |

| | | | | |
|----|----------|----------|----------|----------|
| 20 | .17040 | 8.23147 | 15.25000 | 9.78600 |
| 21 | .19790 | 8.29645 | 13.79000 | 9.87300 |
| 22 | .22970 | 8.36116 | 12.35000 | 9.75000 |
| 23 | .26670 | 8.42602 | 10.98000 | 9.43300 |
| 24 | .30960 | 8.49080 | 9.71900 | 8.95800 |
| 25 | .35940 | 8.55558 | 8.60100 | 8.36900 |
| 26 | .41730 | 8.62045 | 7.63100 | 7.70800 |
| 27 | .48450 | 8.68529 | 6.80400 | 7.00700 |
| 28 | .56250 | 8.75012 | 6.11400 | 6.28600 |
| 29 | .65300 | 8.81491 | 5.56600 | 5.56000 |
| 30 | .75810 | 8.87973 | 5.17200 | 4.85900 |
| 31 | .88010 | 8.94453 | 4.92500 | 4.24700 |
| 32 | 1.02200 | 9.00945 | 4.74900 | 3.77900 |
| 33 | 1.18600 | 9.07408 | 4.53500 | 3.40700 |
| 34 | 1.37700 | 9.13893 | 4.31400 | 3.01100 |
| 35 | 1.59900 | 9.20385 | 4.18700 | 2.66100 |
| 36 | 1.85600 | 9.26858 | 4.00700 | 2.38700 |
| 37 | 2.15500 | 9.33345 | 3.90900 | 2.06900 |
| 38 | 2.50200 | 9.39829 | 3.73200 | 1.93400 |
| 39 | 2.90500 | 9.46315 | 3.51400 | 1.61600 |
| 40 | 3.37200 | 9.52789 | 3.43100 | 1.26700 |
| 41 | 3.91500 | 9.59273 | 3.33600 | 1.16900 |
| 42 | 4.54500 | 9.65753 | 3.05700 | .86630 |
| 43 | 5.27700 | 9.72239 | 3.01700 | .51000 |
| 44 | 6.12600 | 9.78718 | 2.93600 | .55750 |
| 45 | 7.11200 | 9.85199 | 2.60600 | .06369 |
| 46 | 8.25700 | 9.91682 | 2.51700 | -.19530 |
| 47 | 9.58600 | 9.98164 | 2.27800 | -.45720 |
| 48 | 11.13000 | 10.04650 | 2.12400 | -.64340 |
| 49 | 12.92000 | 10.11126 | 1.92500 | -.88240 |
| 50 | 15.00000 | 10.17609 | 1.74200 | -1.19800 |

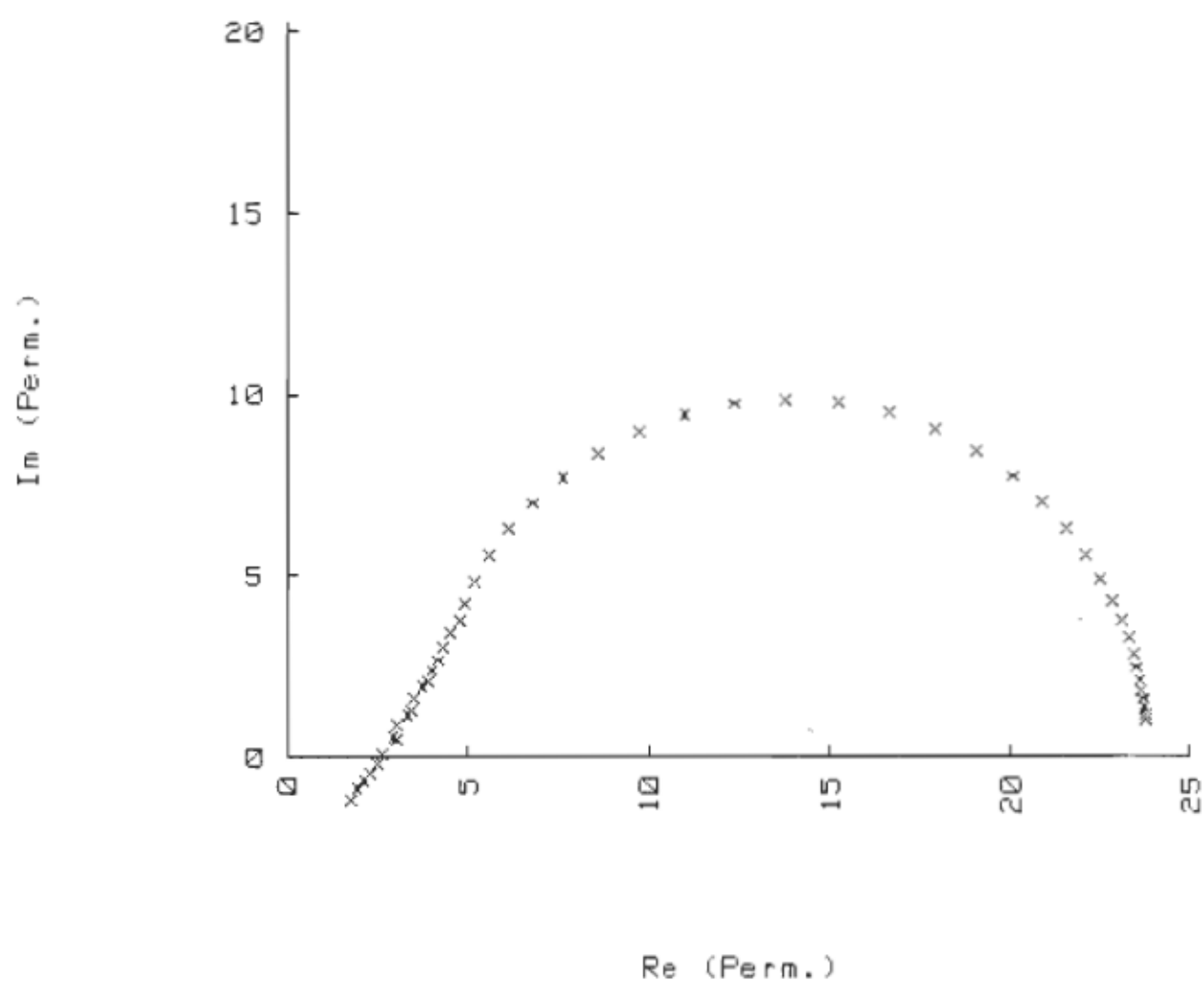
1- Propanol 0 °C



1- Propanol 0 °C



1- Propanol 0 °C



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
1- Butanol 25 °C
```

Data file name: 4BUT20:T14
 Number of observations: 42
 Number of variables: 4

Variables names:
 1. Freq (GHz)
 2. Log (Freq)
 3. Re (Perm.)
 4. Im (Perm.)

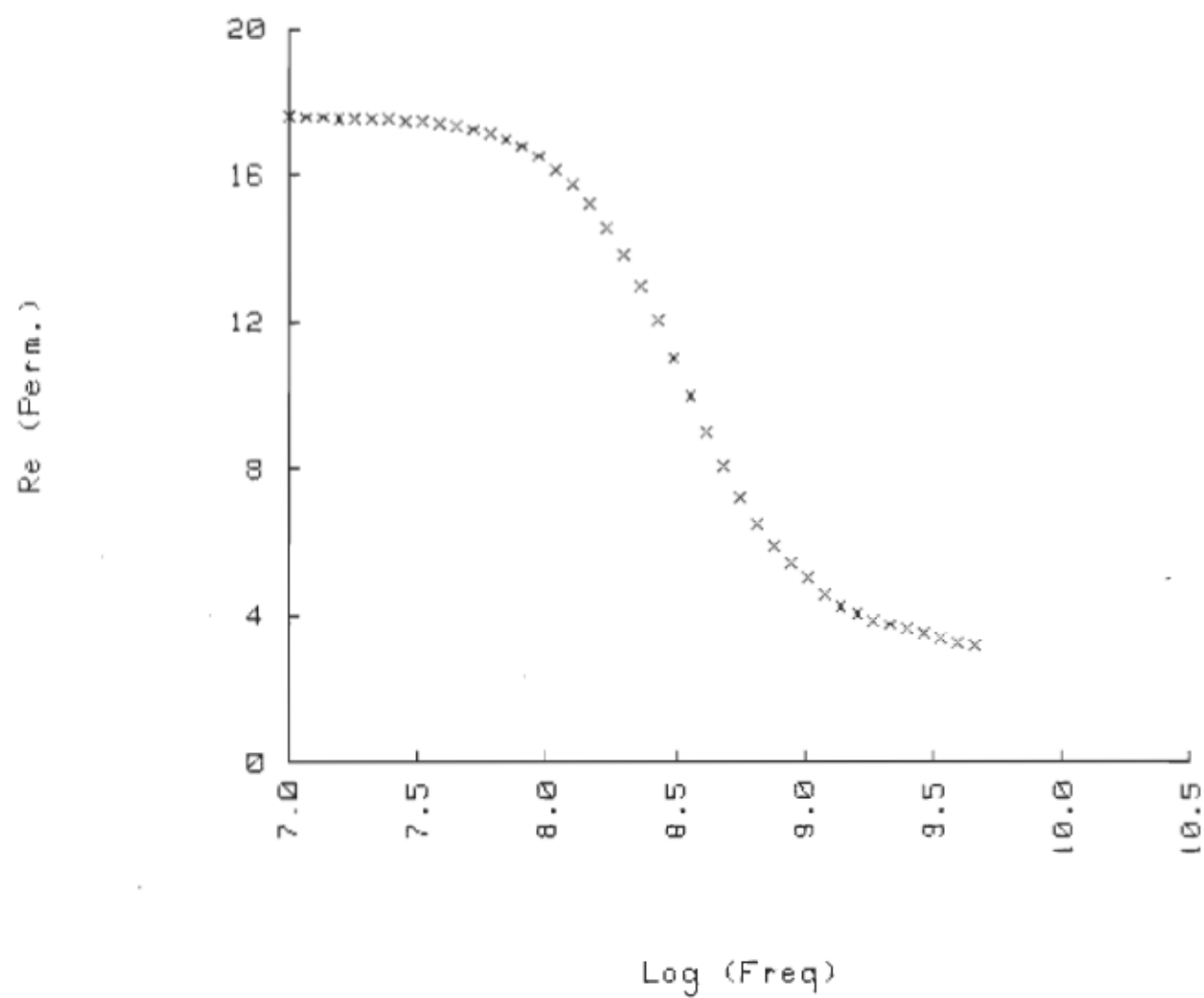
Subfiles: NONE

1- Butanol 25 °C

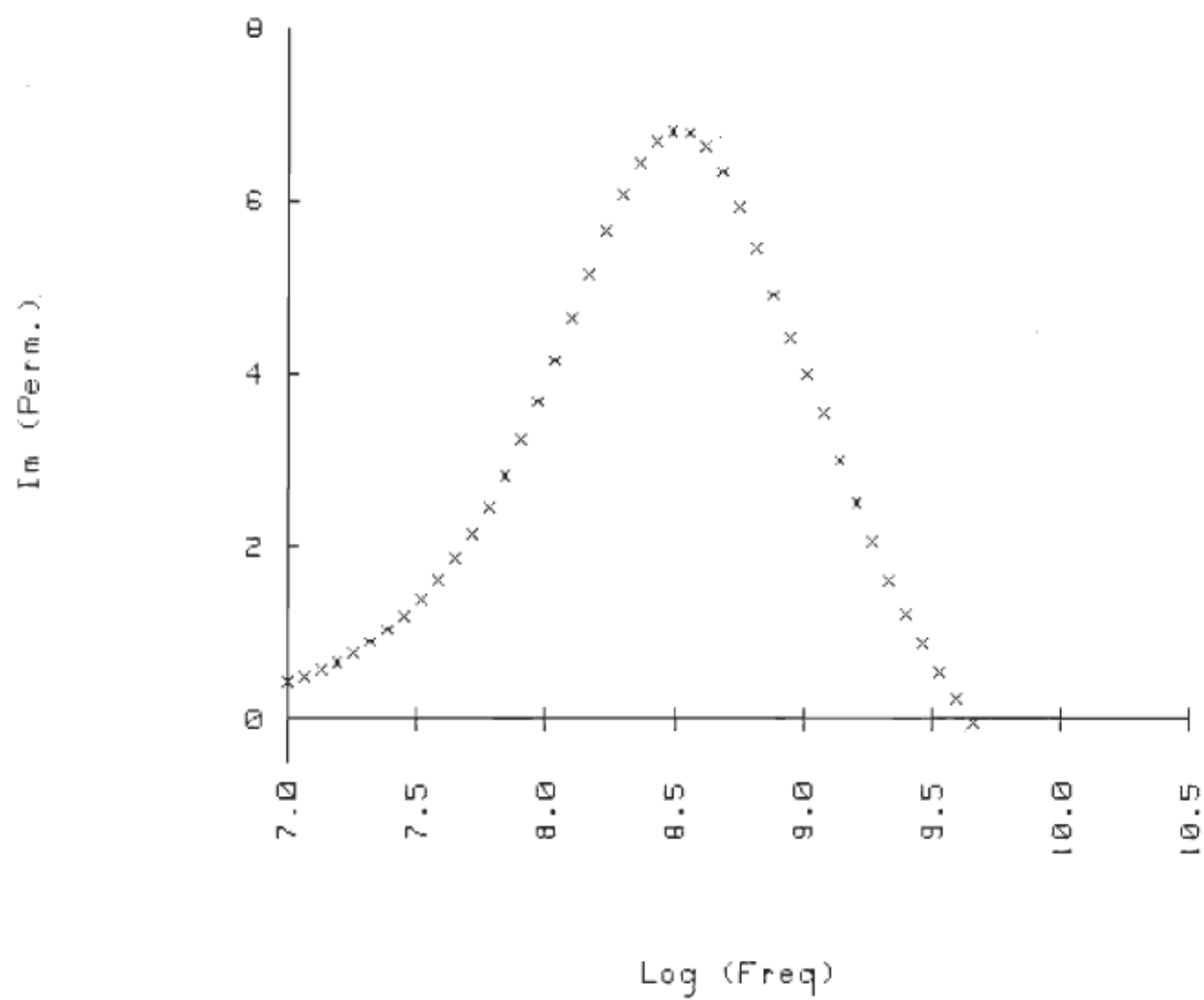
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 | Variable # 4 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | .01000 | 7.00000 | 17.57000 | .42550 |
| 2 | .01161 | 7.06483 | 17.56000 | .49380 |
| 3 | .01348 | 7.12969 | 17.56000 | .57300 |
| 4 | .01565 | 7.19451 | 17.55000 | .66480 |
| 5 | .01817 | 7.25935 | 17.54000 | .77120 |
| 6 | .02109 | 7.32408 | 17.52000 | .89430 |
| 7 | .02449 | 7.38899 | 17.50000 | 1.03700 |
| 8 | .02843 | 7.45378 | 17.47000 | 1.20100 |
| 9 | .03300 | 7.51851 | 17.44000 | 1.39100 |
| 10 | .03831 | 7.58331 | 17.39000 | 1.60800 |
| 11 | .04448 | 7.64816 | 17.32000 | 1.85800 |
| 12 | .05164 | 7.71299 | 17.23000 | 2.14300 |
| 13 | .05995 | 7.77779 | 17.12000 | 2.46600 |
| 14 | .06960 | 7.84261 | 16.96000 | 2.82900 |
| 15 | .08081 | 7.90747 | 16.76000 | 3.23300 |
| 16 | .09382 | 7.97230 | 16.50000 | 3.67600 |
| 17 | .10890 | 8.03703 | 16.16000 | 4.15300 |
| 18 | .12640 | 8.10175 | 15.74000 | 4.65200 |
| 19 | .14680 | 8.16673 | 15.21000 | 5.15700 |

| | | | | |
|----|---------|---------|----------|---------|
| 20 | .17040 | 8.23147 | 14.57000 | 5.64400 |
| 21 | .19790 | 8.29645 | 13.82000 | 6.00400 |
| 22 | .22970 | 8.36116 | 12.96000 | 6.44500 |
| 23 | .26670 | 8.42602 | 12.02000 | 6.69500 |
| 24 | .30960 | 8.49080 | 11.02000 | 6.81500 |
| 25 | .35940 | 8.55558 | 10.01000 | 6.79400 |
| 26 | .41730 | 8.62045 | 9.02400 | 6.63400 |
| 27 | .48450 | 8.68529 | 8.08800 | 6.34600 |
| 28 | .56250 | 8.75012 | 7.23400 | 5.94300 |
| 29 | .65300 | 8.81491 | 6.49700 | 5.44800 |
| 30 | .75810 | 8.87973 | 5.90900 | 4.91000 |
| 31 | .88010 | 8.94453 | 5.45600 | 4.41300 |
| 32 | 1.02200 | 9.00945 | 5.04000 | 3.99500 |
| 33 | 1.18600 | 9.07408 | 4.58900 | 3.55200 |
| 34 | 1.37700 | 9.13893 | 4.23600 | 3.00100 |
| 35 | 1.59900 | 9.20385 | 4.03900 | 2.51500 |
| 36 | 1.85600 | 9.26858 | 3.84300 | 2.06300 |
| 37 | 2.15500 | 9.33345 | 3.75000 | 1.62300 |
| 38 | 2.50200 | 9.39829 | 3.63800 | 1.22900 |
| 39 | 2.90500 | 9.46315 | 3.51500 | .87770 |
| 40 | 3.37200 | 9.52789 | 3.37200 | .53760 |
| 41 | 3.91500 | 9.59273 | 3.27300 | .22890 |
| 42 | 4.54500 | 9.65753 | 3.18500 | -.03596 |

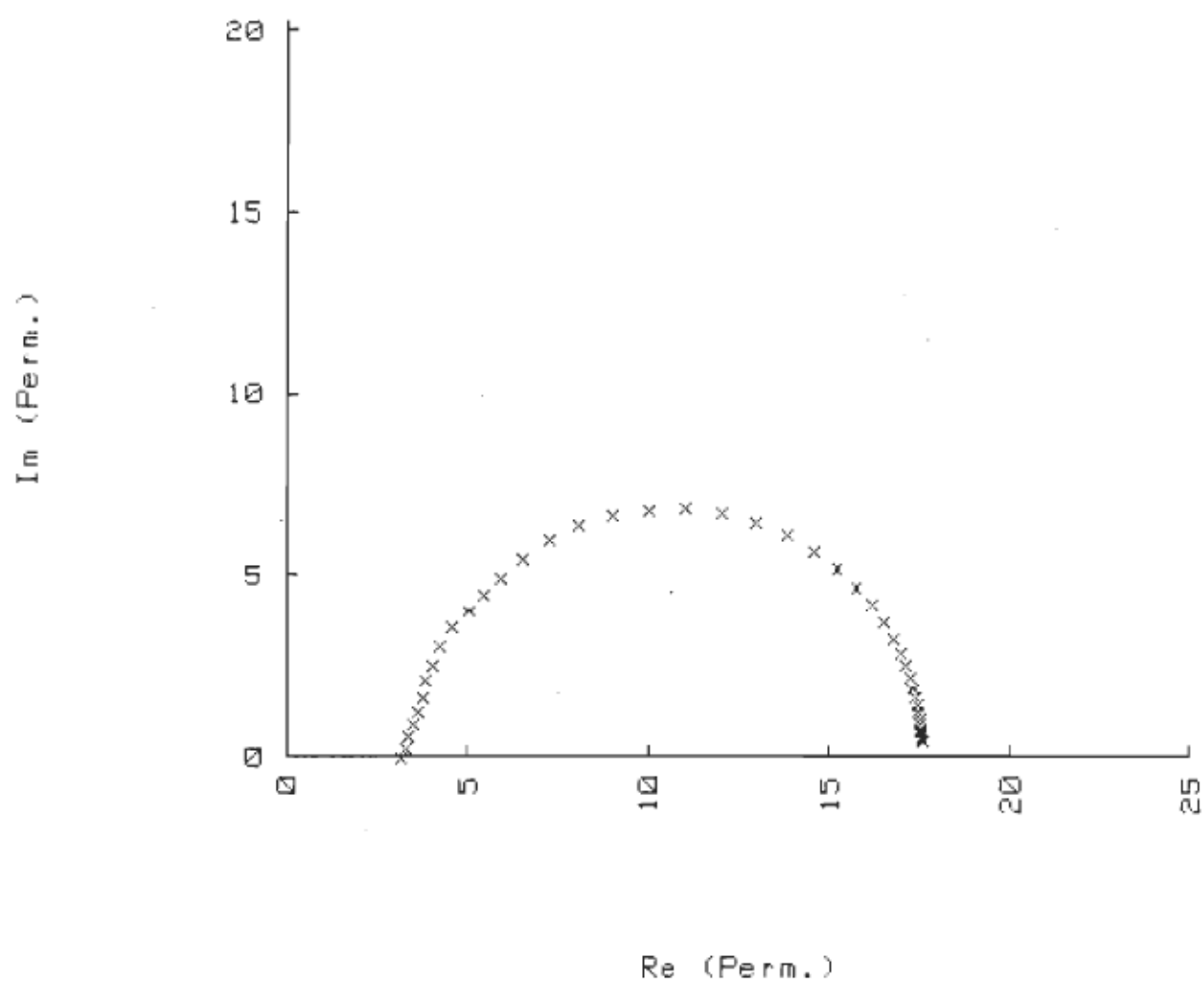
1- Butanol 25 °C



1- Butanol 25 °C



1- Butanol 25 °C



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
1- Butanol 25 °C
```

Data file name: 4BUT21:T14
 Number of observations: 70
 Number of variables: 3

Variables names:
 1. t (psec)
 2. PHI(t) 2ie
 3. PHI(t) 3ie

Subfiles: NONE

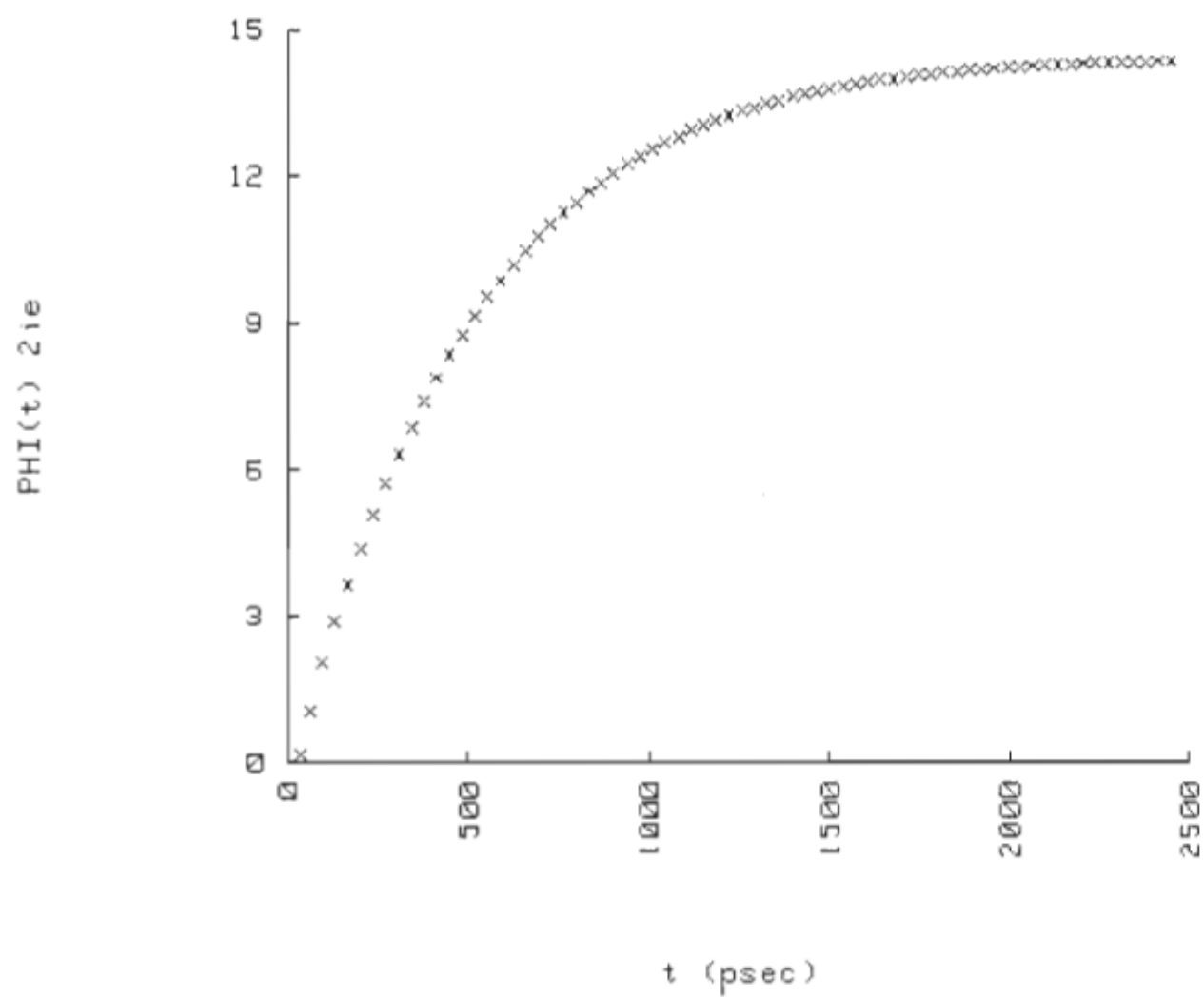
1- Butanol 25 °C

| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 |
|------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 35.00000 | .14600 | .06920 |
| 2 | 61.00000 | 1.05400 | 1.26400 |
| 3 | 96.00000 | 2.04700 | 2.23400 |
| 4 | 131.00000 | 2.88600 | 3.03800 |
| 5 | 166.00000 | 3.64400 | 3.79200 |
| 6 | 201.00000 | 4.37300 | 4.51500 |
| 7 | 237.00000 | 5.05900 | 5.19500 |
| 8 | 272.00000 | 5.70000 | 5.83000 |
| 9 | 307.00000 | 6.29900 | 6.42000 |
| 10 | 342.00000 | 6.85800 | 6.96900 |
| 11 | 377.00000 | 7.38000 | 7.47900 |
| 12 | 412.00000 | 7.86700 | 7.95400 |
| 13 | 447.00000 | 8.32100 | 8.39600 |
| 14 | 482.00000 | 8.74400 | 8.80700 |
| 15 | 517.00000 | 9.14000 | 9.18900 |
| 16 | 552.00000 | 9.51000 | 9.54400 |
| 17 | 588.00000 | 9.85100 | 9.87400 |
| 18 | 623.00000 | 10.17000 | 10.18000 |
| 19 | 658.00000 | 10.46700 | 10.46500 |
| 20 | | | |

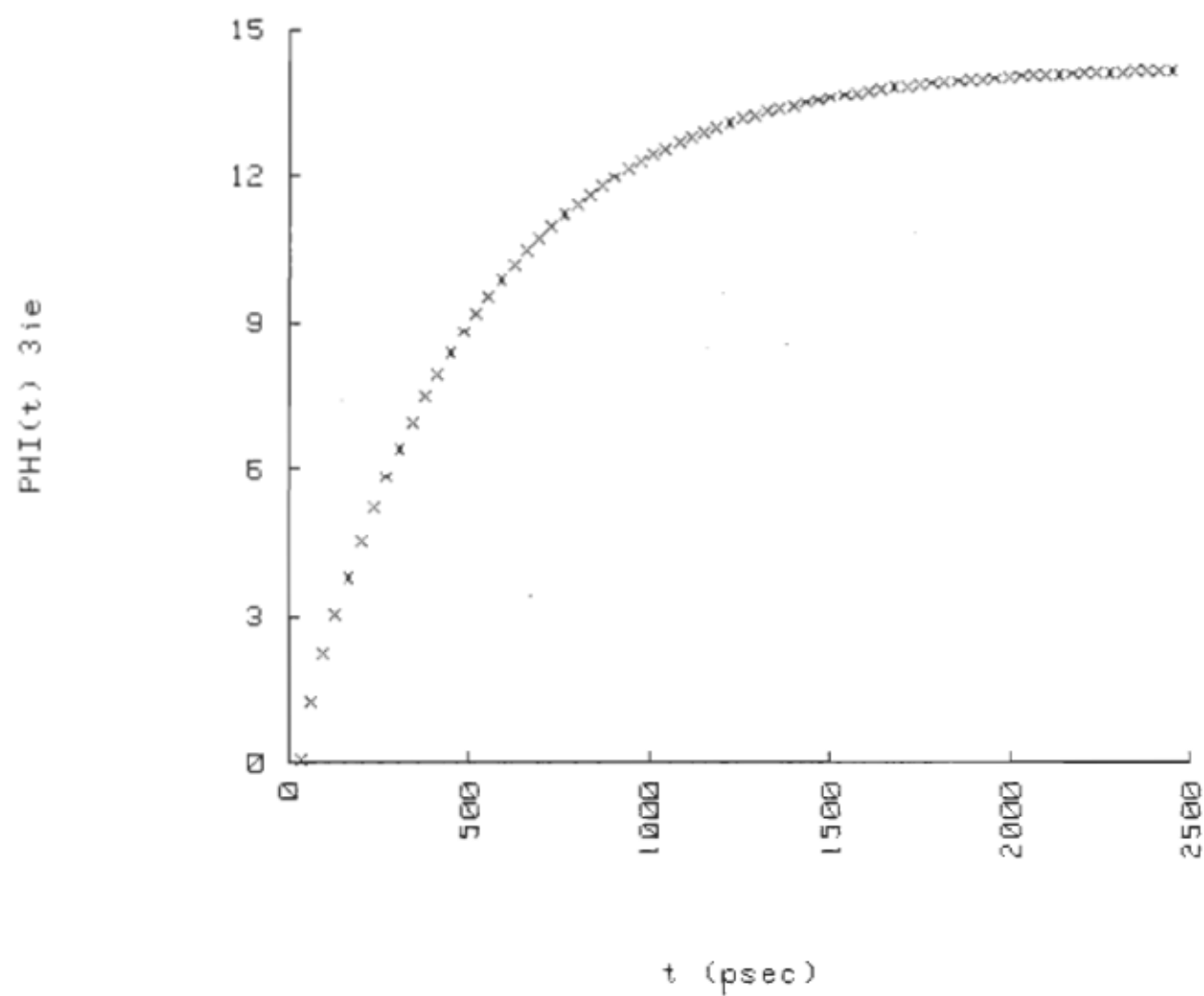
| | | | |
|----|------------|----------|----------|
| 21 | 693.00000 | 10.74500 | 10.72900 |
| 22 | 728.00000 | 11.00000 | 10.97500 |
| 23 | 763.00000 | 11.24400 | 11.20500 |
| 24 | 798.00000 | 11.46900 | 11.41800 |
| 25 | 833.00000 | 11.67900 | 11.61800 |
| 26 | 868.00000 | 11.87400 | 11.80400 |
| 27 | 903.00000 | 12.05800 | 11.97800 |
| 28 | 938.00000 | 12.23000 | 12.14000 |
| 29 | 974.00000 | 12.39000 | 12.29100 |
| 30 | 1009.00000 | 12.53800 | 12.43100 |
| 31 | 1044.00000 | 12.67800 | 12.56200 |
| 32 | 1079.00000 | 12.80500 | 12.68300 |
| 33 | 1114.00000 | 12.92500 | 12.79600 |
| 34 | 1149.00000 | 13.03600 | 12.90000 |
| 35 | 1184.00000 | 13.14000 | 12.99800 |
| 36 | 1219.00000 | 13.23600 | 13.08900 |
| 37 | 1254.00000 | 13.32500 | 13.17300 |
| 38 | 1289.00000 | 13.41000 | 13.25100 |
| 39 | 1324.00000 | 13.48500 | 13.32400 |
| 40 | 1359.00000 | 13.55700 | 13.39100 |
| 41 | 1395.00000 | 13.62300 | 13.45400 |
| 42 | 1430.00000 | 13.68500 | 13.51200 |
| 43 | 1465.00000 | 13.74100 | 13.56600 |
| 44 | 1500.00000 | 13.79500 | 13.61700 |
| 45 | 1535.00000 | 13.84400 | 13.66300 |
| 46 | 1570.00000 | 13.89000 | 13.70700 |
| 47 | 1605.00000 | 13.93100 | 13.74700 |
| 48 | 1640.00000 | 13.97000 | 13.78500 |
| 49 | 1675.00000 | 14.00000 | 13.81900 |
| 50 | 1710.00000 | 14.04000 | 13.85200 |
| 51 | 1745.00000 | 14.07000 | 13.88200 |
| 52 | 1780.00000 | 14.10000 | 13.91000 |
| 53 | 1815.00000 | 14.12000 | 13.93600 |

| | | | |
|----|------------|----------|----------|
| 54 | 1851.00000 | 14.15000 | 13.96000 |
| 55 | 1886.00000 | 14.17000 | 13.98200 |
| 56 | 1921.00000 | 14.19000 | 14.00000 |
| 57 | 1956.00000 | 14.21000 | 14.01100 |
| 58 | 1991.00000 | 14.22800 | 14.04000 |
| 59 | 2026.00000 | 14.24400 | 14.05700 |
| 60 | 2061.00000 | 14.25900 | 14.07200 |
| 61 | 2096.00000 | 14.27300 | 14.08700 |
| 62 | 2131.00000 | 14.28500 | 14.10000 |
| 63 | 2167.00000 | 14.29600 | 14.11000 |
| 64 | 2202.00000 | 14.30700 | 14.12400 |
| 65 | 2237.00000 | 14.31700 | 14.13500 |
| 66 | 2272.00000 | 14.32600 | 14.14500 |
| 67 | 2307.00000 | 14.33300 | 14.15400 |
| 68 | 2342.00000 | 14.34100 | 14.16300 |
| 69 | 2377.00000 | 14.34800 | 14.17100 |
| 70 | 2412.00000 | 14.35400 | 14.17800 |
| | 2447.00000 | 14.35900 | 14.18500 |

1- Butanol 25 °C



1- Butanol 25 °C



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
1- Butanol 0 °C
```

Data file name: 7BUT22:T14
 Number of observations: 43
 Number of variables: 4

Variables names:

1. Freq (GHz)
2. Log (Freq)
3. Re(Perm.)
4. Im(Perm.)

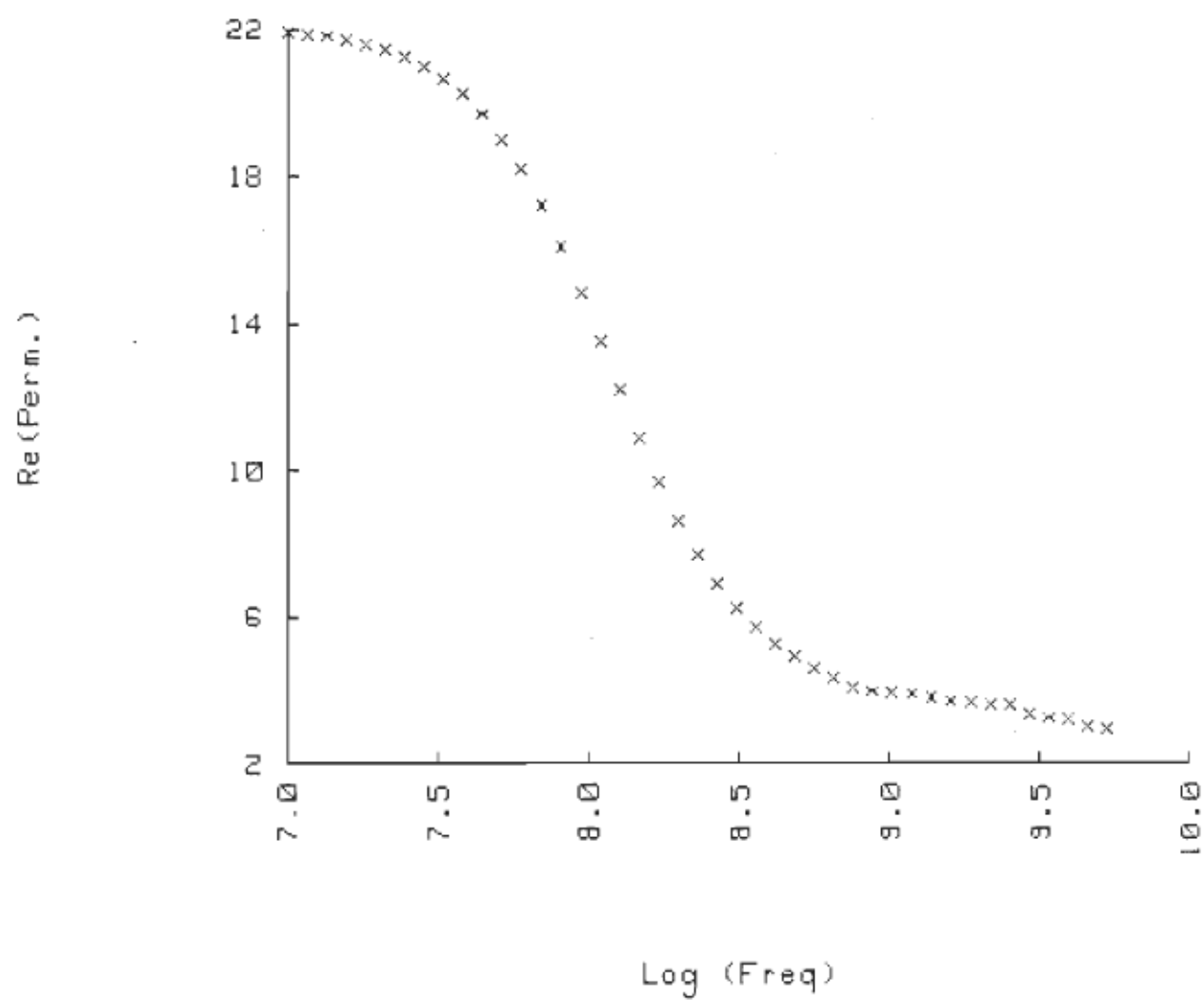
Subfiles: NONE

1- Butanol 0 °C

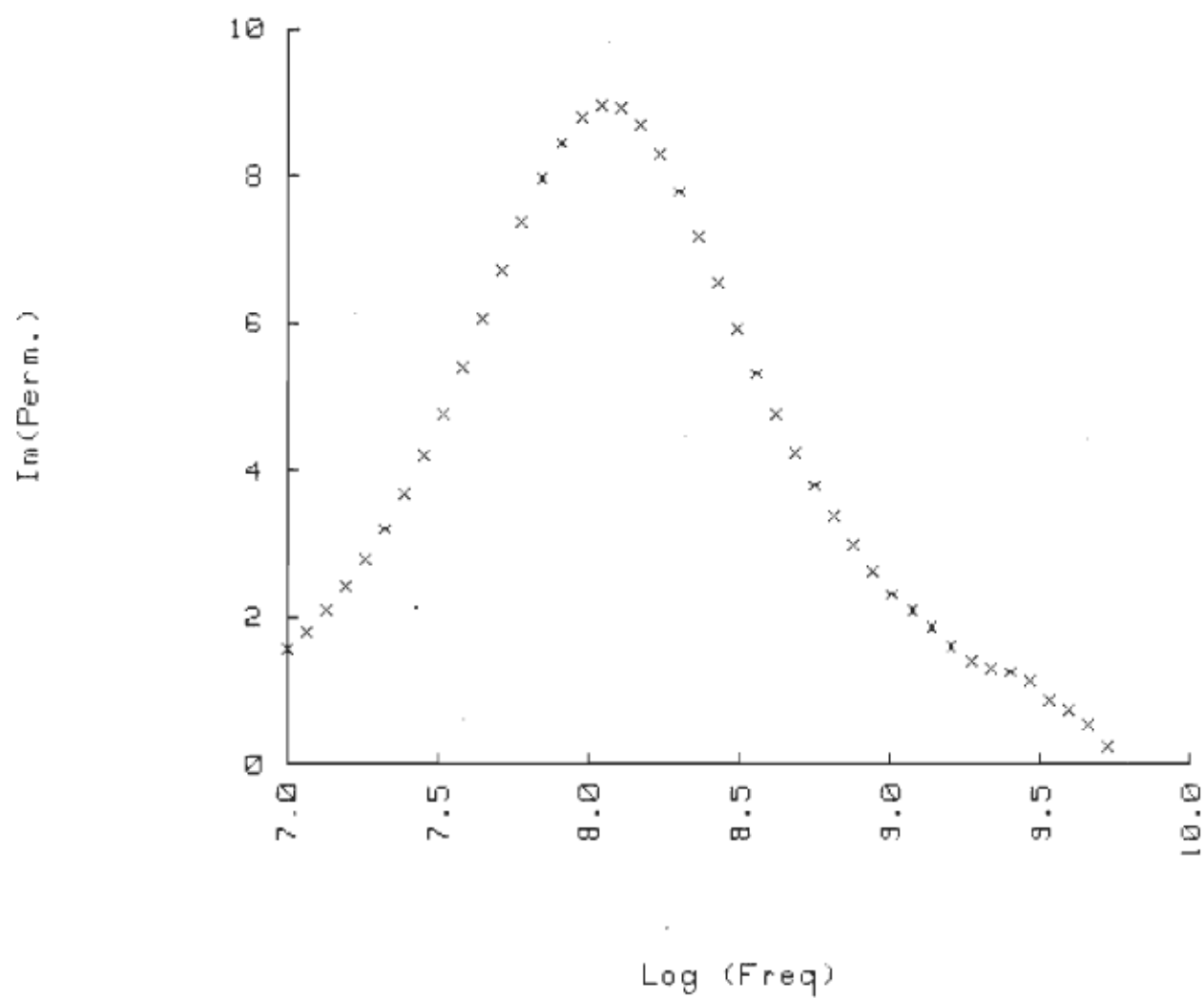
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 | Variable # 4 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | .01000 | 7.00000 | 21.91000 | 1.55500 |
| 2 | .01161 | 7.06483 | 21.86000 | 1.80100 |
| 3 | .01348 | 7.12969 | 21.80000 | 2.08300 |
| 4 | .01565 | 7.19451 | 21.71000 | 2.40700 |
| 5 | .01817 | 7.25935 | 21.60000 | 2.77600 |
| 6 | .02109 | 7.32408 | 21.45000 | 3.19600 |
| 7 | .02449 | 7.38899 | 21.26000 | 3.66800 |
| 8 | .02843 | 7.45378 | 21.00000 | 4.19500 |
| 9 | .03300 | 7.51851 | 20.67000 | 4.77300 |
| 10 | .03831 | 7.58331 | 20.24000 | 5.39700 |
| 11 | .04448 | 7.64816 | 19.69000 | 6.05400 |
| 12 | .05164 | 7.71299 | 19.01000 | 6.72100 |
| 13 | .05995 | 7.77779 | 18.18000 | 7.36900 |
| 14 | .06960 | 7.84261 | 17.20000 | 7.95800 |
| 15 | .08081 | 7.90747 | 16.08000 | 8.44600 |
| 16 | .09382 | 7.97230 | 14.84000 | 8.78800 |
| 17 | .10890 | 8.03703 | 13.52000 | 8.95100 |
| 18 | .12640 | 8.10175 | 12.19000 | 8.91900 |
| 19 | .14680 | 8.16673 | 10.89000 | 8.69600 |

| | | | | |
|----|---------|---------|---------|---------|
| 20 | .17040 | 8.23147 | 9.69000 | 8.30600 |
| 21 | .19790 | 8.29645 | 8.61200 | 7.78900 |
| 22 | .22970 | 8.36116 | 7.68000 | 7.19000 |
| 23 | .26670 | 8.42602 | 6.89600 | 6.55300 |
| 24 | .30960 | 8.49080 | 6.24800 | 5.91700 |
| 25 | .35940 | 8.55558 | 5.71600 | 5.31100 |
| 26 | .41730 | 8.62045 | 5.27600 | 4.75100 |
| 27 | .48450 | 8.68529 | 4.90300 | 4.24500 |
| 28 | .56250 | 8.75012 | 4.57900 | 3.78800 |
| 29 | .65300 | 8.81491 | 4.30200 | 3.36500 |
| 30 | .75810 | 8.87973 | 4.08800 | 2.96800 |
| 31 | .88010 | 8.94453 | 3.96300 | 2.60400 |
| 32 | 1.02200 | 9.00945 | 3.92400 | 2.30400 |
| 33 | 1.18600 | 9.07408 | 3.90100 | 2.08100 |
| 34 | 1.37700 | 9.13893 | 3.81200 | 1.86800 |
| 35 | 1.59900 | 9.20385 | 3.70100 | 1.60200 |
| 36 | 1.85600 | 9.26858 | 3.64200 | 1.40000 |
| 37 | 2.15500 | 9.33345 | 3.60200 | 1.28500 |
| 38 | 2.50200 | 9.39829 | 3.59400 | 1.24600 |
| 39 | 2.90500 | 9.46315 | 3.33800 | 1.12800 |
| 40 | 3.37200 | 9.52789 | 3.23700 | .87420 |
| 41 | 3.91500 | 9.59273 | 3.21400 | .72120 |
| 42 | 4.54500 | 9.65753 | 3.01200 | .52290 |
| 43 | 5.27700 | 9.72239 | 2.94100 | .23450 |

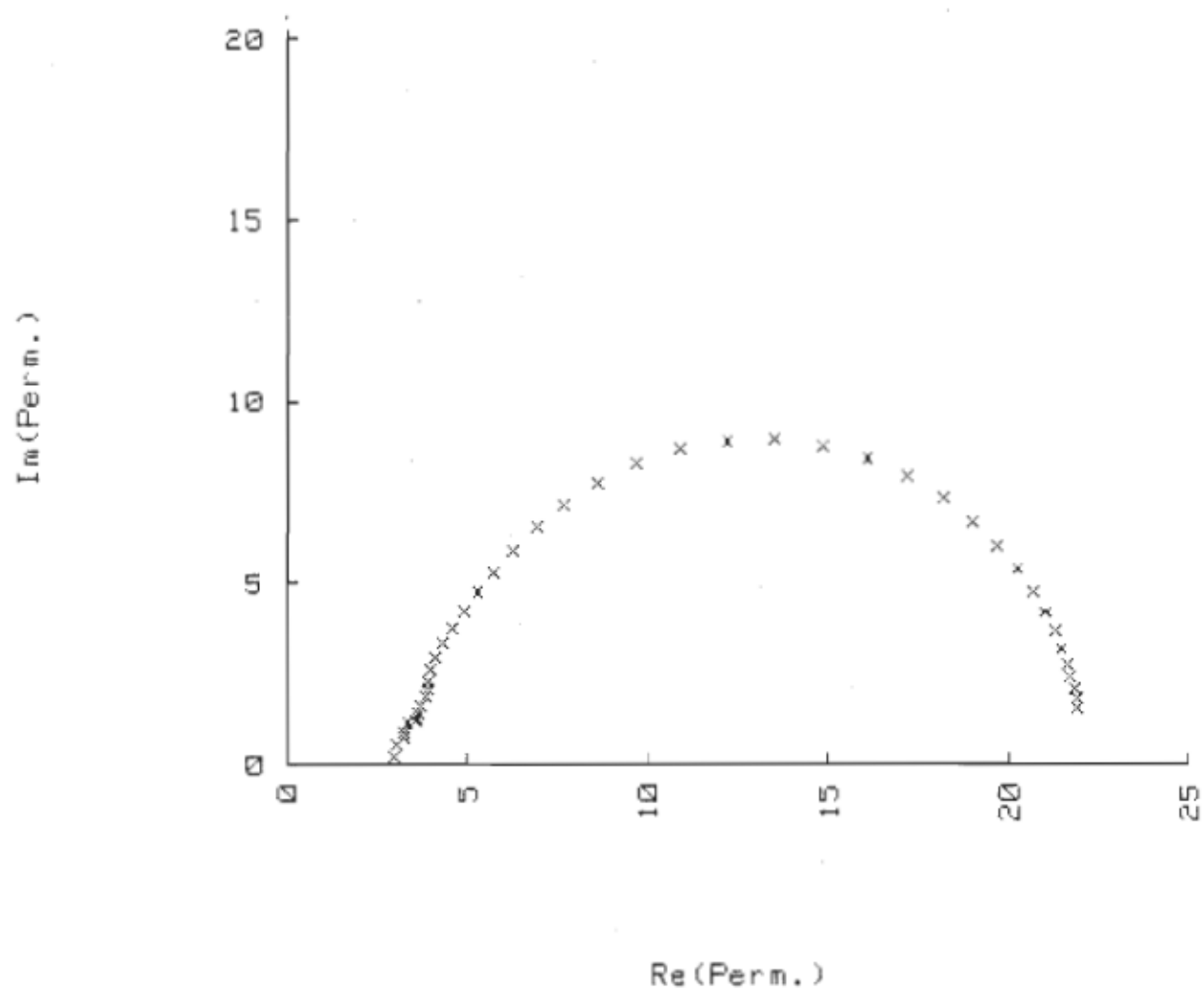
1- Butanol 0 °C



1- Butanol 0 °C



1- Butanol 0 °C



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
1- Butanol -10 °C
```

Data file name: SBUT23:T14
 Number of observations: 43
 Number of variables: 4

Variables names:

1. Freq (GHz)
2. Log (Freq)
3. Re(Perm.)
4. Im(Perm.)

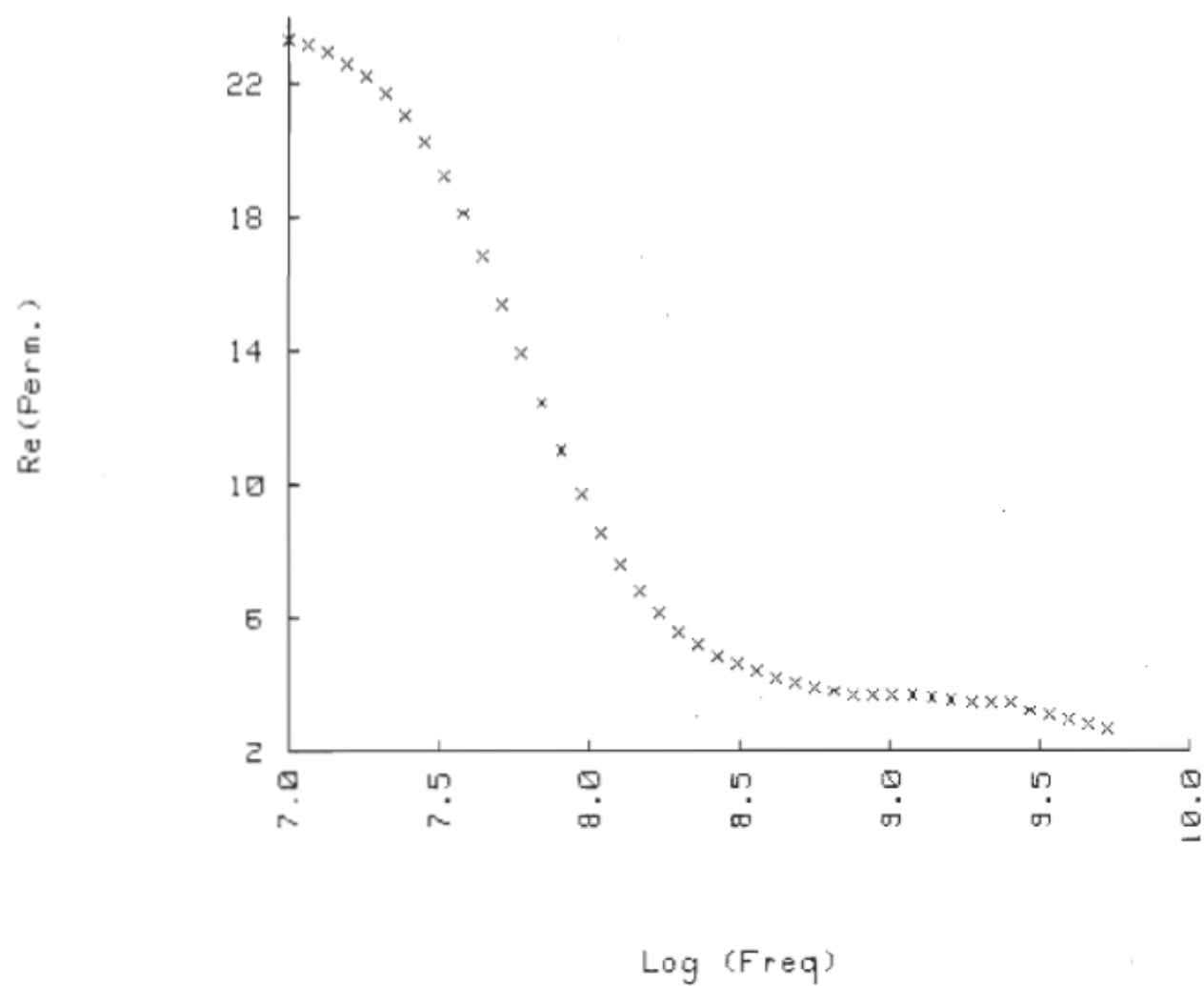
Subfiles: NONE

1- Butanol -10 °C

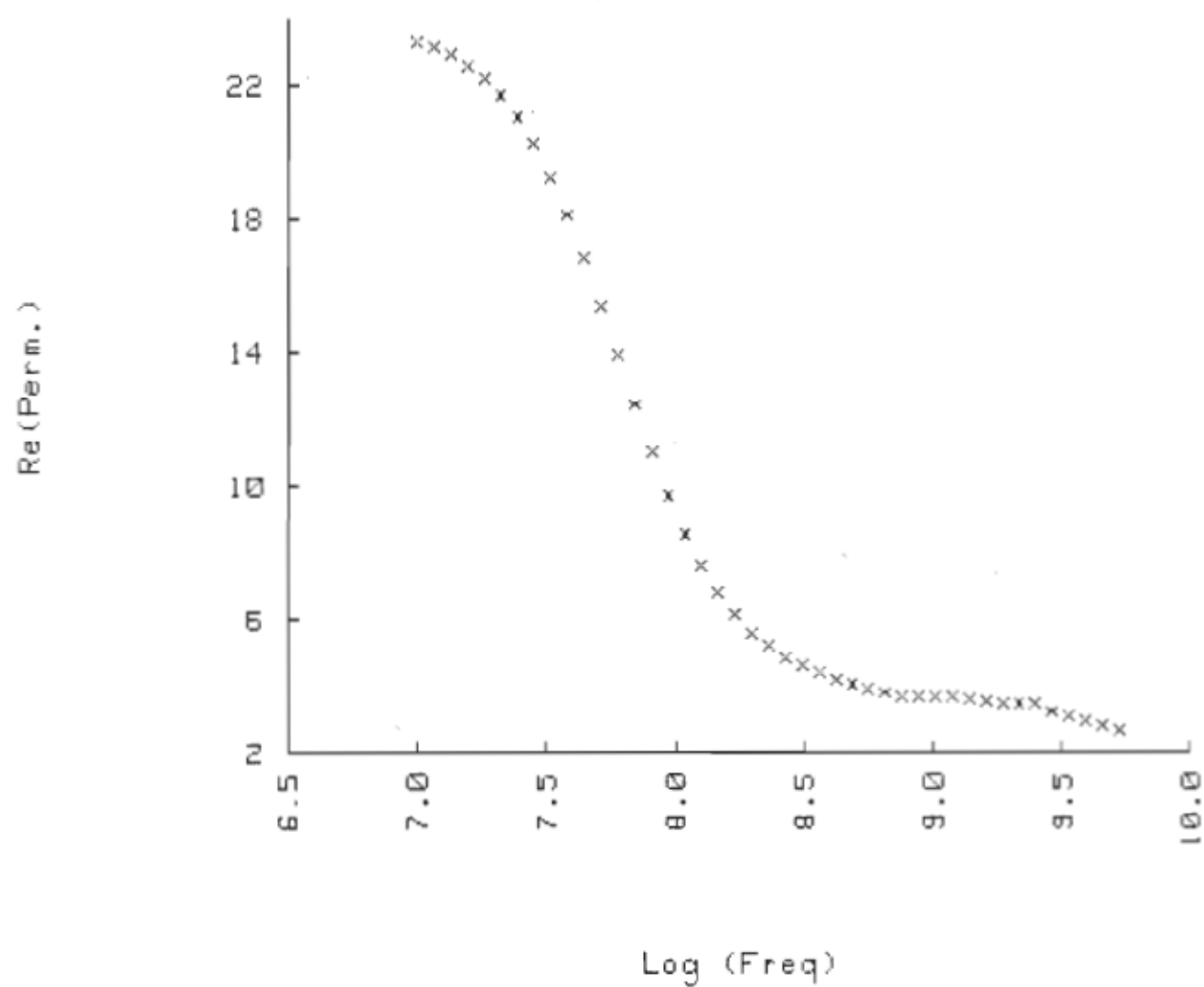
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 | Variable # 4 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | .01000 | 7.00000 | 23.33000 | 3.22300 |
| 2 | .01161 | 7.06483 | 23.16000 | 3.70700 |
| 3 | .01348 | 7.12969 | 22.92000 | 4.25000 |
| 4 | .01565 | 7.19451 | 22.61000 | 4.85400 |
| 5 | .01817 | 7.25935 | 22.20000 | 5.51300 |
| 6 | .02109 | 7.32408 | 21.69000 | 6.22000 |
| 7 | .02449 | 7.38899 | 21.04000 | 6.95500 |
| 8 | .02843 | 7.45378 | 20.23000 | 7.69400 |
| 9 | .03300 | 7.51851 | 19.26000 | 8.39900 |
| 10 | .03831 | 7.58331 | 18.12000 | 9.02400 |
| 11 | .04448 | 7.64816 | 16.82000 | 9.51900 |
| 12 | .05164 | 7.71299 | 15.41000 | 9.84000 |
| 13 | .05995 | 7.77779 | 13.93000 | 9.95200 |
| 14 | .06960 | 7.84261 | 12.45000 | 9.84400 |
| 15 | .08081 | 7.90747 | 11.04000 | 9.52700 |
| 16 | .09382 | 7.97230 | 9.73700 | 9.03300 |
| 17 | .10890 | 8.03703 | 8.58700 | 8.40800 |
| 18 | .12640 | 8.10175 | 7.60500 | 7.70200 |
| 19 | .14680 | 8.16673 | 6.78900 | 6.95900 |

| | | | | |
|----|---------|---------|---------|---------|
| 20 | .17040 | 8.23147 | 6.12800 | 6.21900 |
| 21 | .19790 | 8.29645 | 5.60100 | 5.51000 |
| 22 | .22970 | 8.36116 | 5.18600 | 4.84900 |
| 23 | .26670 | 8.42602 | 4.86000 | 4.24800 |
| 24 | .30960 | 8.49080 | 4.60200 | 3.71300 |
| 25 | .35940 | 8.55558 | 4.39400 | 3.24600 |
| 26 | .41730 | 8.62045 | 4.21800 | 2.84300 |
| 27 | .48450 | 8.68529 | 4.06300 | 2.50000 |
| 28 | .56250 | 8.75012 | 3.92200 | 2.20800 |
| 29 | .65300 | 8.81491 | 3.79800 | 1.95500 |
| 30 | .75810 | 8.87973 | 3.70500 | 1.72900 |
| 31 | .88010 | 8.94453 | 3.66500 | 1.52700 |
| 32 | 1.02200 | 9.00945 | 3.67400 | 1.35600 |
| 33 | 1.18600 | 9.07408 | 3.68500 | 1.21900 |
| 34 | 1.37700 | 9.13893 | 3.63600 | 1.08000 |
| 35 | 1.59900 | 9.20385 | 3.54700 | .92070 |
| 36 | 1.85600 | 9.26858 | 3.49300 | .81730 |
| 37 | 2.15500 | 9.33345 | 3.47600 | .77100 |
| 38 | 2.50200 | 9.39829 | 3.44000 | .73090 |
| 39 | 2.90500 | 9.46315 | 3.20900 | .64790 |
| 40 | 3.37200 | 9.52789 | 3.08200 | .46750 |
| 41 | 3.91500 | 9.59273 | 2.98500 | .33410 |
| 42 | 4.54500 | 9.65753 | 2.81200 | .16660 |
| 43 | 5.27700 | 9.72239 | 2.67300 | -.06459 |

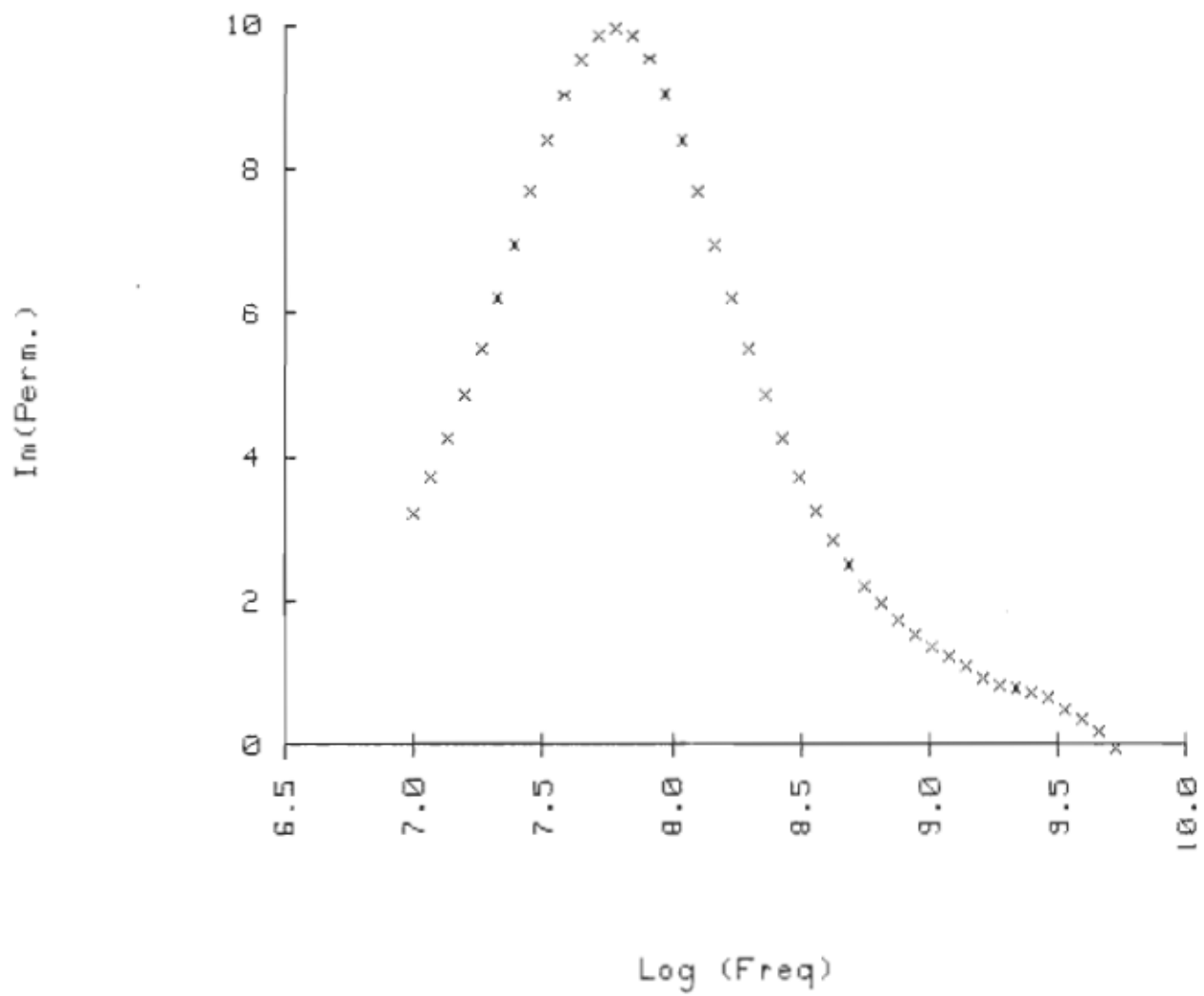
1- Butanol -10 °C



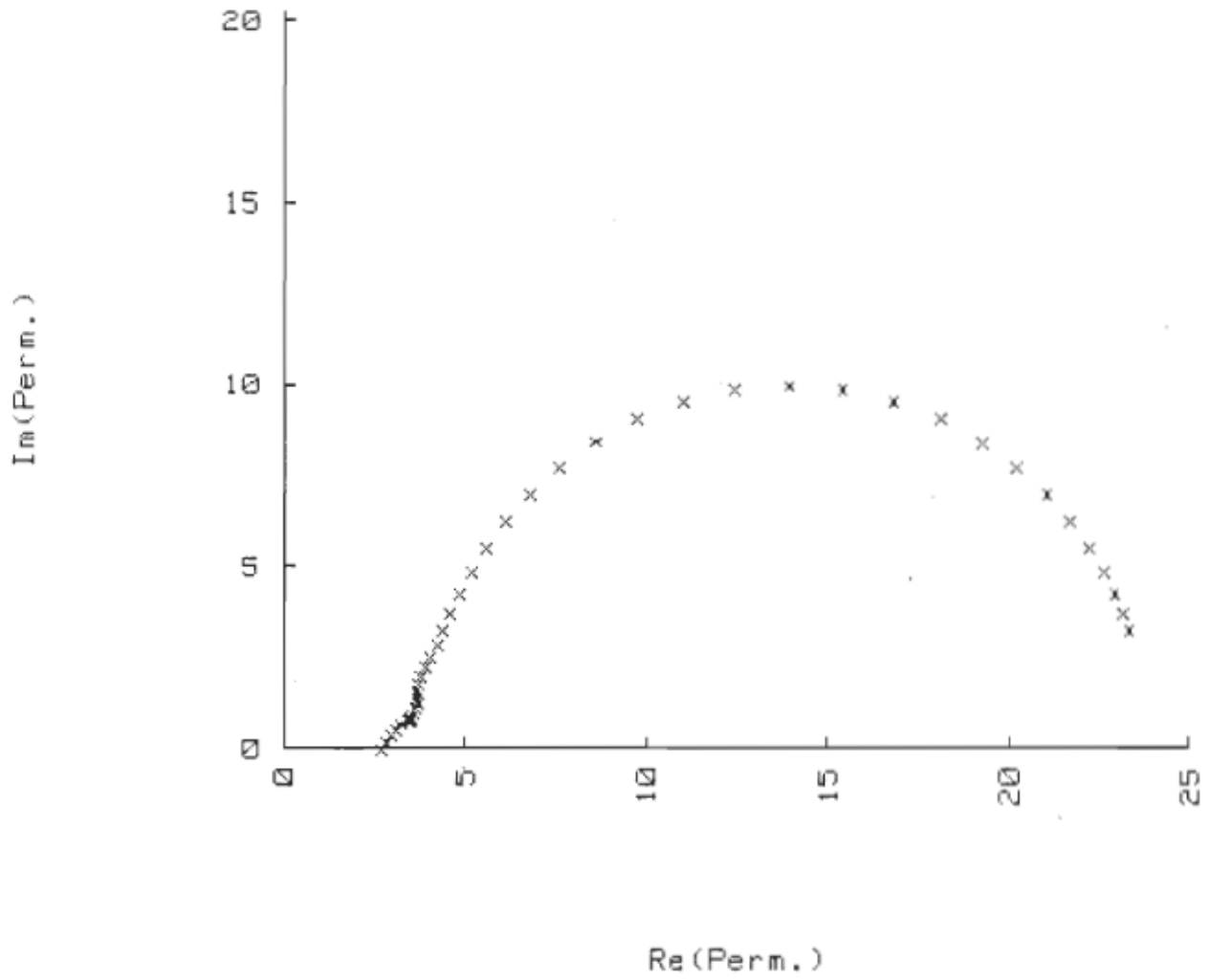
1- Butanol -10 °C



1- Butanol -10 °C



1- Butanol -10 °C



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
1- Octanol 25 °C
```

Data file name: 20CT24:T14
 Number of observations: 46
 Number of variables: 4

Variables names:

1. Freq (GHz)
2. Log (Freq)
3. Re (Perm.)
4. Im (Perm.)

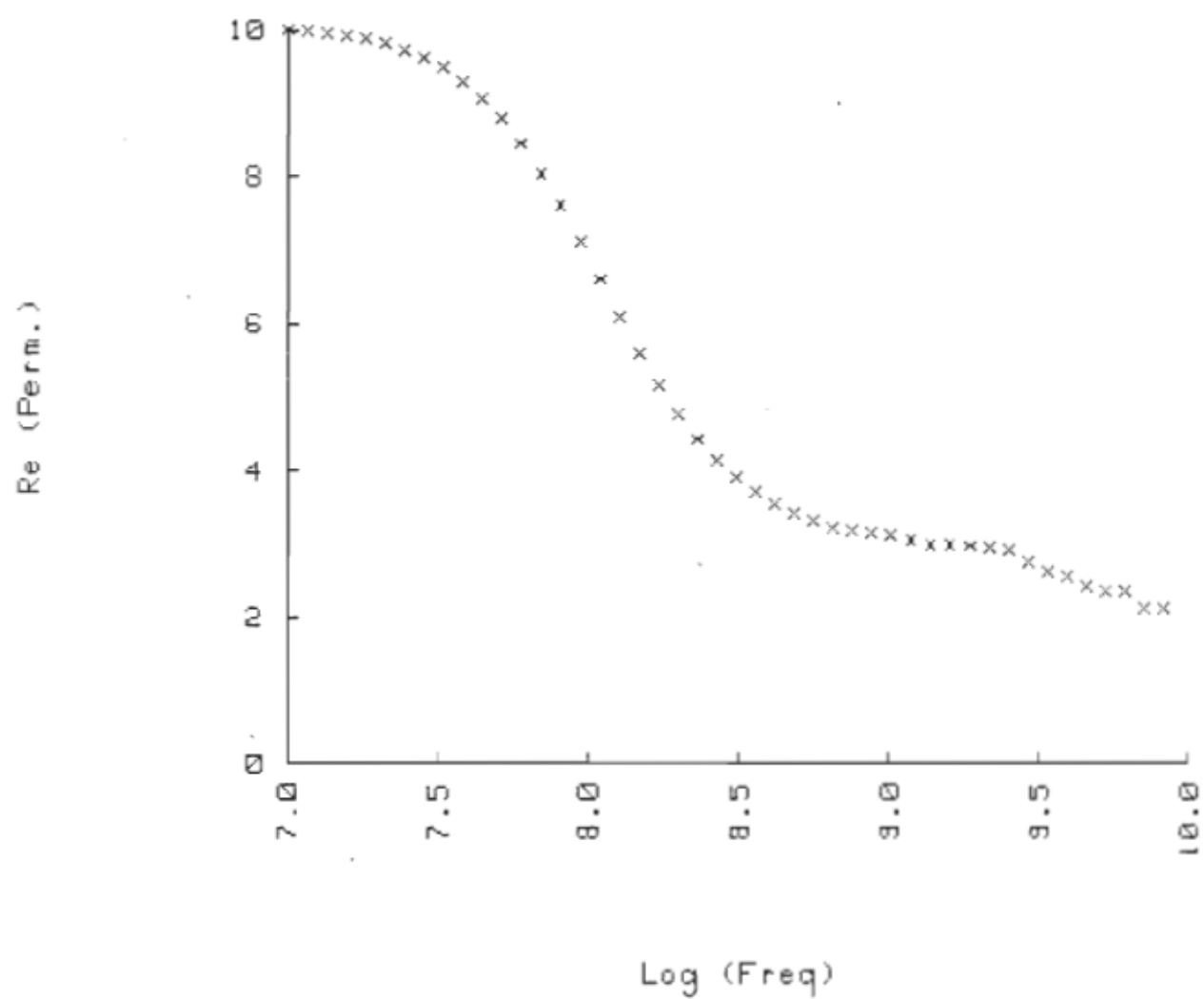
Subfiles: NONE

1- Octanol 25 °C

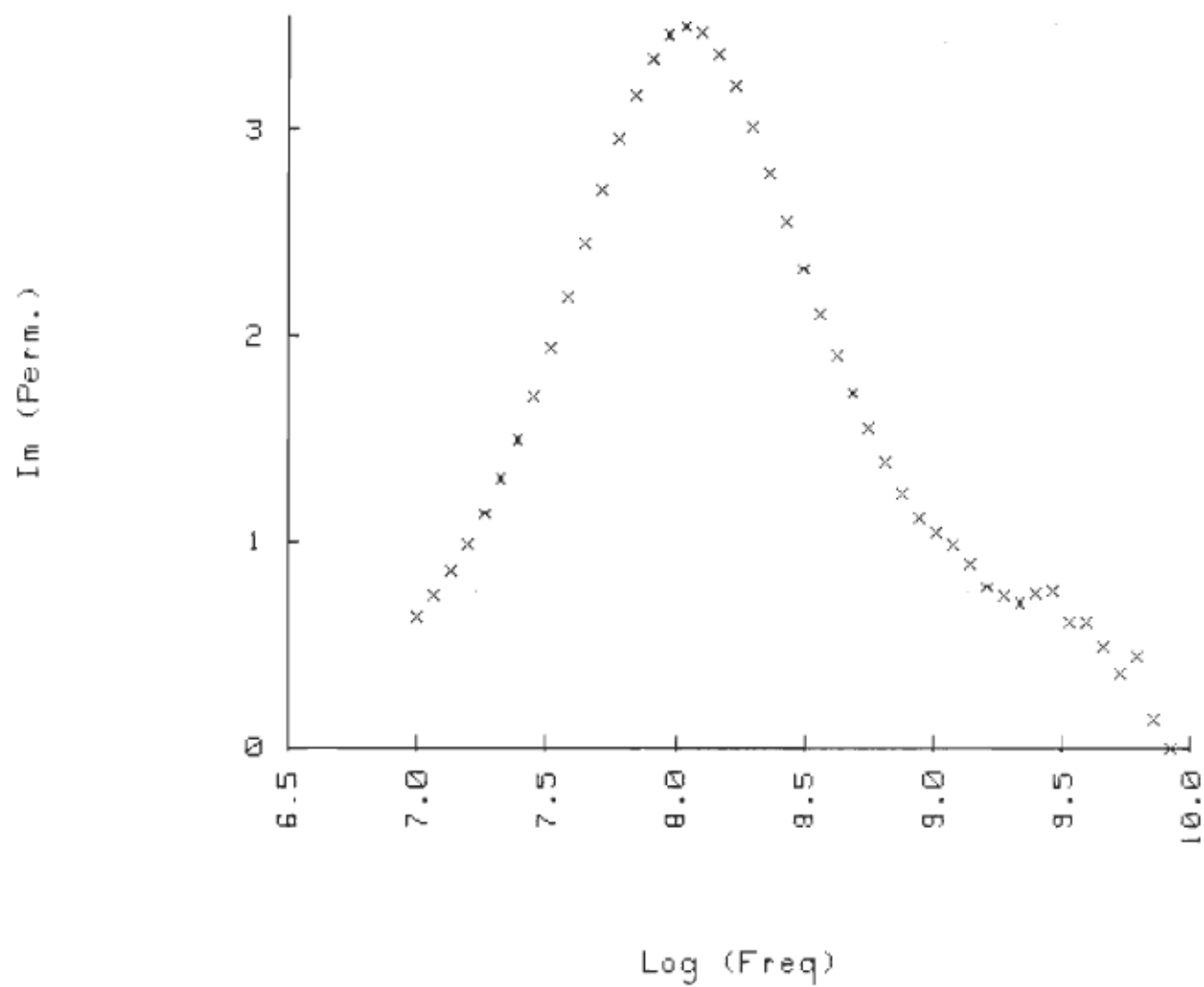
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 | Variable # 4 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | .01000 | 7.00000 | 10.00000 | .63550 |
| 2 | .01161 | 7.06483 | 9.96300 | .73570 |
| 3 | .01348 | 7.12969 | 9.95600 | .85080 |
| 4 | .01565 | 7.19451 | 9.92000 | .98260 |
| 5 | .01817 | 7.25935 | 9.87300 | 1.13300 |
| 6 | .02109 | 7.32408 | 9.81000 | 1.30300 |
| 7 | .02449 | 7.38899 | 9.72700 | 1.49400 |
| 8 | .02843 | 7.45378 | 9.61800 | 1.70600 |
| 9 | .03300 | 7.51851 | 9.47700 | 1.93700 |
| 10 | .03831 | 7.58331 | 9.29600 | 2.18500 |
| 11 | .04448 | 7.64816 | 9.06800 | 2.44300 |
| 12 | .05164 | 7.71299 | 8.78600 | 2.70300 |
| 13 | .05995 | 7.77779 | 8.44700 | 2.95000 |
| 14 | .06960 | 7.84261 | 8.04900 | 3.17000 |
| 15 | .08081 | 7.90747 | 7.59900 | 3.34500 |
| 16 | .09382 | 7.97230 | 7.11000 | 3.45900 |
| 17 | .10890 | 8.03703 | 6.59900 | 3.50300 |
| 18 | .12640 | 8.10175 | 6.08800 | 3.47200 |
| 19 | .14680 | 8.16673 | 5.60000 | 3.37100 |

| | | | | |
|----|---------|---------|---------|---------|
| 20 | .17040 | 8.23147 | 5.15300 | 3.21200 |
| 21 | .19790 | 8.29645 | 4.75700 | 3.01100 |
| 22 | .22970 | 8.36116 | 4.41900 | 2.78600 |
| 23 | .26670 | 8.42602 | 4.13600 | 2.55300 |
| 24 | .30960 | 8.49080 | 3.90300 | 2.32400 |
| 25 | .35940 | 8.55558 | 3.71200 | 2.10800 |
| 26 | .41730 | 8.62045 | 3.55200 | 1.90800 |
| 27 | .48450 | 8.68529 | 3.41800 | 1.72200 |
| 28 | .56250 | 8.75012 | 3.30700 | 1.54800 |
| 29 | .65300 | 8.81491 | 3.22200 | 1.38300 |
| 30 | .75810 | 8.87973 | 3.17000 | 1.23400 |
| 31 | .88010 | 8.94453 | 3.14600 | 1.11800 |
| 32 | 1.02200 | 9.00945 | 3.12100 | 1.04700 |
| 33 | 1.18600 | 9.07408 | 3.05600 | .98980 |
| 34 | 1.37700 | 9.13893 | 2.98200 | .88710 |
| 35 | 1.59900 | 9.20385 | 2.97000 | .77940 |
| 36 | 1.85600 | 9.26858 | 2.96300 | .73830 |
| 37 | 2.15500 | 9.33345 | 2.94600 | .70630 |
| 38 | 2.50200 | 9.39829 | 2.90500 | .74720 |
| 39 | 2.90500 | 9.46315 | 2.74200 | .75680 |
| 40 | 3.37200 | 9.52789 | 2.61000 | .61060 |
| 41 | 3.91500 | 9.59273 | 2.56400 | .60490 |
| 42 | 4.54500 | 9.65753 | 2.41200 | .49300 |
| 43 | 5.27700 | 9.72239 | 2.34900 | .36190 |
| 44 | 6.12600 | 9.78718 | 2.36300 | .44480 |
| 45 | 7.11200 | 9.85199 | 2.13100 | .13290 |
| 46 | 8.25700 | 9.91682 | 2.10900 | -.01064 |

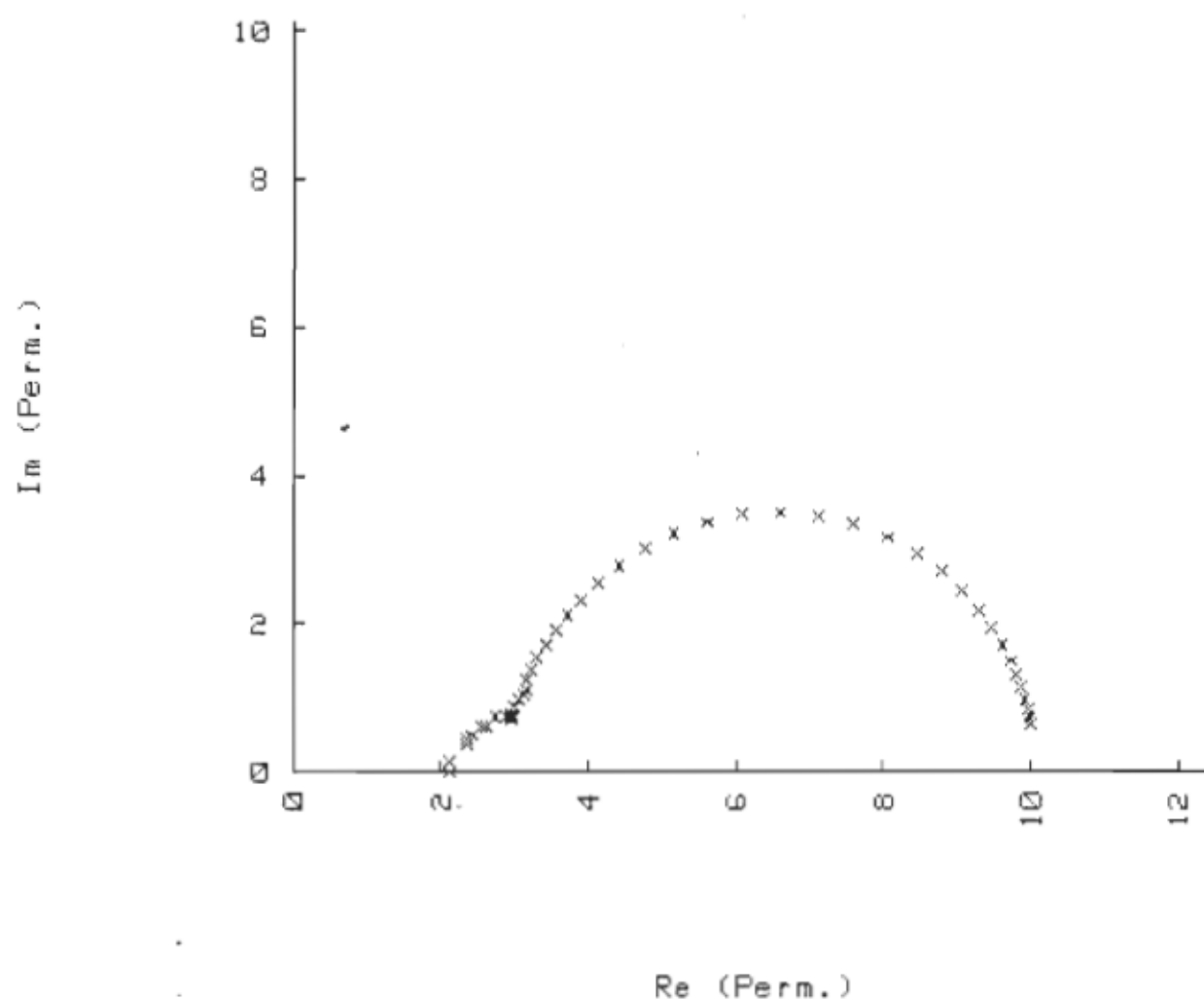
1- Octanol 25 °C



1- Octanol 25 °C



1- Octanol 25 °C



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
                                1- Octanol  25 °C
```

Data file name: 4OCT25:T14
 Number of observations: 70
 Number of variables: 3

Variables names:
 1. t (psec)
 2. PHI(t) 2ie
 3. PHI(t) 3ie

Subfiles: NONE

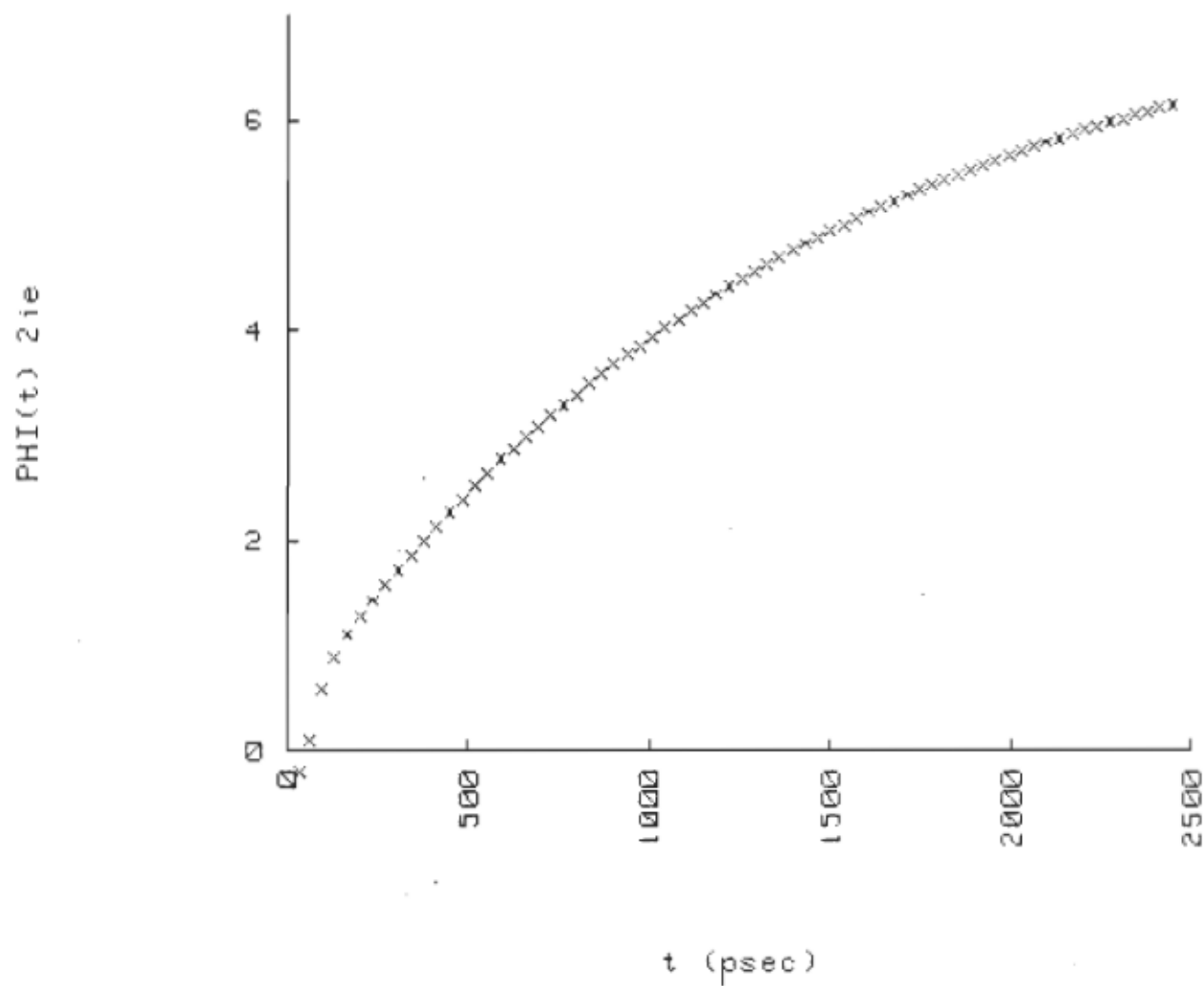
1- Octanol 25 °C

| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable #.3 |
|------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 35.00000 | -.19700 | -.32980 |
| 2 | 61.00000 | .09770 | .18100 |
| 3 | 96.00000 | .58630 | .63100 |
| 4 | 131.00000 | .89250 | .89900 |
| 5 | 166.00000 | 1.10400 | 1.08400 |
| 6 | 201.00000 | 1.27400 | 1.23800 |
| 7 | 237.00000 | 1.42800 | 1.38000 |
| 8 | 272.00000 | 1.57200 | 1.52000 |
| 9 | 307.00000 | 1.70900 | 1.65500 |
| 10 | 342.00000 | 1.84500 | 1.79200 |
| 11 | 377.00000 | 1.98700 | 1.93600 |
| 12 | 412.00000 | 2.13100 | 2.08300 |
| 13 | 447.00000 | 2.26800 | 2.22100 |
| 14 | 482.00000 | 2.39500 | 2.34700 |
| 15 | 517.00000 | 2.52200 | 2.47400 |
| 16 | 552.00000 | 2.65100 | 2.60400 |
| 17 | 588.00000 | 2.77400 | 2.72600 |
| 18 | 623.00000 | 2.88200 | 2.83300 |
| 19 | 658.00000 | 2.98300 | 2.93100 |
| 20 | | | |

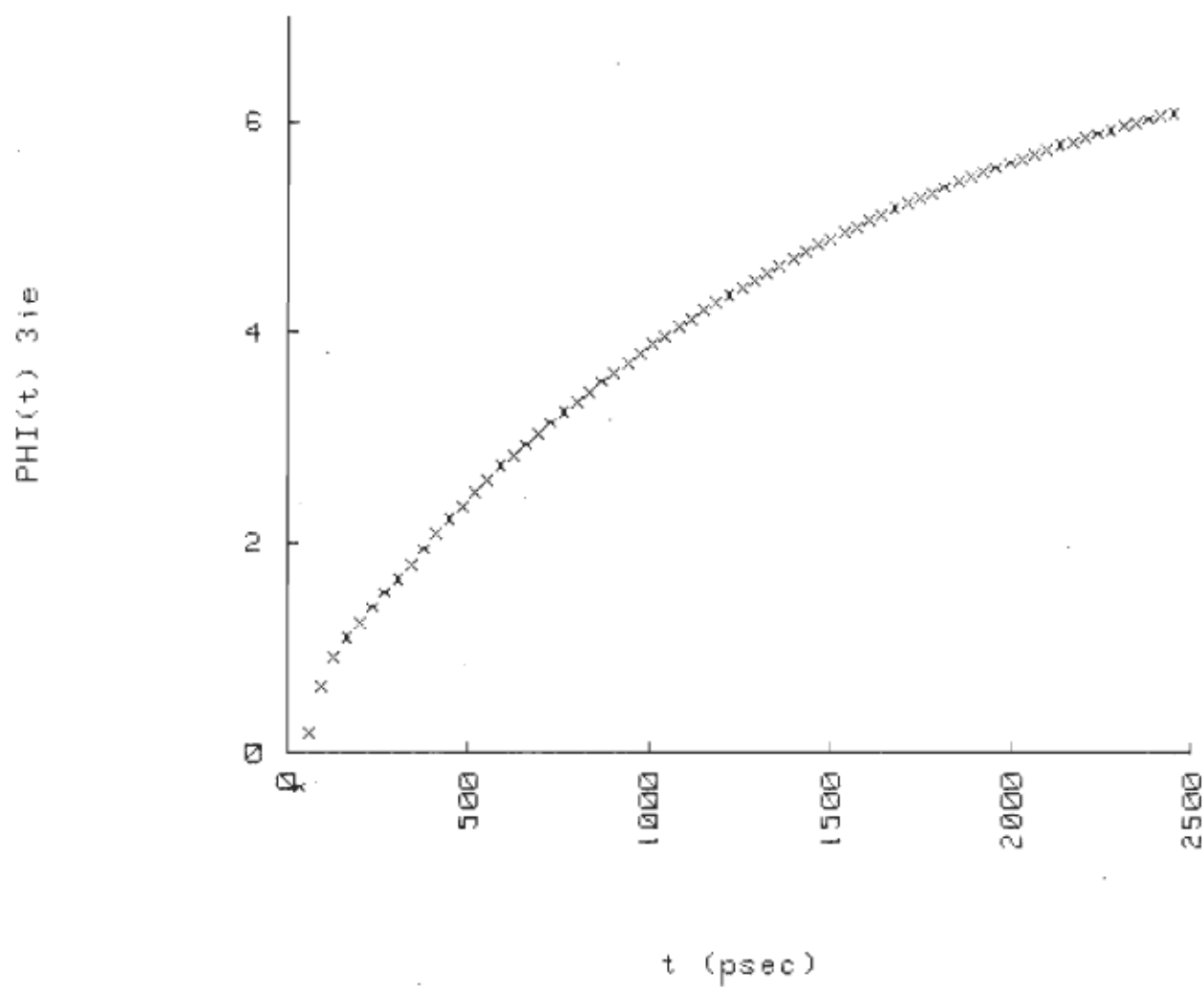
| | | | |
|----|------------|---------|---------|
| | 693.00000 | 3.08800 | 3.03500 |
| 21 | 728.00000 | 3.19100 | 3.13800 |
| 22 | 763.00000 | 3.29200 | 3.23900 |
| 23 | 798.00000 | 3.39100 | 3.33900 |
| 24 | 833.00000 | 3.48800 | 3.43600 |
| 25 | 868.00000 | 3.58300 | 3.53000 |
| 26 | 903.00000 | 3.67500 | 3.62200 |
| 27 | 938.00000 | 3.76500 | 3.71200 |
| 28 | 974.00000 | 3.85300 | 3.80000 |
| 29 | 1009.00000 | 3.93900 | 3.88500 |
| 30 | 1044.00000 | 4.02300 | 3.96900 |
| 31 | 1079.00000 | 4.10500 | 4.05000 |
| 32 | 1114.00000 | 4.18500 | 4.13000 |
| 33 | 1149.00000 | 4.26300 | 4.20800 |
| 34 | 1184.00000 | 4.34000 | 4.28400 |
| 35 | 1219.00000 | 4.41400 | 4.35800 |
| 36 | 1254.00000 | 4.48700 | 4.43000 |
| 37 | 1289.00000 | 4.55800 | 4.50100 |
| 38 | 1324.00000 | 4.62700 | 4.57000 |
| 39 | 1359.00000 | 4.69500 | 4.63800 |
| 40 | 1395.00000 | 4.76100 | 4.70300 |
| 41 | 1430.00000 | 4.82600 | 4.76800 |
| 42 | 1465.00000 | 4.88900 | 4.83000 |
| 43 | 1500.00000 | 4.95000 | 4.89200 |
| 44 | 1535.00000 | 5.01000 | 4.95200 |
| 45 | 1570.00000 | 5.06900 | 5.01000 |
| 46 | 1605.00000 | 5.12600 | 5.06700 |
| 47 | 1640.00000 | 5.18200 | 5.12300 |
| 48 | 1675.00000 | 5.23600 | 5.17700 |
| 49 | 1710.00000 | 5.29000 | 5.23000 |
| 50 | 1745.00000 | 5.34200 | 5.28200 |
| 51 | 1780.00000 | 5.39300 | 5.33200 |
| 52 | 1815.00000 | 5.44200 | 5.38200 |
| 53 | | | |

| | | | |
|----|------------|---------|---------|
| 54 | 1851.00000 | 5.49000 | 5.43000 |
| 55 | 1886.00000 | 5.53800 | 5.47700 |
| 56 | 1921.00000 | 5.58400 | 5.52300 |
| 57 | 1956.00000 | 5.62900 | 5.56800 |
| 58 | 1991.00000 | 5.67300 | 5.61200 |
| 59 | 2026.00000 | 5.71600 | 5.65400 |
| 60 | 2061.00000 | 5.75800 | 5.69600 |
| 61 | 2096.00000 | 5.79900 | 5.73700 |
| 62 | 2131.00000 | 5.83900 | 5.77700 |
| 63 | 2167.00000 | 5.87800 | 5.81600 |
| 64 | 2202.00000 | 5.91600 | 5.85400 |
| 65 | 2237.00000 | 5.95300 | 5.89100 |
| 66 | 2272.00000 | 5.98900 | 5.92700 |
| 67 | 2307.00000 | 6.02500 | 5.96200 |
| 68 | 2342.00000 | 6.05900 | 5.99700 |
| 69 | 2377.00000 | 6.09300 | 6.03000 |
| 70 | 2412.00000 | 6.12600 | 6.06300 |
| | 2447.00000 | 6.15800 | 6.09500 |

1- Octanol 25 °C



1- Octanol 25 °C



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
                               5% PVAC/Toluène
```

Data file name: PVAc1:T14
 Number of observations: 29
 Number of variables: 4

Variables names:

1. Freq(MHz)
2. Log Freq.
3. Re(Perm.)
4. Im(Perm.)

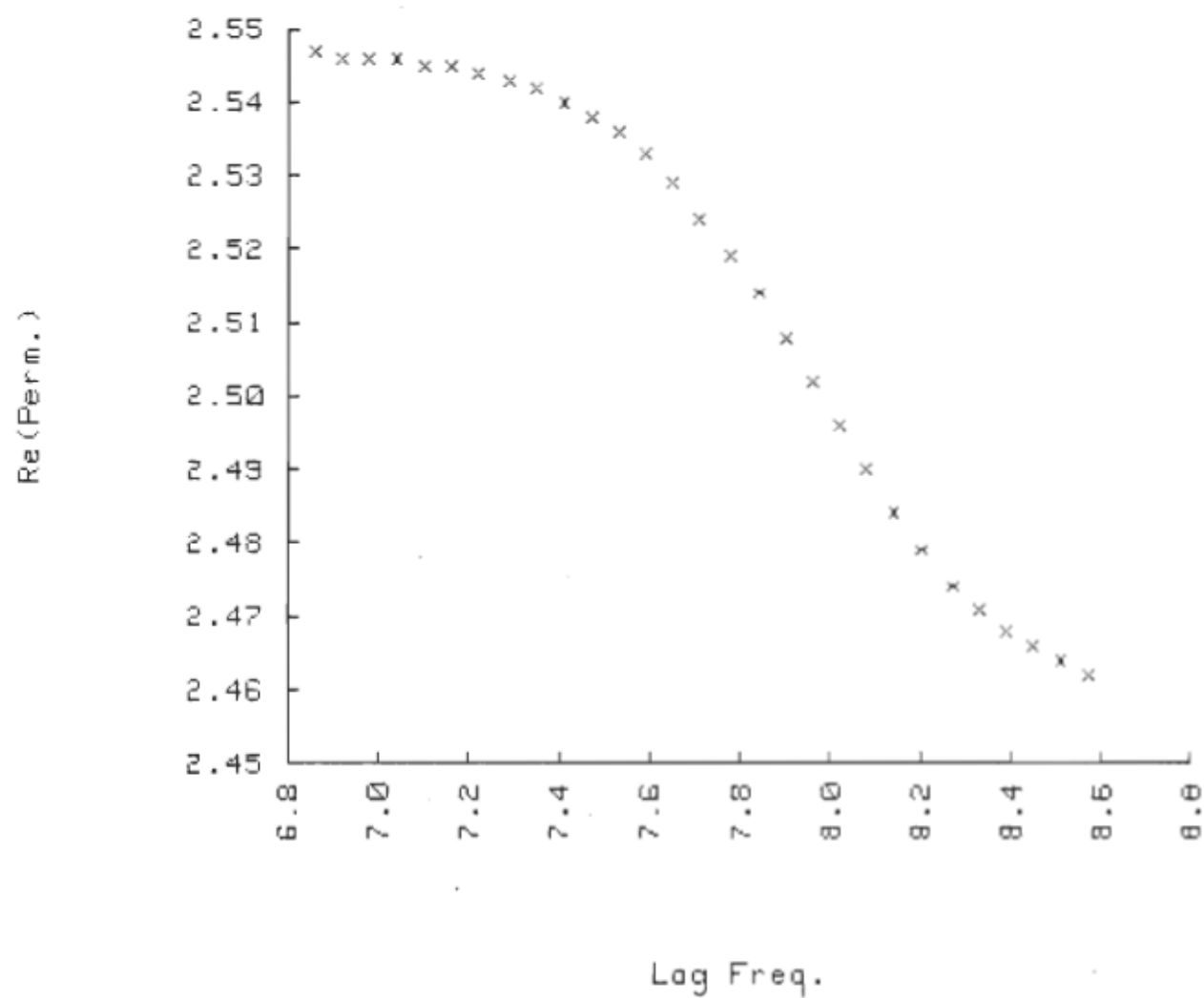
Subfiles: NONE

5% PVAC/Toluène

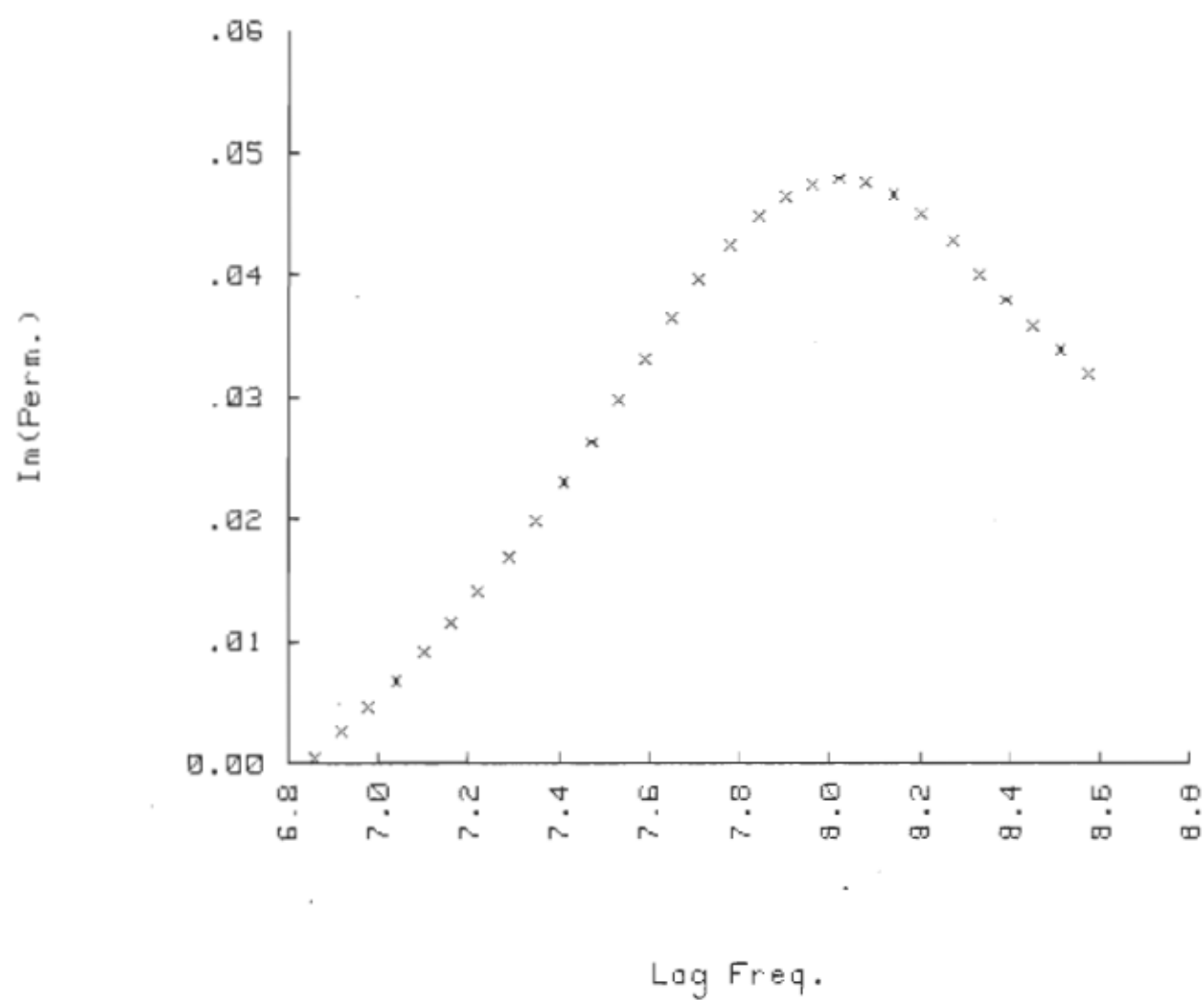
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 | Variable # 4 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 7.00000 | 6.86000 | 2.54700 | .00050 |
| 2 | 8.00000 | 6.92000 | 2.54600 | .00256 |
| 3 | 10.00000 | 6.98000 | 2.54600 | .00465 |
| 4 | 11.00000 | 7.04000 | 2.54600 | .00683 |
| 5 | 13.00000 | 7.10000 | 2.54500 | .00911 |
| 6 | 15.00000 | 7.16000 | 2.54500 | .01150 |
| 7 | 17.00000 | 7.22000 | 2.54400 | .01410 |
| 8 | 19.00000 | 7.29000 | 2.54300 | .01686 |
| 9 | 22.00000 | 7.35000 | 2.54200 | .01982 |
| 10 | 26.00000 | 7.41000 | 2.54000 | .02300 |
| 11 | 29.00000 | 7.47000 | 2.53800 | .02630 |
| 12 | 40.00000 | 7.53000 | 2.53600 | .02970 |
| 13 | 39.00000 | 7.59000 | 2.53300 | .03310 |
| 14 | 45.00000 | 7.65000 | 2.52900 | .03650 |
| 15 | 52.00000 | 7.71000 | 2.52400 | .03970 |
| 16 | 60.00000 | 7.78000 | 2.51900 | .04250 |
| 17 | 69.00000 | 7.84000 | 2.51400 | .04480 |
| 18 | 79.00000 | 7.90000 | 2.50800 | .04650 |
| 19 | 91.00000 | 7.96000 | 2.50200 | .04750 |

| | | | | |
|----|-----------|---------|---------|--------|
| 20 | 105.00000 | 8.02000 | 2.49600 | .04790 |
| 21 | 121.00000 | 8.08000 | 2.49000 | .04760 |
| 22 | 139.00000 | 8.14000 | 2.48400 | .04660 |
| 23 | 160.00000 | 8.20000 | 2.47900 | .04500 |
| 24 | 184.00000 | 8.27000 | 2.47400 | .04290 |
| 25 | 212.00000 | 8.33000 | 2.47100 | .04000 |
| 26 | 244.00000 | 8.39000 | 2.46800 | .03800 |
| 27 | 281.00000 | 8.45000 | 2.46600 | .03590 |
| 28 | 324.00000 | 8.51000 | 2.46400 | .03400 |
| 29 | 373.00000 | 8.57000 | 2.46200 | .03190 |

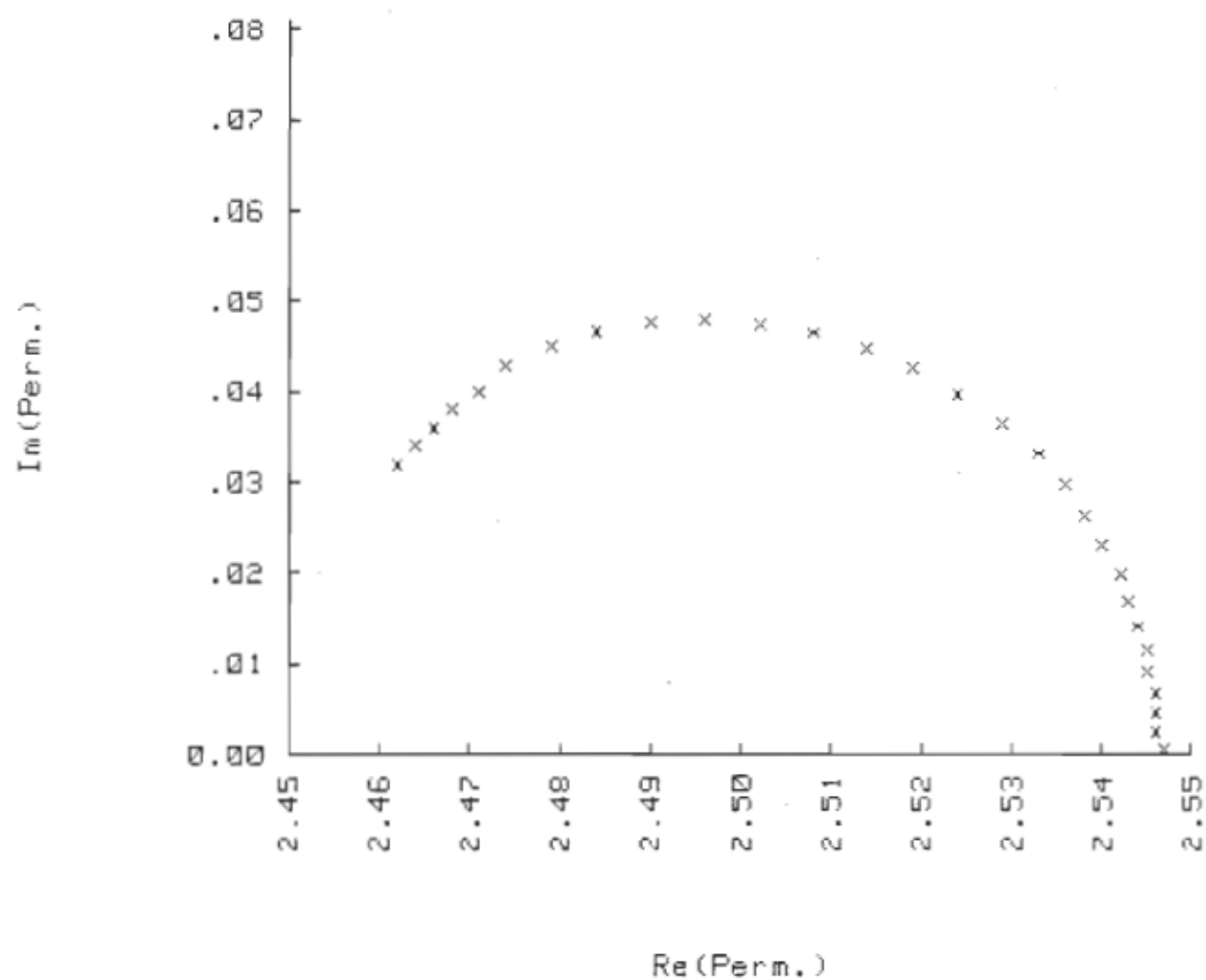
5% PVAC/Toluène



5% PVAC/Toluène



5% PVAC/Toluène



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
Toluène Pur
```

Data file name: 9TOL26:T14
 Number of observations: 40
 Number of variables: 4

Variables names:

1. Freq(MHz)
2. Log(Freq)
3. Re(Perm.)
4. Im(Perm.)

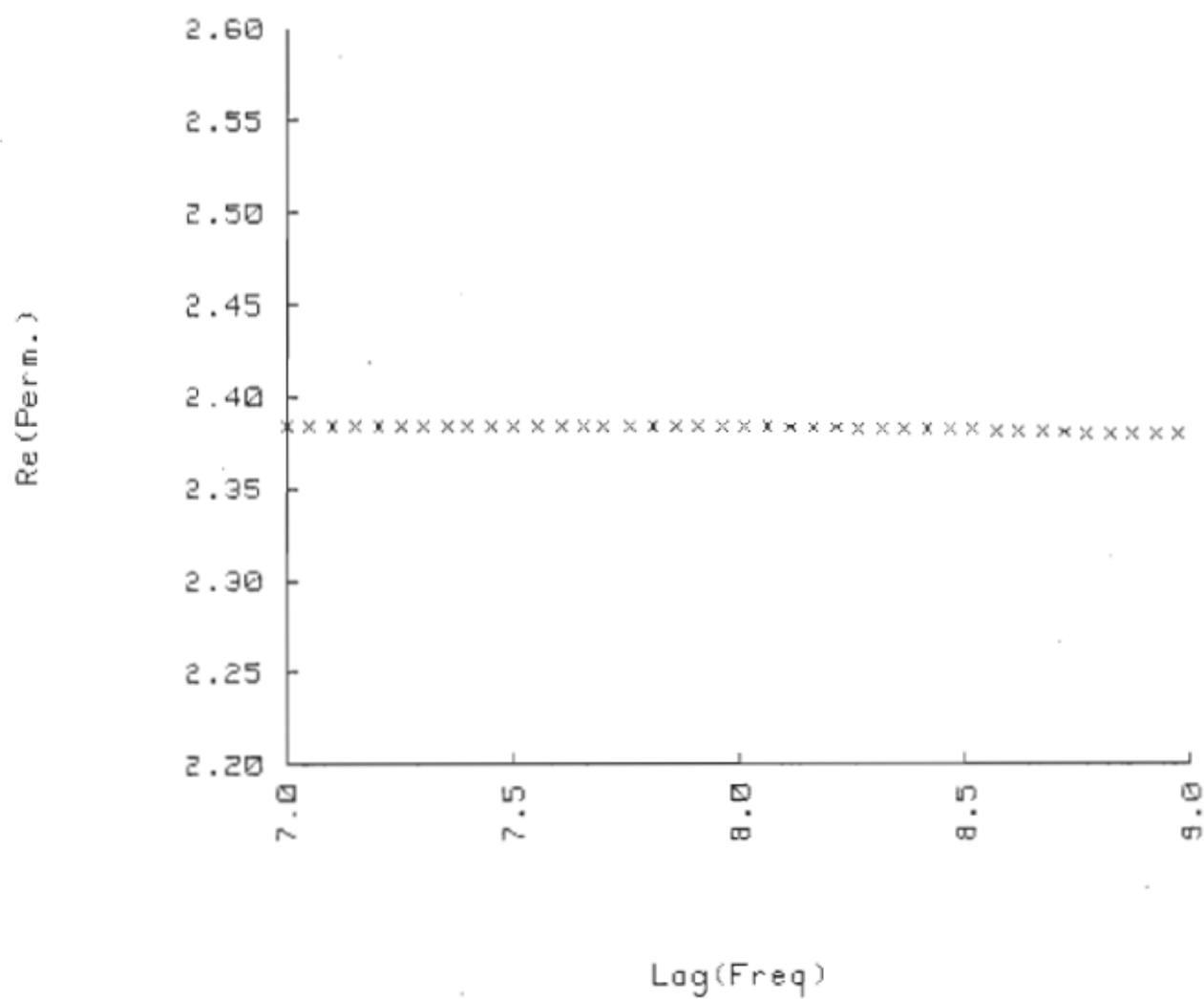
Subfiles: NONE

Toluène Pur

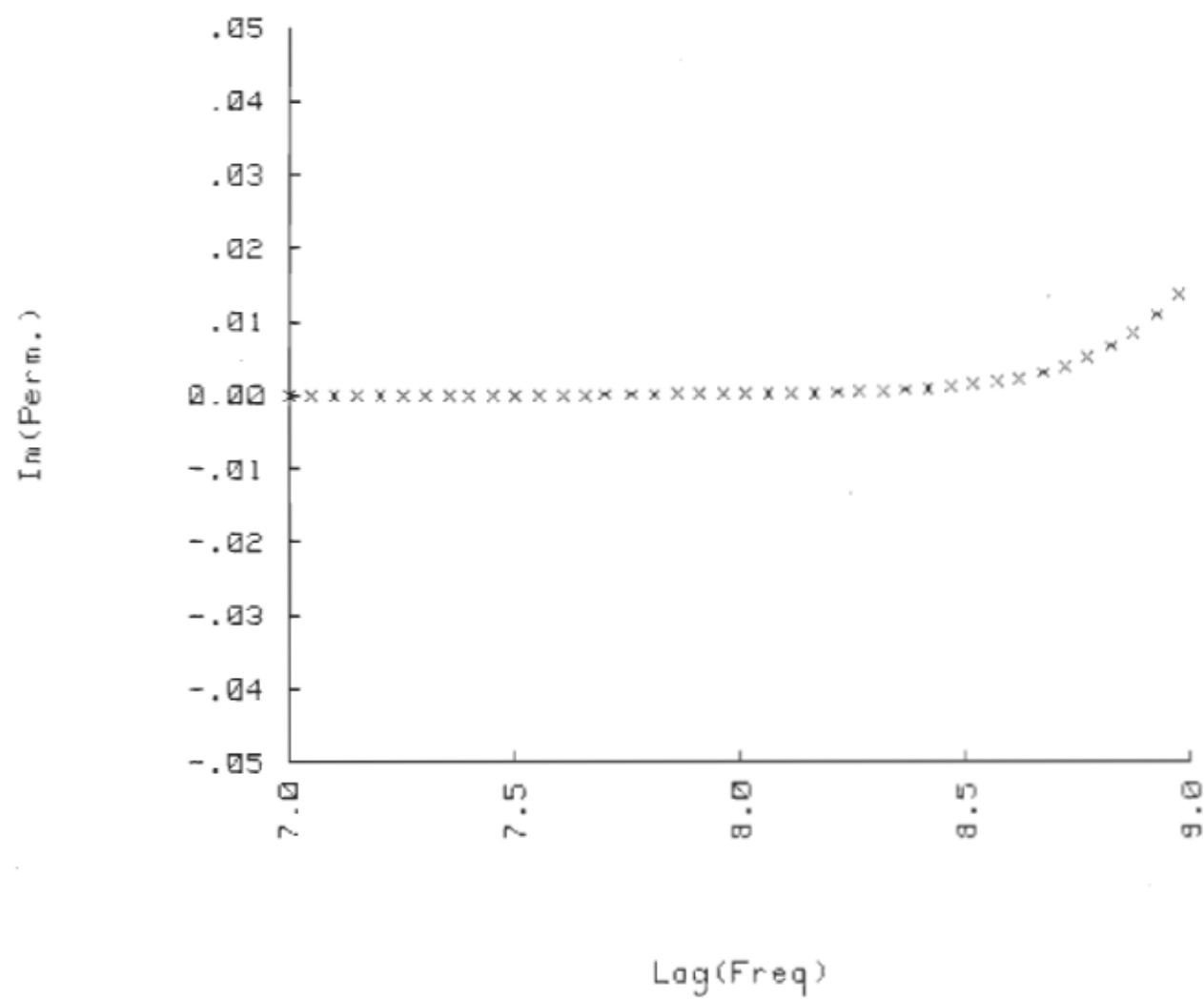
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 | Variable # 4 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 10.00000 | 7.00000 | 2.38366 | .00002 |
| 2 | 11.23000 | 7.05050 | 2.38366 | .00002 |
| 3 | 12.62000 | 7.10000 | 2.38366 | .00003 |
| 4 | 14.18000 | 7.15200 | 2.38366 | .00003 |
| 5 | 15.92900 | 7.20220 | 2.38366 | .00003 |
| 6 | 17.90000 | 7.25300 | 2.38366 | .00004 |
| 7 | 20.11000 | 7.30300 | 2.38366 | .00004 |
| 8 | 22.60000 | 7.35400 | 2.38366 | .00005 |
| 9 | 25.38000 | 7.40000 | 2.38366 | .00005 |
| 10 | 28.50000 | 7.45000 | 2.38365 | .00006 |
| 11 | 32.03000 | 7.50000 | 2.38365 | .00007 |
| 12 | 35.98000 | 7.55600 | 2.38364 | .00007 |
| 13 | 40.40000 | 7.60660 | 2.38364 | .00008 |
| 14 | 45.40000 | 7.65700 | 2.38363 | .00009 |
| 15 | 51.00000 | 7.70100 | 2.38362 | .00011 |
| 16 | 57.30000 | 7.75800 | 2.38361 | .00012 |
| 17 | 64.40000 | 7.80880 | 2.38360 | .00014 |
| 18 | 72.34500 | 7.85900 | 2.38358 | .00016 |
| 19 | 81.28000 | 7.90990 | 2.38356 | .00018 |

| | | | | |
|----|-----------|---------|---------|--------|
| 20 | 91.30000 | 7.96000 | 2.38353 | .00020 |
| 21 | 102.58000 | 8.01100 | 2.38350 | .00024 |
| 22 | 115.20000 | 8.06100 | 2.38346 | .00027 |
| 23 | 129.47000 | 8.11000 | 2.38340 | .00031 |
| 24 | 145.50000 | 8.16270 | 2.38334 | .00037 |
| 25 | 163.41000 | 8.21300 | 2.38326 | .00044 |
| 26 | 183.36000 | 8.26380 | 2.38315 | .00050 |
| 27 | 206.20000 | 8.31430 | 2.38303 | .00063 |
| 28 | 231.70000 | 8.36490 | 2.38287 | .00076 |
| 29 | 260.30000 | 8.41550 | 2.38268 | .00094 |
| 30 | 292.45000 | 8.46600 | 2.38245 | .00117 |
| 31 | 328.55000 | 8.51660 | 2.38217 | .00147 |
| 32 | 369.11000 | 8.56700 | 2.38185 | .00186 |
| 33 | 414.68000 | 8.61770 | 2.38147 | .00240 |
| 34 | 465.87000 | 8.66800 | 2.38106 | .00310 |
| 35 | 523.38000 | 8.71880 | 2.38062 | .00401 |
| 36 | 587.99000 | 8.76900 | 2.38018 | .00521 |
| 37 | 660.58000 | 8.81990 | 2.37981 | .00674 |
| 38 | 742.12900 | 8.87000 | 2.37960 | .00867 |
| 39 | 833.74400 | 8.92103 | 2.37965 | .01102 |
| 40 | 936.66000 | 8.97100 | 2.38010 | .01377 |

Toluène Pur



Toluène Pur



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
Huile Pure
```

Data file name: 11HP28:T14
 Number of observations: 50
 Number of variables: 4

Variables names:

1. Freq(MHz)
2. Log(Freq)
3. Re(Perm.)
4. Im(Perm.)

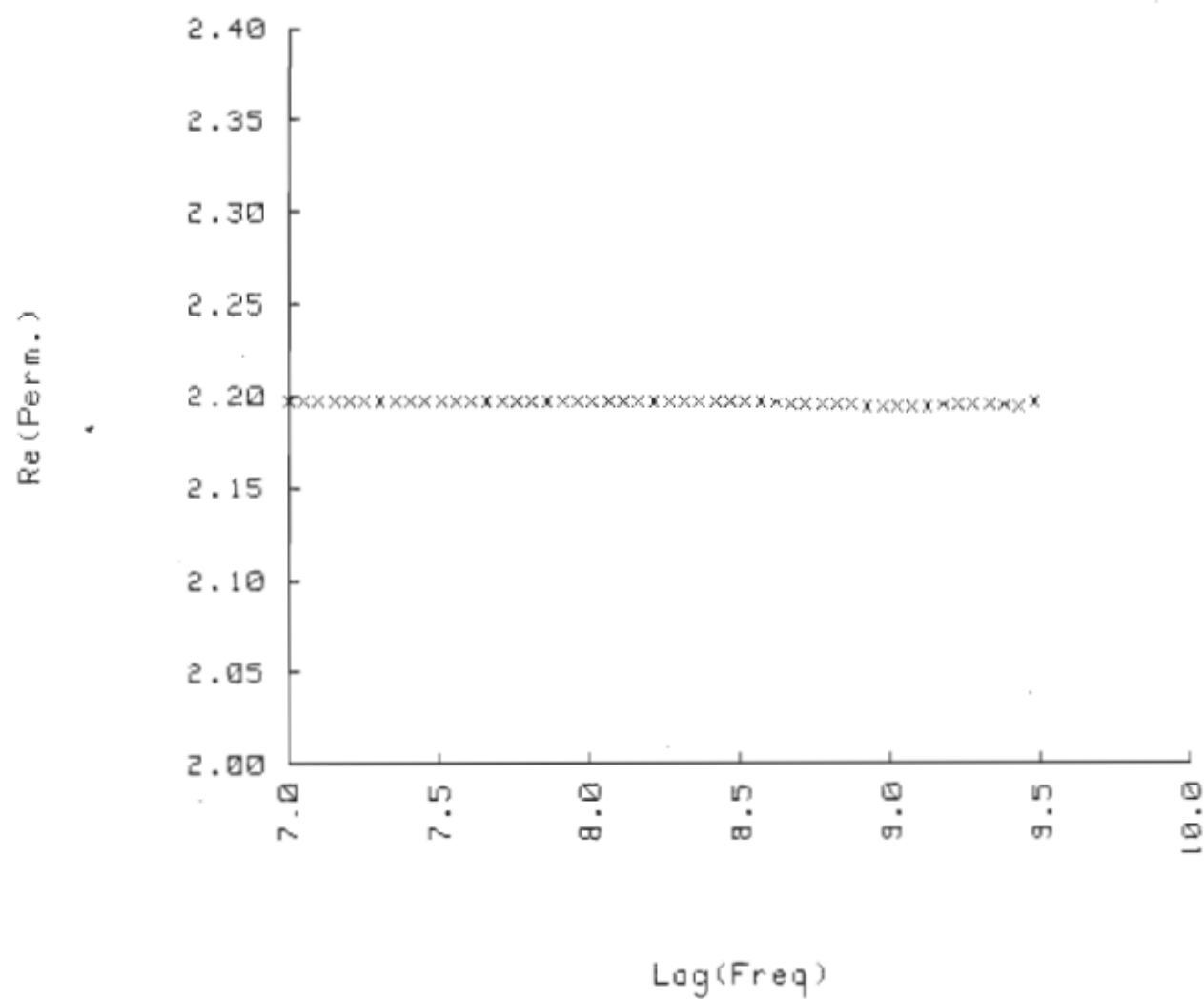
Subfiles: NONE

Huile Pure

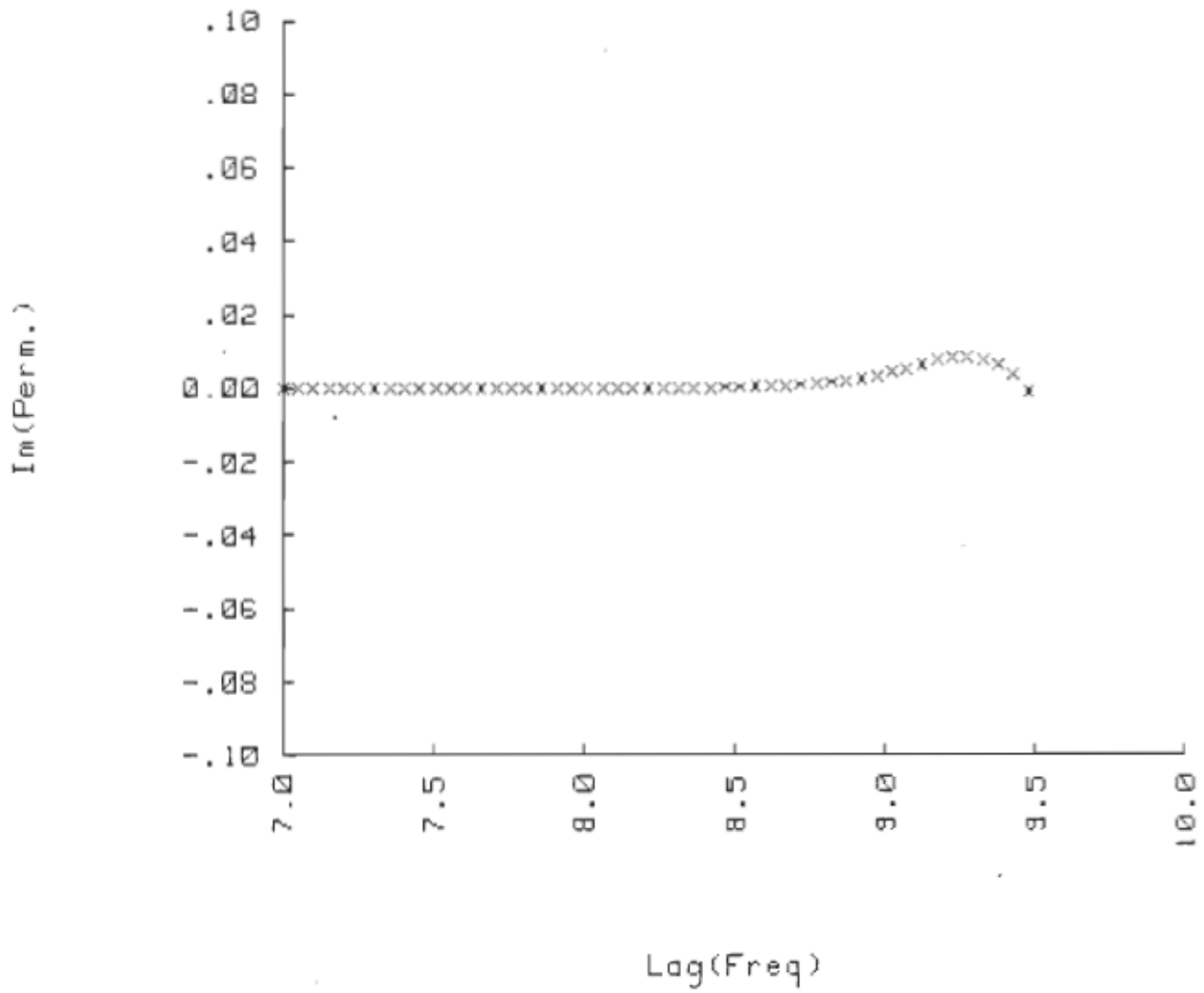
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 | Variable # 4 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 10.00000 | 7.00000 | 2.19728 | .00000 |
| 2 | 11.23450 | 7.05055 | 2.19728 | .00000 |
| 3 | 12.62140 | 7.10111 | 2.19728 | .00000 |
| 4 | 14.17900 | 7.15165 | 2.19728 | .00000 |
| 5 | 15.93000 | 7.20222 | 2.19728 | .00001 |
| 6 | 17.89600 | 7.25276 | 2.19728 | .00001 |
| 7 | 20.10600 | 7.30333 | 2.19728 | .00001 |
| 8 | 22.58800 | 7.35388 | 2.19728 | .00001 |
| 9 | 25.37600 | 7.40442 | 2.19728 | .00001 |
| 10 | 28.50900 | 7.45498 | 2.19728 | .00001 |
| 11 | 32.02800 | 7.50553 | 2.19727 | .00001 |
| 12 | 35.98200 | 7.55609 | 2.19727 | .00001 |
| 13 | 40.42400 | 7.60664 | 2.19727 | .00001 |
| 14 | 45.41500 | 7.65720 | 2.19727 | .00002 |
| 15 | 51.02100 | 7.70775 | 2.19727 | .00002 |
| 16 | 57.32000 | 7.75831 | 2.19726 | .00002 |
| 17 | 64.39600 | 7.80886 | 2.19726 | .00002 |
| 18 | 72.24500 | 7.85881 | 2.19725 | .00003 |
| 19 | 81.27600 | 7.90996 | 2.19725 | .00003 |

| | | | | |
|----|------------|---------|---------|---------|
| 20 | 91.31000 | 7.96052 | 2.19724 | .00003 |
| 21 | 102.58200 | 8.01107 | 2.19723 | .00004 |
| 22 | 115.24500 | 8.06162 | 2.19721 | .00005 |
| 23 | 129.47200 | 8.11218 | 2.19719 | .00005 |
| 24 | 145.45600 | 8.16273 | 2.19717 | .00006 |
| 25 | 163.41200 | 8.21328 | 2.19714 | .00008 |
| 26 | 183.58500 | 8.26384 | 2.19711 | .00009 |
| 27 | 206.24900 | 8.31439 | 2.19707 | .00011 |
| 28 | 231.71000 | 8.36494 | 2.19701 | .00014 |
| 29 | 260.31400 | 8.41550 | 2.19695 | .00018 |
| 30 | 292.45000 | 8.46605 | 2.19686 | .00022 |
| 31 | 328.55300 | 8.51661 | 2.19676 | .00029 |
| 32 | 369.11200 | 8.56716 | 2.19664 | .00037 |
| 33 | 414.67900 | 8.61771 | 2.19649 | .00049 |
| 34 | 465.87100 | 8.66827 | 2.19632 | .00065 |
| 35 | 523.38200 | 8.71882 | 2.19611 | .00086 |
| 36 | 587.99300 | 8.76937 | 2.19588 | .00114 |
| 37 | 660.58100 | 8.81993 | 2.19562 | .00152 |
| 38 | 742.12900 | 8.87048 | 2.19535 | .00200 |
| 39 | 833.74400 | 8.92103 | 2.19509 | .00263 |
| 40 | 936.66900 | 8.97159 | 2.19486 | .00342 |
| 41 | 1052.30000 | 9.02214 | 2.19472 | .00436 |
| 42 | 1182.21000 | 9.07269 | 2.19471 | .00544 |
| 43 | 1328.15000 | 9.12325 | 2.19487 | .00657 |
| 44 | 1492.11000 | 9.17380 | 2.19518 | .00763 |
| 45 | 1676.31000 | 9.22435 | 2.19557 | .00840 |
| 46 | 1883.25000 | 9.27491 | 2.19582 | .00864 |
| 47 | 2115.73000 | 9.32546 | 2.19570 | .00811 |
| 48 | 2376.92000 | 9.37601 | 2.19516 | .00662 |
| 49 | 2670.35000 | 9.42657 | 2.19490 | .00391 |
| 50 | 3000.00000 | 9.47712 | 2.19691 | -.00048 |

Huile Pure



Huile Pure



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
60% Huile + 40% Vaseline
```

Data file name: 11HV29:T14
 Number of observations: 50
 Number of variables: 4

Variables names:

1. Freq(MHz)
2. Log(Freq)
3. Re (Perm.)
4. Im (Perm.)

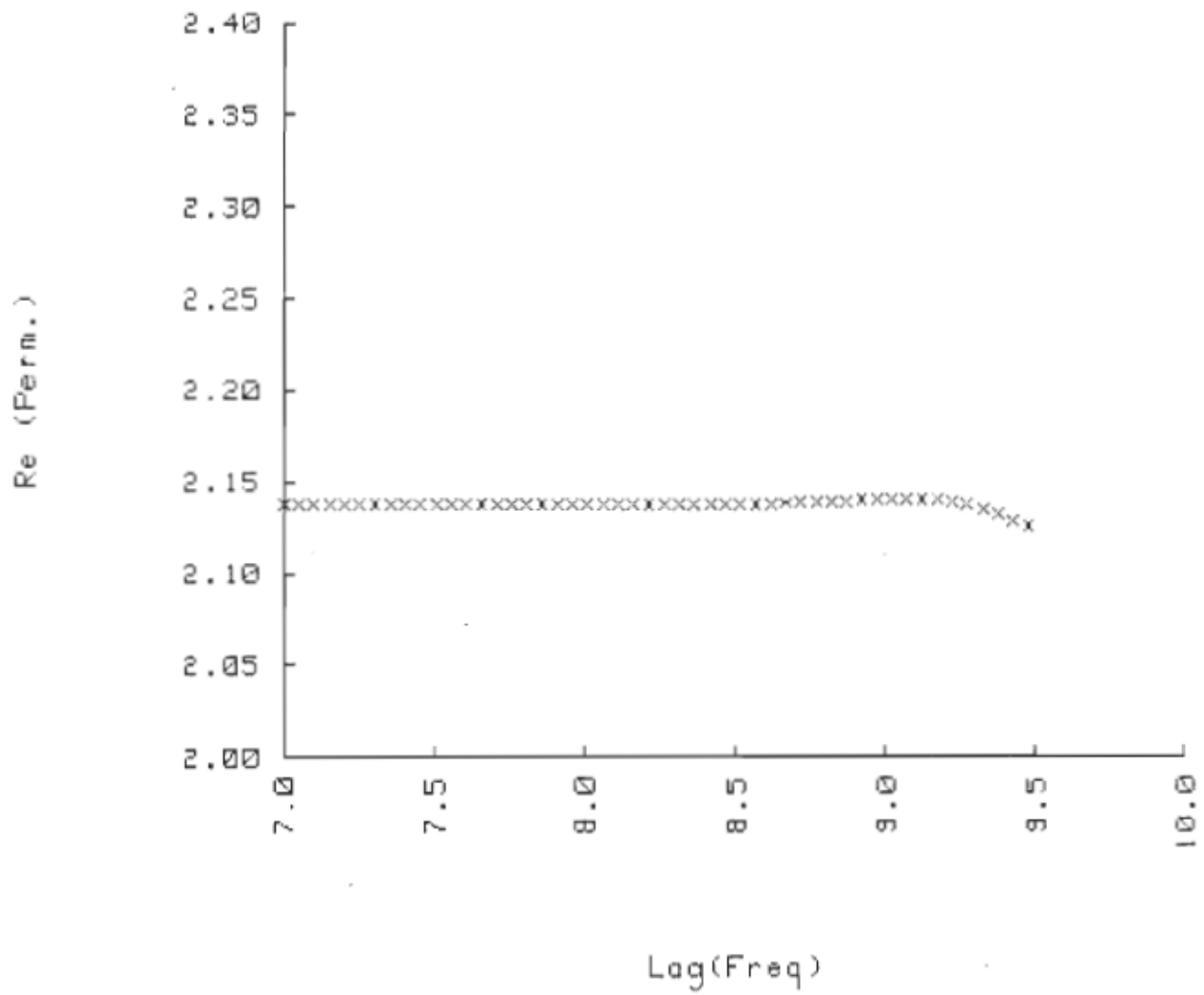
Subfiles: NONE

60% Huile + 40% Vaseline

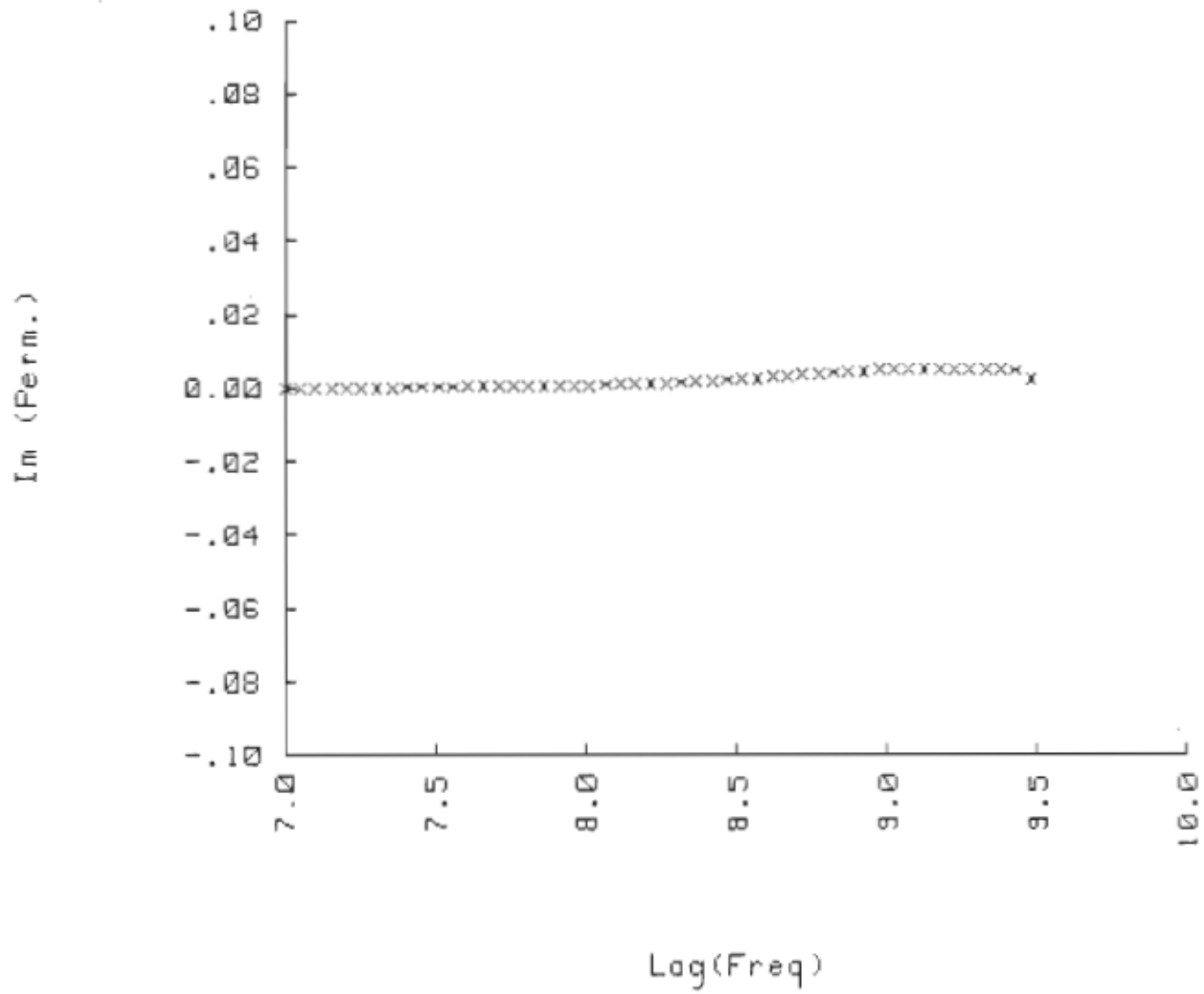
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 | Variable # 4 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 10.00000 | 7.00000 | 2.13732 | .00008 |
| 2 | 11.23450 | 7.05055 | 2.13732 | .00009 |
| 3 | 12.62140 | 7.10111 | 2.13732 | .00010 |
| 4 | 14.17900 | 7.15165 | 2.13732 | .00011 |
| 5 | 15.93000 | 7.20222 | 2.13732 | .00012 |
| 6 | 17.89600 | 7.25276 | 2.13732 | .00014 |
| 7 | 20.10600 | 7.30333 | 2.13732 | .00016 |
| 8 | 22.58800 | 7.35388 | 2.13732 | .00018 |
| 9 | 25.37600 | 7.40442 | 2.13732 | .00020 |
| 10 | 28.50900 | 7.45498 | 2.13732 | .00022 |
| 11 | 32.02800 | 7.50553 | 2.13732 | .00025 |
| 12 | 35.98200 | 7.55609 | 2.13732 | .00028 |
| 13 | 40.42400 | 7.60664 | 2.13733 | .00031 |
| 14 | 45.41500 | 7.65720 | 2.13733 | .00035 |
| 15 | 51.02100 | 7.70775 | 2.13733 | .00040 |
| 16 | 57.32000 | 7.75831 | 2.13733 | .00045 |
| 17 | 64.39600 | 7.80886 | 2.13734 | .00050 |
| 18 | 72.24500 | 7.85881 | 2.13734 | .00056 |
| 19 | 81.27600 | 7.90996 | 2.13735 | .00063 |

| | | | | |
|----|------------|---------|---------|--------|
| 20 | 91.31000 | 7.96052 | 2.13736 | .00071 |
| 21 | 102.58200 | 8.01107 | 2.13737 | .00080 |
| 22 | 115.24500 | 8.06162 | 2.13738 | .00089 |
| 23 | 129.47200 | 8.11218 | 2.13740 | .00100 |
| 24 | 145.45600 | 8.16273 | 2.13742 | .00112 |
| 25 | 163.41200 | 8.21328 | 2.13745 | .00126 |
| 26 | 183.58500 | 8.26384 | 2.13748 | .00141 |
| 27 | 206.24900 | 8.31439 | 2.13753 | .00157 |
| 28 | 231.71000 | 8.36494 | 2.13758 | .00176 |
| 29 | 260.31400 | 8.41550 | 2.13765 | .00197 |
| 30 | 292.45000 | 8.46605 | 2.13773 | .00219 |
| 31 | 328.55300 | 8.51661 | 2.13783 | .00244 |
| 32 | 369.11200 | 8.56716 | 2.13796 | .00271 |
| 33 | 414.67900 | 8.61771 | 2.13811 | .00299 |
| 34 | 465.87100 | 8.66827 | 2.13830 | .00329 |
| 35 | 523.38200 | 8.71882 | 2.13852 | .00360 |
| 36 | 587.99300 | 8.76937 | 2.13879 | .00392 |
| 37 | 660.58100 | 8.81993 | 2.13909 | .00423 |
| 38 | 742.12900 | 8.87048 | 2.13943 | .00452 |
| 39 | 833.74400 | 8.92103 | 2.13979 | .00478 |
| 40 | 936.66900 | 8.97159 | 2.14014 | .00497 |
| 41 | 1052.30000 | 9.02214 | 2.14044 | .00510 |
| 42 | 1182.21000 | 9.07269 | 2.14060 | .00514 |
| 43 | 1328.15000 | 9.12325 | 2.14053 | .00510 |
| 44 | 1492.11000 | 9.17380 | 2.14008 | .00504 |
| 45 | 1676.31000 | 9.22435 | 2.13910 | .00501 |
| 46 | 1883.25000 | 9.27491 | 2.13745 | .00511 |
| 47 | 2115.73000 | 9.32546 | 2.13507 | .00532 |
| 48 | 2376.92000 | 9.37601 | 2.13202 | .00544 |
| 49 | 2670.35000 | 9.42657 | 2.12862 | .00488 |
| 50 | 3000.00000 | 9.47712 | 2.12561 | .00271 |

60% Huile + 40% Vaseline



60% Huile + 40% Vaseline



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
Concentration 10%
```

Data file name: 16EM30:T14
 Number of observations: 48
 Number of variables: 4

Variables names:

1. Freq (MHz)
2. Log (Freq)
3. Re (Perm.)
4. Im (Perm.)

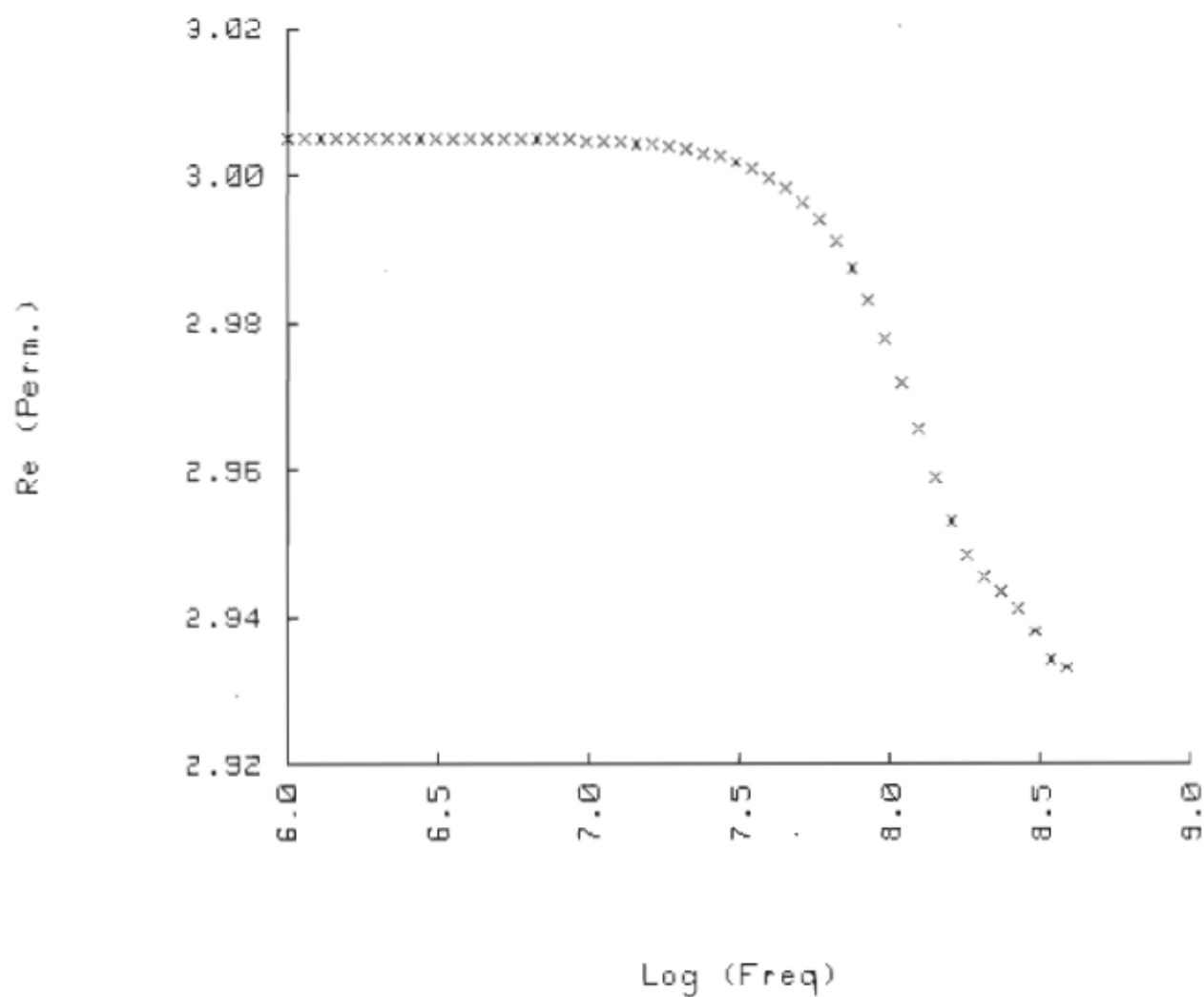
Subfiles: NONE

Concentration 10%

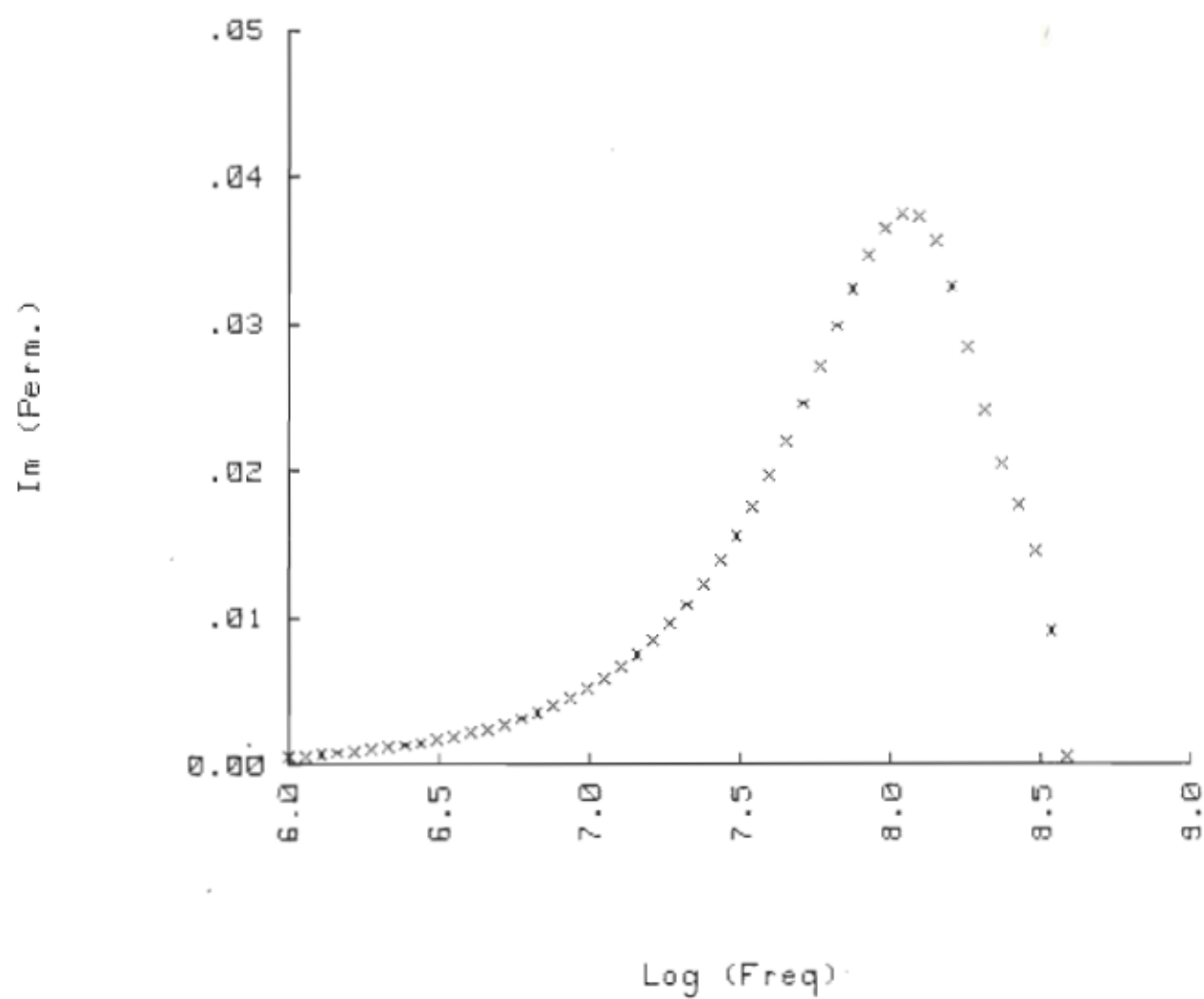
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 | Variable # 4 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 1.00000 | 6.00000 | 3.00510 | .00052 |
| 2 | 1.13520 | 6.05507 | 3.00510 | .00060 |
| 3 | 1.28870 | 6.11015 | 3.00510 | .00068 |
| 4 | 1.46300 | 6.16524 | 3.00510 | .00077 |
| 5 | 1.66000 | 6.22011 | 3.00509 | .00087 |
| 6 | 1.88540 | 6.27540 | 3.00509 | .00099 |
| 7 | 2.14030 | 6.33047 | 3.00509 | .00112 |
| 8 | 2.42980 | 6.38557 | 3.00508 | .00127 |
| 9 | 2.75830 | 6.44064 | 3.00508 | .00145 |
| 10 | 3.13100 | 6.49568 | 3.00507 | .00164 |
| 11 | 3.55400 | 6.55072 | 3.00506 | .00186 |
| 12 | 4.03500 | 6.60584 | 3.00505 | .00212 |
| 13 | 4.58000 | 6.66087 | 3.00503 | .00240 |
| 14 | 5.20000 | 6.71600 | 3.00501 | .00273 |
| 15 | 5.90300 | 6.77107 | 3.00498 | .00309 |
| 16 | 6.70200 | 6.82620 | 3.00495 | .00351 |
| 17 | 7.60800 | 6.88127 | 3.00490 | .00398 |
| 18 | 8.63700 | 6.93636 | 3.00484 | .00452 |
| 19 | 9.80500 | 6.99145 | 3.00477 | .00513 |

| | | | | |
|----|-----------|---------|---------|--------|
| 20 | | | | |
| | 11.13000 | 7.04650 | 3.00467 | .00582 |
| 21 | | | | |
| | 12.63000 | 7.10140 | 3.00455 | .00660 |
| 22 | | | | |
| | 14.34500 | 7.15670 | 3.00438 | .00748 |
| 23 | | | | |
| | 16.28000 | 7.21165 | 3.00418 | .00847 |
| 24 | | | | |
| | 18.48700 | 7.26687 | 3.00391 | .00959 |
| 25 | | | | |
| | 20.98700 | 7.32195 | 3.00357 | .01086 |
| 26 | | | | |
| | 23.82400 | 7.37701 | 3.00313 | .01227 |
| 27 | | | | |
| | 27.04600 | 7.43210 | 3.00257 | .01386 |
| 28 | | | | |
| | 30.70350 | 7.48719 | 3.00185 | .01563 |
| 29 | | | | |
| | 34.85500 | 7.54227 | 3.00092 | .01758 |
| 30 | | | | |
| | 39.56800 | 7.59734 | 2.99975 | .01973 |
| 31 | | | | |
| | 44.91600 | 7.65240 | 2.99826 | .02206 |
| 32 | | | | |
| | 50.99000 | 7.70749 | 2.99637 | .02456 |
| 33 | | | | |
| | 57.88800 | 7.76259 | 2.99401 | .02718 |
| 34 | | | | |
| | 65.71600 | 7.81767 | 2.99106 | .02984 |
| 35 | | | | |
| | 74.60300 | 7.87276 | 2.98743 | .03242 |
| 36 | | | | |
| | 84.69100 | 7.92784 | 2.98304 | .03474 |
| 37 | | | | |
| | 96.14200 | 7.98292 | 2.97786 | .03655 |
| 38 | | | | |
| | 109.14300 | 8.03800 | 2.97195 | .03752 |
| 39 | | | | |
| | 123.90200 | 8.09308 | 2.96555 | .03732 |
| 40 | | | | |
| | 140.65600 | 8.14816 | 2.95909 | .03567 |
| 41 | | | | |
| | 159.65600 | 8.20319 | 2.95323 | .03257 |
| 42 | | | | |
| | 181.26800 | 8.25832 | 2.94861 | .02844 |
| 43 | | | | |
| | 205.78000 | 8.31340 | 2.94549 | .02411 |
| 44 | | | | |
| | 233.60600 | 8.36848 | 2.94341 | .02047 |
| 45 | | | | |
| | 265.19500 | 8.42357 | 2.94123 | .01765 |
| 46 | | | | |
| | 301.05500 | 8.47865 | 2.93805 | .01455 |
| 47 | | | | |
| | 341.76400 | 8.53373 | 2.93440 | .00917 |
| 48 | | | | |
| | 387.97900 | 8.58881 | 2.93310 | .00050 |

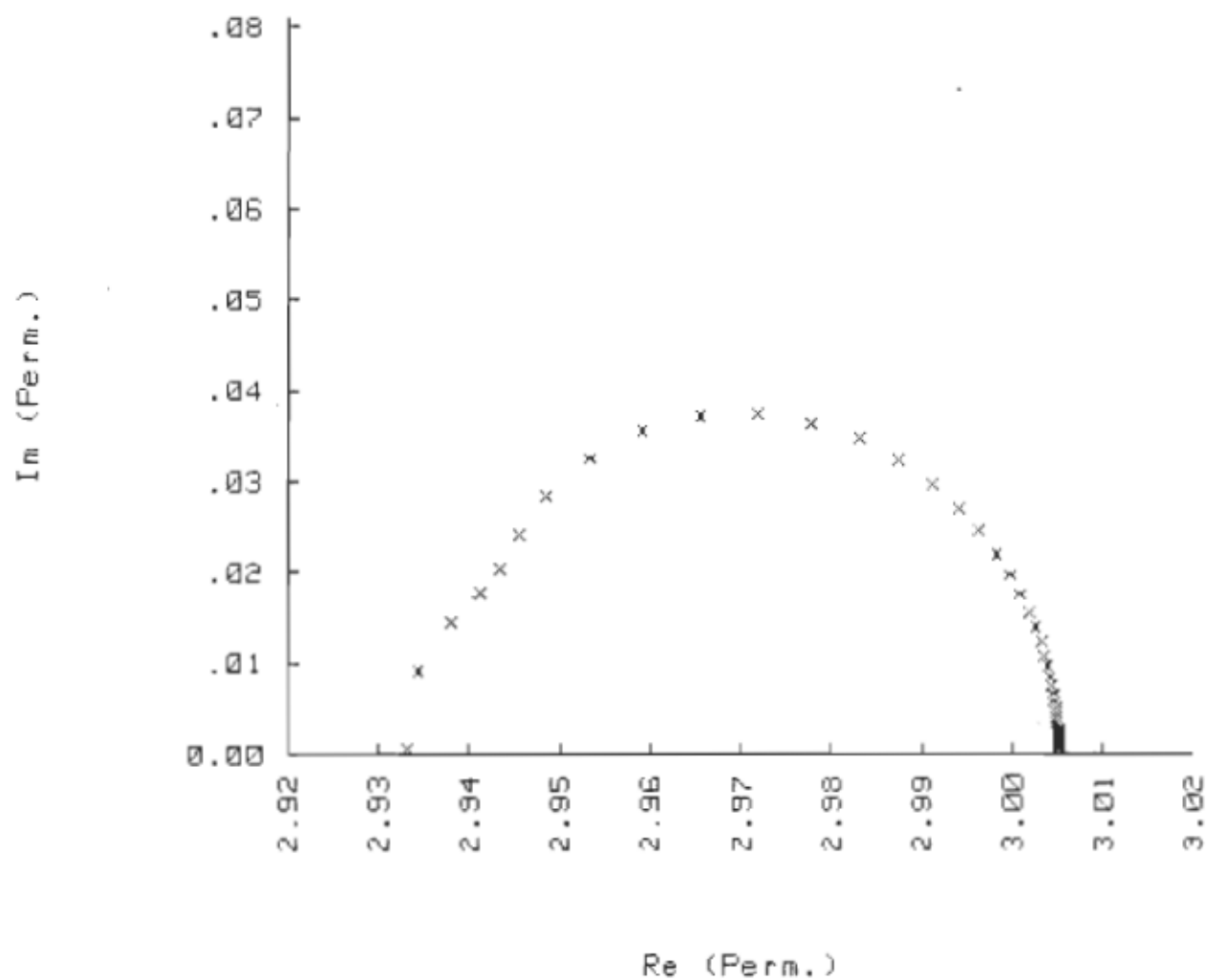
Concentration 10%



Concentration 10%



Concentration 10%



```
*****
*                               DATA MANIPULATION                               *
*****
Concentration 1.5%
```

Data file name: 25EM31:T14
 Number of observations: 42
 Number of variables: 4

Variables names:
 1. Freq (MHz)
 2. Log (Freq)
 3. Re (Perm.)
 4. Im (Freq)

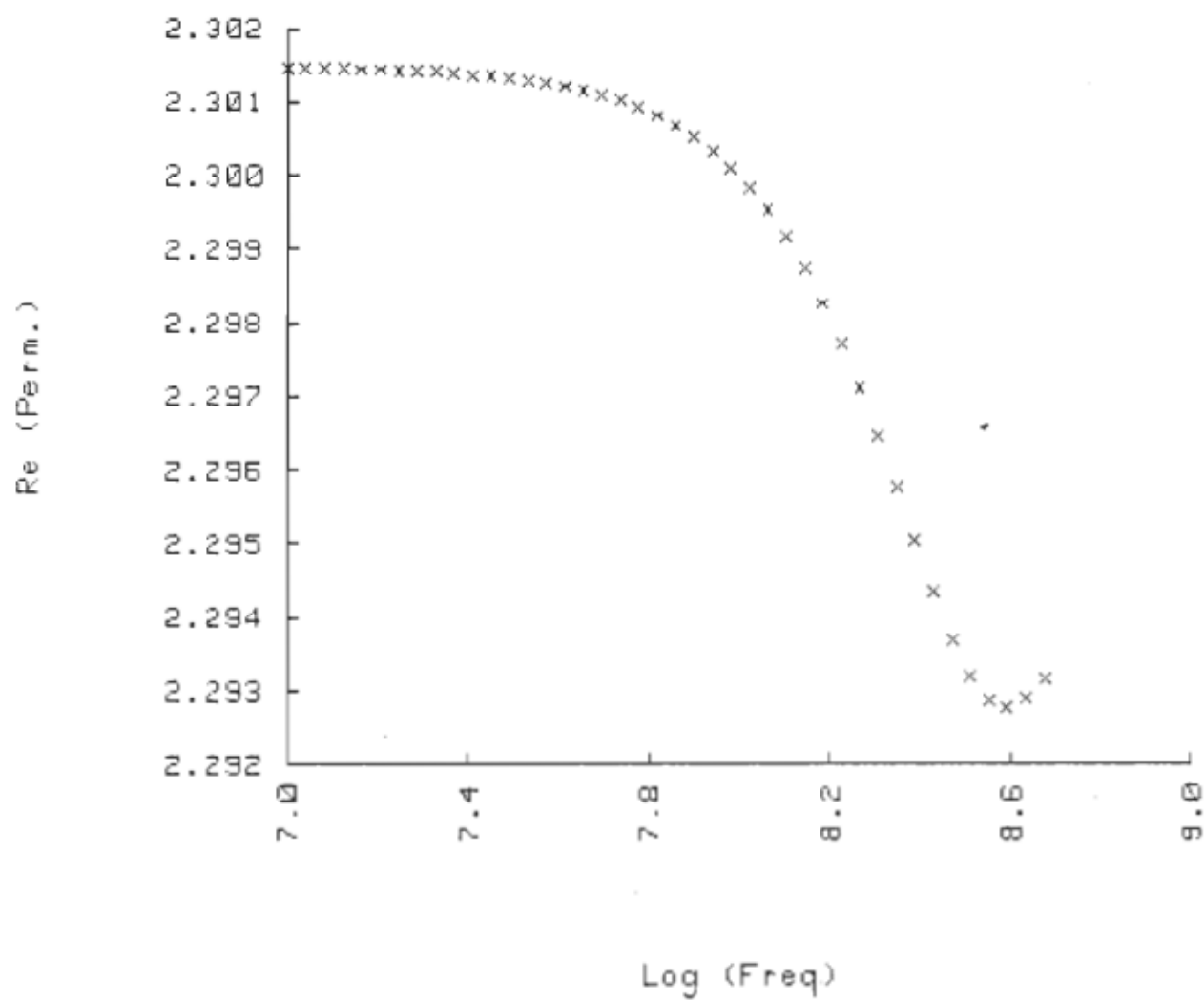
Subfiles: NONE

Concentration 1.5%

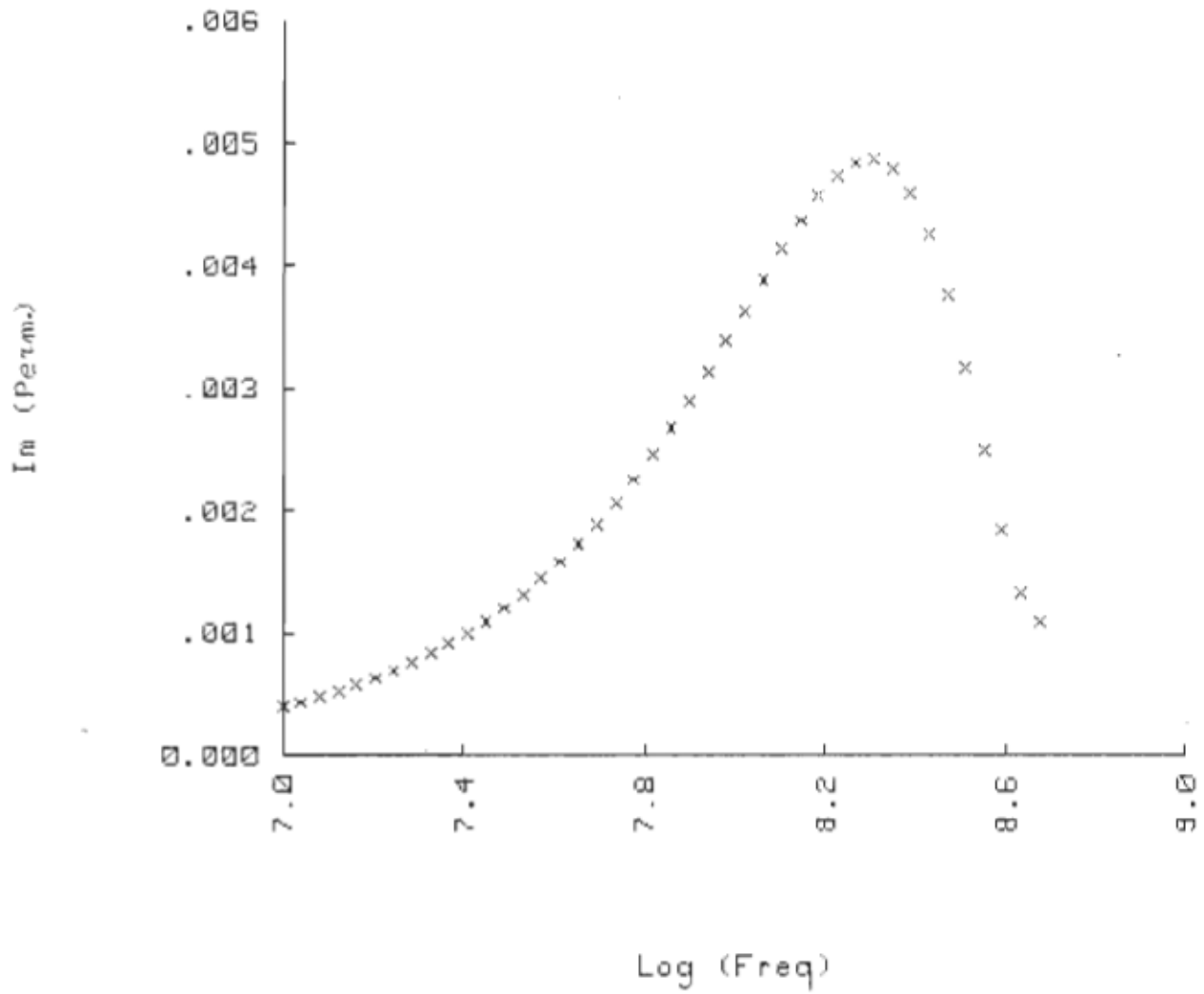
| OBS# | Variable # 1 | Variable # 2 | Variable # 3 | Variable # 4 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 10.00000 | 7.00000 | 2.30146 | .00039 |
| 2 | 10.98500 | 7.04080 | 2.30146 | .00043 |
| 3 | 12.06700 | 7.08160 | 2.30146 | .00047 |
| 4 | 13.25770 | 7.12247 | 2.30145 | .00052 |
| 5 | 14.56300 | 7.16325 | 2.30144 | .00057 |
| 6 | 15.99800 | 7.20407 | 2.30144 | .00063 |
| 7 | 17.57500 | 7.24490 | 2.30143 | .00069 |
| 8 | 19.30700 | 7.28571 | 2.30142 | .00076 |
| 9 | 21.20900 | 7.32652 | 2.30141 | .00083 |
| 10 | 23.29900 | 7.36734 | 2.30139 | .00091 |
| 11 | 25.59500 | 7.40816 | 2.30137 | .00100 |
| 12 | 28.11700 | 7.44897 | 2.30135 | .00109 |
| 13 | 30.88800 | 7.48979 | 2.30133 | .00120 |
| 14 | 33.93200 | 7.53061 | 2.30130 | .00132 |
| 15 | 37.27500 | 7.57142 | 2.30126 | .00144 |
| 16 | 40.94000 | 7.61215 | 2.30121 | .00158 |
| 17 | 44.98000 | 7.65302 | 2.30116 | .00173 |
| 18 | 49.41000 | 7.69381 | 2.30109 | .00189 |
| 19 | 54.28000 | 7.73464 | 2.30102 | .00207 |

| | | | | |
|----|-----------|---------|---------|--------|
| 20 | 59.63600 | 7.77551 | 2.30092 | .00225 |
| 21 | 65.51000 | 7.81631 | 2.30081 | .00246 |
| 22 | 71.96800 | 7.85714 | 2.30068 | .00267 |
| 23 | 79.06000 | 7.89796 | 2.30052 | .00290 |
| 24 | 86.85000 | 7.93877 | 2.30033 | .00314 |
| 25 | 95.40000 | 7.97955 | 2.30011 | .00339 |
| 26 | 104.80000 | 8.02036 | 2.29984 | .00364 |
| 27 | 115.14000 | 8.06123 | 2.29953 | .00389 |
| 28 | 126.48600 | 8.10204 | 2.29917 | .00414 |
| 29 | 138.95000 | 8.14286 | 2.29875 | .00438 |
| 30 | 152.64000 | 8.18367 | 2.29827 | .00458 |
| 31 | 167.68000 | 8.22448 | 2.29773 | .00475 |
| 32 | 184.20700 | 8.26531 | 2.29712 | .00485 |
| 33 | 202.30000 | 8.30600 | 2.29646 | .00488 |
| 34 | 222.30000 | 8.34694 | 2.29576 | .00480 |
| 35 | 244.20000 | 8.38775 | 2.29504 | .00460 |
| 36 | 268.27000 | 8.42857 | 2.29434 | .00426 |
| 37 | 294.70500 | 8.46939 | 2.29370 | .00378 |
| 38 | 323.74600 | 8.51020 | 2.29320 | .00318 |
| 39 | 355.64800 | 8.55102 | 2.29287 | .00250 |
| 40 | 390.69000 | 8.59183 | 2.29278 | .00184 |
| 41 | 429.19300 | 8.63265 | 2.29290 | .00133 |
| 42 | 471.48700 | 8.67347 | 2.29316 | .00109 |

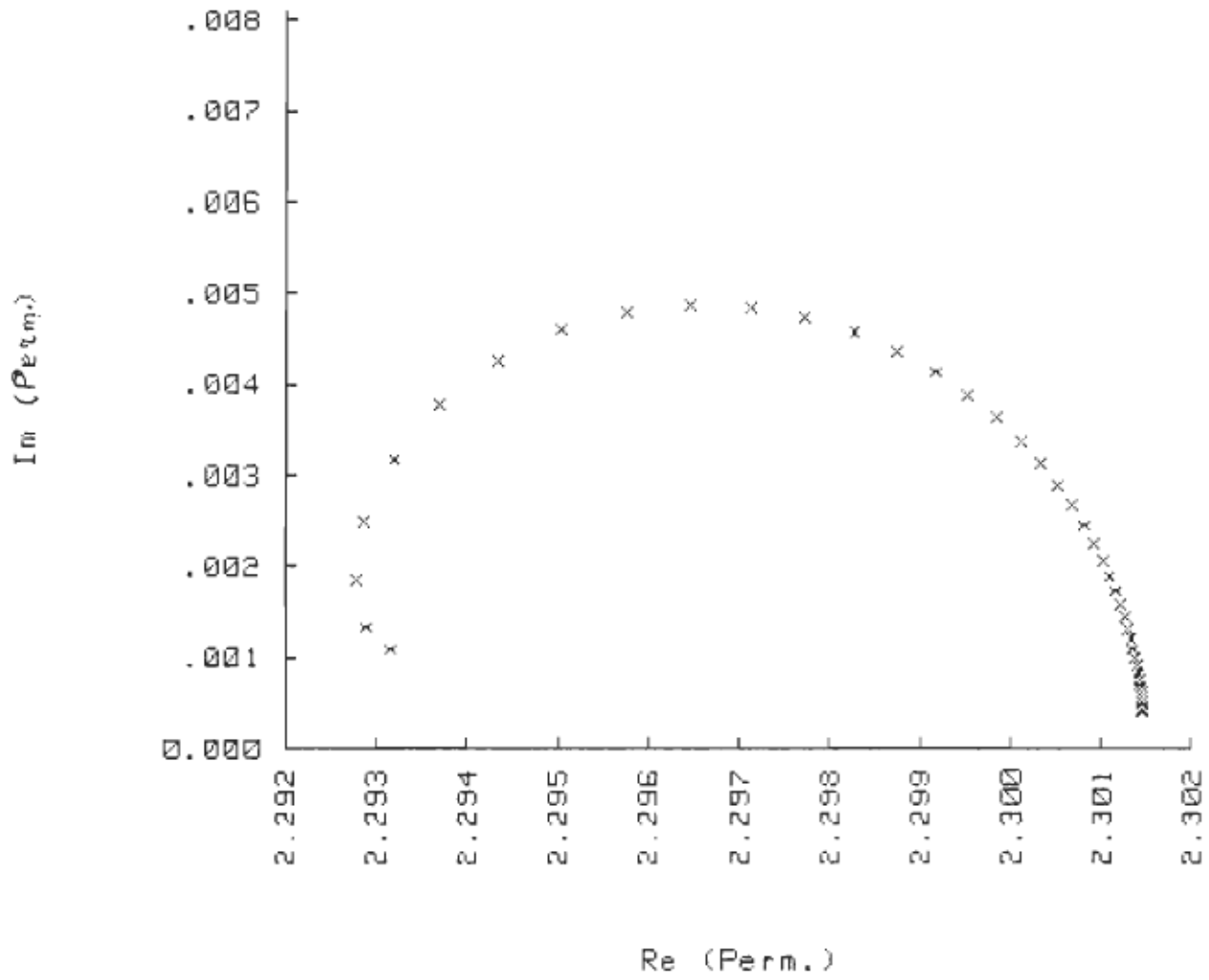
Concentration 1.5%



Concentration 1.5%



Concentration 1.5%



APPENDICE

APPENDICE

Dans cette appendice, nous allons décrire en détail la relation qui existe entre la fonction de réponse diélectrique $\Phi(t)$ et la réflexion $R(t)$ d'une impulsion de tension incidente sur un échantillon diélectrique contenu dans une ligne coaxiale.

Le développement de $I(t, \ell)$ et $V(t, \ell)$ en série de Taylor jusqu'au troisième ordre en puissances de ℓ donne:

$$I(t, \ell) = I(t, 0) + \ell \left(\frac{\partial I}{\partial z} \right)_{z=0} + \frac{1}{2} \ell^2 \left(\frac{\partial^2 I}{\partial z^2} \right)_{z=0} + \frac{1}{3!} \ell^3 \left(\frac{\partial^3 I}{\partial z^3} \right)_{z=0} \quad (A.1)$$

$$V(t, \ell) = V(t, 0) + \ell \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)_{z=0} + \frac{1}{2} \ell^2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_{z=0} + \frac{1}{3!} \ell^3 \left(\frac{\partial^3 V}{\partial z^3} \right)_{z=0} \quad (A.2)$$

Les conditions de frontière sont:

$$V(t, 0) = V_0(t) - R(t) \quad (A.3)$$

$$I(t, 0) = Y_0 [V_0(t) + R(t)] \quad (A.4)$$

$$I(t, \ell) = Y_0 V(t, \ell) \quad (A.5)$$

où $R(t)$ est affectée de signe $(-)$ par convenance et $Y_0 [= (C_\ell / L_\ell)^{1/2}]$ est l'admittance caractéristique de la ligne vide.

Pour des échantillons non-magnétiques ($\mu=1$), la tension $V = V(t, z)$ et le courant $I = I(t, z)$ sur tous les points de la ligne, sont reliés par:

$$\frac{\partial V}{\partial z} = -L_\ell \frac{\partial I}{\partial t} \quad (A.6)$$

Pour la ligne vide précédant la section diélectrique, I et V sont encore reliés par:

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -C_\ell \frac{\partial V}{\partial t}, \quad z < 0 \quad (\text{A.7})$$

Dans la section diélectrique, $0 \leq z \leq \ell$, l'équation (A.7) est remplacée par:

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\frac{\partial Q}{\partial t}, \quad z > 0 \quad (\text{A.8})$$

où $Q = Q(t)$ est donnée par l'équation (A.9) avec $C = C_\ell$

$$Q(t) = C[\epsilon_\infty V(t) + \int_0^t dt' \dot{\Phi}(t-t')V(t')] \quad (\text{A.9})$$

Les équations de propagation (A.6) et (A.7) nous fournissent en plus les relations suivantes:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -L_\ell \frac{\partial^2 I}{\partial t \partial z} = L_\ell C_\ell \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{\partial^2 I}{\partial z^2} = -C_\ell \frac{\partial^2 V}{\partial t \partial z} = L_\ell C_\ell \frac{\partial^2 I}{\partial t^2} \quad (\text{A.11})$$

Remplaçant les dérivées en z des équations (A.1) et (A.2) par leurs équivalents en t qui sont tirés des équations (A.6) à (A.11), on obtient:

$$I(t, \ell) = I(t, 0) - \ell \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_0 + \frac{\ell^2}{2} L_\ell C_\ell \left(\frac{\partial^2 I}{\partial t^2} \right)_0 - \frac{\ell^3}{3!} L_\ell C_\ell^2 \left(\frac{\partial^3 V}{\partial t^3} \right)_0 \quad (\text{A.12})^*$$

* Les termes aux 2^e et 3^e dérivées dans les équations (A.12) et (A.13) sont obtenus à l'aide de l'équation (A.7) plutôt que (A.8).

$$V(t, \ell) = V(t, 0) - \ell L_\ell \left(\frac{\partial I}{\partial t} \right)_0 + \frac{\ell^2}{2} L_\ell C_\ell \left(\frac{\partial^2 V}{\partial t^2} \right)_0 - \frac{\ell^3}{3!} L_\ell^2 C_\ell \left(\frac{\partial^3 I}{\partial t^3} \right)_0 \quad (A.13)$$

L'indice zéro dénote l'évaluation à $z = 0$ de la tension V et du courant I qui sont donnés par les équations (A.3) et (A.4). Le remplacement des dérivées dans les équations (A.12) et (A.13) donne:

$$\begin{aligned} I(t, \ell) = Y_0 [V_0(t) + R(t)] - \ell \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right) + \frac{\ell^2}{2} (L_\ell C_\ell Y_0) [\ddot{V}_0(t) + \ddot{R}(t)] \\ - \frac{\ell^3}{3!} (L_\ell^2 C_\ell^2) [\ddot{\ddot{V}}_0(t) - \ddot{\ddot{R}}(t)] \end{aligned} \quad (A.14)$$

$$\begin{aligned} V(t, \ell) = [V_0(t) - R(t)] - \ell (L_\ell Y_0) [\dot{V}_0(t) + \dot{R}(t)] + \frac{\ell^2}{2} (L_\ell C_\ell) [\ddot{V}_0(t) - \ddot{R}(t)] \\ - \frac{\ell^3}{3!} (L_\ell^2 C_\ell Y_0) [\ddot{\ddot{V}}_0(t) + \ddot{\ddot{R}}(t)] \end{aligned} \quad (A.15)$$

Avec la condition de frontière (A.5), le réarrangement des termes et le remplacement de $Q = Q(t)$ par son expression (A.9), on obtient le résultat suivant:

$$\begin{aligned} (\ell/2c) \frac{d}{dt} \left[[(\epsilon_\infty - 1) + \int_0^t dt' \dot{\Phi}(t')] [V_0(t-t') - R(t-t')] \right] = \\ R(t) + (\ell/c) \dot{R}(t) + \frac{1}{2} (\ell/c)^2 \ddot{R}(t) + \frac{1}{3!} (\ell/c)^3 \ddot{\ddot{R}}(t) \end{aligned} \quad (A.16)$$

où $c = (C_\ell L_\ell)^{-1/2}$ est la vitesse de propagation dans la ligne vide.

La définition d'une fonction de Dirac étant

$$\int_{-t}^t \delta(t') dt' = 1 \quad \text{pour } t \rightarrow \infty$$

le premier terme de l'équation (A.16) peut être alors écrit comme:

$$\epsilon_{\infty} - 1 = \int dt' (\epsilon_{\infty} - 1) \delta(t') \quad (\text{A.17})$$

et l'équation (A.16) devient alors:

$$\begin{aligned} (\ell/2c) \frac{d}{dt} \left[\int_0^t dt' [(\epsilon_{\infty} - 1) \delta(t') + \dot{\Phi}(t')] [V_0(t-t') - R(t-t')] \right] \\ = R(t) + (\ell/c) \dot{R}(t) + \frac{1}{2} (\ell/c)^2 \ddot{R}(t) + \frac{1}{3!} (\ell/c)^3 \dddot{R}(t) \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

La réponse $R(t)$ à une impulsion de tension $V_0(t)$ est en général une fonction exponentielle de la forme $A \exp(-t/\tau)$. Alors pour des échantillons ayant une épaisseur de quelques millimètres et pour des τ qui sont en général de l'ordre de 10^{-10} sec., les termes en ℓ^2 et ℓ^3 de l'équation (A.18) sont de l'ordre de $0.01 R(t)$ et $0.001 R(t)$ respectivement et par conséquent sont négligeables devant $R(t)$. La relation finale entre $\Phi(t)$ et $R(t)$ se réduit donc à:

$$\begin{aligned} (\ell/2c) \frac{d}{dt} \left[\int_0^t dt' [(\epsilon_{\infty} - 1) \delta(t') + \dot{\Phi}(t')] [V_0(t-t') - R(t-t')] \right] \\ = R(t) + (\ell/c) \dot{R}(t) \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

A) Calcul de $\Phi(t)$ dans le cas où $t < T_m$.

$$\text{Dans ce cas } V_0(t-t') = V_0 \times \frac{t-t'}{T_m} .$$

Multiplions les deux côtés de l'équation (A.19) par $(2c/\ell)$ et transposons la partie en $R(t-t')$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_0^t dt' [(\epsilon_\infty - 1) V_0 / T_m] (t-t') \delta(t') + \frac{d}{dt} \int_0^t dt' (V_0 / T_m) \dot{\Phi}(t') (t-t') = \\ (2c/\ell) R(t) + 2\dot{R}(t) + \frac{d}{dt} \int_0^t dt' [(\epsilon_\infty - 1) \delta(t') + \dot{\Phi}(t')] R(t-t') \end{aligned} \quad (A.20)$$

L'intégrale du côté gauche de l'équation (A.20) impliquant la fonction de Dirac $\delta(t')$ s'évalue très facilement en utilisant la propriété principale:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x-a) \delta(x) dx = f(a) \quad , \quad (A.21)$$

de sorte que

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_0^t dt' [(\epsilon_\infty - 1) V_0 / T_m] (t-t') \delta(t') &= \frac{d}{dt} [((\epsilon_\infty - 1) V_0 / T_m) t] \\ &= (V_0 / T_m) (\epsilon_\infty - 1) \quad . \end{aligned} \quad (A.22)$$

Tandis que pour la deuxième intégrale du côté gauche, on pose le changement de variable suivant:

$$t-t' = u \Rightarrow dt' = -du$$

ce qui donne:

$$\frac{d}{dt} \int_0^t dt' (V_0 / T_m) \dot{\Phi}(t') (t-t') = (V_0 / T_m) \frac{d}{dt} \int_0^t du \dot{\Phi}(t-u) u \quad (A.23)$$

Avec la condition initiale $\dot{\Phi}(0) = 0$, une intégration par parties et ensuite une dérivation par rapport à t donnent:

$$(V_0/T_m) \frac{d}{dt} \int_0^t du \dot{\Phi}(t-u) = (V_0/T_m \dot{\Phi}(t)) \quad (A.24)$$

Remplaçons les intégrales du côté gauche de l'équation (A.20) par leurs valeurs tirées de (A.22) et de (A.24) et multiplions les deux côtés par (T_m/V_0) , on obtient:

$$\begin{aligned} (\epsilon_\infty - 1) + \Phi(t) &= (2cT_m/\ell) \frac{R(t)}{V_0} + 2T_m \frac{\dot{R}(t)}{V_0} \\ &+ T_m \frac{d}{dt} \int_0^t dt' [(\epsilon_\infty - 1)\delta(t') + \dot{\Phi}(t')] \frac{R(t-t')}{V_0} \end{aligned} \quad (A.25)$$

Evaluation de l'intégrale de superposition

L'intégrale de superposition du côté droit de l'équation (A.25) sera évaluée par une méthode itérative jusqu'au troisième ordre. On commence par l'approximation du premier ordre de Fellner-Feldegg de l'équation (A.25) pour des échantillons très minces et qui a la forme suivante:

$$(\epsilon_\infty - 1) + \Phi(t) = (2cT_m/\ell) \frac{R(t)}{V_0}, \quad t < T_m \quad (A.26)$$

L'expression $(\epsilon_\infty - 1) + \Phi(t)$ peut être écrite dans la forme

$$\int_0^t dt' [(\epsilon_\infty - 1)\delta(t') + \dot{\Phi}(t')] \text{ et sa dérivée sera}$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} [(\epsilon_{\infty}-1)+\Phi(t)] &= \frac{d}{dt} \int_0^t dt' [(\epsilon_{\infty}-1)\delta(t')+\dot{\Phi}(t')] \\ &= (\epsilon_{\infty}-1)\delta(t) + \dot{\Phi}(t)\end{aligned}$$

tandis que, à partir de l'équation (A.26)

$$\frac{d}{dt} [(\epsilon_{\infty}-1)+\Phi(t)] = (2cT_m/\ell) \frac{\dot{R}(t)}{V_0} .$$

Donc

$$(\epsilon_{\infty}-1)\delta(t) + \dot{\Phi}(t) = (2cT_m/\ell) \frac{\dot{R}(t)}{V_0} \quad (\text{A.27})$$

Remplaçant le côté gauche de cette équation par son équivalent du côté droit dans l'intégrale de superposition, cette dernière devient (avec un changement de variable t en t')

$$\begin{aligned}T_m \frac{d}{dt} \int_0^t dt' \left[(2cT_m/\ell) \frac{\dot{R}(t')}{V_0} \right] \frac{R(t-t')}{V_0} = \\ \frac{(2cT_m^2/\ell)}{V_0^2} \int_0^t dt' \left[\frac{\partial}{\partial t} \dot{R}(t')R(t-t') + \dot{R}(t)R(0) \frac{dt}{dt} - \dot{R}(0)R(t) \frac{d0}{dt} \right]\end{aligned}$$

avec $R(0) = 0$ et $d0/dt = 0$, l'intégrale de superposition aura alors la forme

$$(2cT_m^2/\ell) \int_0^t dt' \frac{\dot{R}(t')}{V_0} \frac{\dot{R}(t-t')}{V_0} ,$$

et l'équation (A.25) devient:

$$\begin{aligned}
 (\epsilon_{\infty}-1) + \phi(t) = & (2cT_m/\ell) \frac{R(t)}{V_0} + 2T_m \frac{\dot{R}(t)}{V_0} \\
 & + (2cT_m^2/\ell) \int_0^t dt' \frac{\dot{R}(t')}{V_0} \frac{\dot{R}(t-t')}{V_0} \quad (A.28)
 \end{aligned}$$

Répetons la même procédure qu'avant, mais partant cette fois-ci du résultat au deuxième ordre, donné par l'équation (A.28) pour évaluer l'intégrale de superposition de l'équation (A.25). On aura ainsi, en changeant t en t' , t' en u et en dérivant par rapport à t'

$$\begin{aligned}
 (\epsilon_{\infty}-1)\delta(t') + \dot{\phi}(t') = & (2cT_m/\ell) \frac{\dot{R}(t')}{V_0} + 2T_m \frac{\ddot{R}(t')}{V_0} \\
 & + (2cT_m^2/\ell) \frac{d}{dt'} \int_0^{t'} du \frac{\dot{R}(u)}{V_0} \frac{\dot{R}(t'-u)}{V_0} \quad (A.29)
 \end{aligned}$$

L'intégrale de superposition de (A.25) devient alors:

$$\begin{aligned}
 T_m \frac{d}{dt} \int_0^t dt' \frac{R(t-t')}{V_0} \left[(2cT_m/\ell) \frac{\dot{R}(t')}{V_0} + (2cT_m^2/\ell) \frac{d}{dt'} \int_0^{t'} du \frac{\dot{R}(u)}{V_0} \frac{\dot{R}(t'-u)}{V_0} \right. \\
 \left. + 2T_m \frac{\ddot{R}(t')}{V_0} \right] = (2cT_m^2/\ell) \frac{d}{dt} \int_0^t dt' \frac{R(t-t')}{V_0} \frac{\dot{R}(t')}{V_0}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + (2cT_m^3/\ell) \frac{d}{dt} \int_0^t dt' \frac{R(t-t')}{V_0} \left[\frac{d}{dt'} \int_0^{t'} du \frac{\dot{R}(u)}{V_0} \frac{\dot{R}(t'-u)}{V_0} \right] \\
& + 2T_m^2 \frac{d}{dt} \int_0^t dt' \frac{R(t-t')}{V_0} \frac{\ddot{R}(t')}{V_0}
\end{aligned} \tag{A.30}$$

Le premier terme du côté droit de l'équation (A.30) donne:

$$\begin{aligned}
& \frac{(2cT_m^2/\ell)}{V_0^2} \left[\int_0^t dt' \frac{\partial}{\partial t'} R(t-t') \dot{R}(t') + R(0) \dot{R}(t) \frac{dt}{dt} + R(t) \dot{R}(0) \frac{d0}{dt} \right] \\
& = (2cT_m^2/\ell) \int_0^t dt' \frac{\dot{R}(t-t')}{V_0} \frac{\dot{R}(t')}{V_0}
\end{aligned}$$

le deuxième terme du côté droit de l'équation (A.30) donne:

$$\begin{aligned}
& \frac{(2cT_m^3/\ell)}{V_0^3} \frac{d}{dt} \int_0^t dt' R(t-t') \left[\int_0^{t'} du \frac{\partial}{\partial t'} \dot{R}(u) \dot{R}(t'-u) \right. \\
& \quad \left. + \dot{R}(t') \dot{R}(0) \frac{dt'}{dt} - \dot{R}(0) \dot{R}(t') \frac{d0}{dt} \right] \\
& = \frac{(2cT_m^3/\ell)}{V_0^3} \frac{d}{dt} \int_0^t dt' R(t-t') \left[\dot{R}(t') \dot{R}(0) + \int_0^{t'} du \dot{R}(u) \ddot{R}(t'-u) \right] \\
& = \frac{(2cT_m^3/\ell)}{V_0^3} \left\{ \left[\dot{R}(0) \int_0^t dt' \frac{\partial}{\partial t} \dot{R}(t') R(t-t') + \dot{R}(t) R(0) \frac{dt}{dt} + \dot{R}(0) R(t) \frac{d0}{dt} \right] \right. \\
& \quad \left. + \frac{d}{dt} \int_0^t dt' R(t-t') \int_0^{t'} du \dot{R}(u) \ddot{R}(t'-u) \right\}
\end{aligned}$$

$$= (2cT_m^3/\ell) \left[\frac{\dot{R}(0)}{V_0} \int_0^t dt' \frac{\dot{R}(t') \dot{R}(t-t')}{V_0} + \frac{d}{dt} \int_0^t dt' \frac{R(t-t')}{V_0} \int_0^{t'} du \frac{\dot{R}(u) \ddot{R}(t'-u)}{V_0} \right]$$

et le troisième terme de l'équation (A.30) donne:

$$\begin{aligned} & \frac{2T_m^2}{V_0^2} \left[\int_0^t dt' \frac{\partial}{\partial t} \ddot{R}(t') R(t-t') + \ddot{R}(t) R(0) \frac{dt}{dt} - \ddot{R}(0) R(t) \frac{d0}{dt} \right] \\ &= 2T_m^2 \int_0^t dt' \frac{\ddot{R}(t') \dot{R}(t-t')}{V_0} \end{aligned}$$

La somme de ces trois termes donne l'intégrale de superposition (I.S.) qui devient:

$$\begin{aligned} \text{I.S.} &= (2cT_m^2/\ell) \int_0^t dt' \frac{\dot{R}(t') \dot{R}(t-t')}{V_0} + 2T_m^2 \int_0^t dt' \frac{\ddot{R}(t') \dot{R}(t-t')}{V_0} \\ &+ (2cT_m^3/\ell) \left[\frac{\dot{R}(0)}{V_0} \int_0^t dt' \frac{\dot{R}(t') \dot{R}(t-t')}{V_0} + \frac{d}{dt} \int_0^t dt' \frac{R(t-t')}{V_0} \int_0^{t'} du \frac{\dot{R}(u) \ddot{R}(t'-u)}{V_0} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

Le résultat au troisième ordre, pour $t < T_m$ sera alors:

$$\begin{aligned} (\epsilon_\infty - 1) + \Phi(t) &= (2cT_m/\ell) \frac{R(t)}{V_0} + 2T_m \frac{\dot{R}(t)}{V_0} \\ &+ (2cT_m^2/\ell) \int_0^t dt' \frac{\dot{R}(t') \dot{R}(t-t')}{V_0} + 2T_m^2 \int_0^t dt' \frac{\ddot{R}(t') \dot{R}(t-t')}{V_0} \end{aligned}$$

$$+ (2cT_m^3/\ell) \left[\frac{\dot{R}(0)}{V_0} \int_0^t dt' \frac{\dot{R}(t')}{V_0} \frac{\dot{R}(t-t')}{V_0} + \frac{d}{dt} \int_0^t dt' \frac{R(t-t')}{V_0} \int_0^{t'} du \frac{\dot{R}(u)}{V_0} \frac{\ddot{R}(t'-u)}{V_0} \right] \quad (A.32)$$

On peut simplifier cette équation en supposant que $R(t')$ et $R(t-t')$ varient linéairement avec t' dans l'intervalle $0 < t' < T_m$, ce qui donne:

$$R(t') = R(T_m) \frac{t'}{T_m} \quad \text{et} \quad R(t-t') = R(t) - t' \dot{R}(t)$$

$$\text{d'où } \ddot{R}(t') = \ddot{R}(t-t') = 0 \quad \text{et} \quad \dot{R}(0) = R(T_m)/T_m$$

Appliquant les résultats de cette approximation à l'équation (A.32), celle-ci se réduit à la forme finale:

$$(\epsilon_\infty - 1) + \Phi(t) = (2cT_m/\ell) \frac{R(t)}{V_0} + 2T_m \frac{\dot{R}(t)}{V_0} + (2cT_m^2/\ell) \left[\left(1 + \frac{R(T_m)}{V_0} \right) \int_0^t dt' \frac{\dot{R}(t')}{V_0} \frac{\dot{R}(t-t')}{V_0} \right], \quad t < T_m \quad (A.33)$$

B) Calcul de $\Phi(t)$ dans le cas où $t > T_m$.

Dans ce cas $V_0(t) = V_0$ et l'équation de départ est donnée par (A.19) qui est la suivante:

$$\begin{aligned} (\ell/2c) \frac{d}{dt} \int_0^t dt' [(\epsilon_\infty - 1)\delta(t') + \dot{\Phi}(t')] [V_0(t-t') - R(t-t')] \\ = R(t) + (\ell/c) \dot{R}(t) \end{aligned}$$

Multiplions les deux côtés de cette équation par $(2c/\ell)$ et intégrons. On a, après réarrangement:

$$\int_0^t dt' (\epsilon_\infty - 1) \delta(t') V_0(t-t') + \int_0^t dt' \dot{\Phi}(t') V_0(t-t') =$$

$$(2c/\ell) \int_0^t dt' R(t') + \int_0^t dt' [(\epsilon_\infty - 1) \delta(t') + \dot{\Phi}(t')] R(t-t') + 2R(t) \quad (\text{A.34})$$

La première intégrale dans cette équation est facile à évaluer, elle vaut $(\epsilon_\infty - 1)V_0$ pour $t > T_m$. Pour la deuxième on pose le changement de variable $u = t - t'$; $du = -dt'$ et on intègre après avoir divisé l'intégrale en deux:

$$\int_0^t dt' \dot{\Phi}(t') V_0(t-t') = \int_0^t du \dot{\Phi}(t-u) V_0(u)$$

$$= \int_0^{T_m} du \left(\frac{V_0}{T_m} \right) \dot{\Phi}(t-u) u + \int_{T_m}^t du V_0 \dot{\Phi}(t-u)$$

$$= (V_0/T_m) \left[-\Phi(t-u) u \Big|_0^{T_m} + \int_0^{T_m} \Phi(t-u) du \right] - V_0 \Phi(t-u) \Big|_{T_m}^t$$

Utilisant la condition $\Phi(0) = 0$, et retournant à la variable t' , on aura:

$$\int_0^t dt' \dot{\Phi}(t') V_0(t-t') = (V_0/T_m) \int_{t-T_m}^t \Phi(t') dt' \quad (\text{A.35})$$

L'intégrale du côté droit de l'équation (A.35) n'est que la moyenne de

$V_0 \phi(t)$, sur l'intervalle $[t-T_m, t]$, qu'on peut évaluer approximativement par $V_0 \phi(t-\frac{1}{2}T_m)$. Si on remplace les intégrales du côté gauche de l'équation (A.34) par leurs valeurs respectives $(\epsilon_\infty-1)V_0$ et $V_0 \phi(t-\frac{1}{2}T_m)$ et on divise les deux côtés de cette équation par V_0 , on obtient:

$$(\epsilon_\infty-1) + \phi(t-\frac{1}{2}T_m) = (2c/\ell) \int_0^t dt' \frac{R(t')}{V_0} + \frac{2R(t)}{V_0} + \int_0^t dt' [(\epsilon_\infty-1)\delta(t') + \dot{\phi}(t')] \frac{R(t-t')}{V_0}, \quad t > T_m \quad (A.36)$$

Pour évaluer l'intégrale de superposition du côté droit de l'équation (A.36) on peut encore utiliser l'approximation au premier ordre de Fellner-Feldegg qui revêt la forme suivante:

$$(\epsilon_\infty-1) + \phi(t) = (2cT_m/\ell) \frac{R(t)}{V_0}, \quad t < T_m$$

et

$$(\epsilon_\infty-1) + \phi(t-\frac{1}{2}T_m) = (2c/\ell) \int_0^t dt' \frac{R(t')}{V_0}, \quad t > T_m$$

Pour $t > T_m$, $\phi(t-\frac{1}{2}T_m)$ peut être rapprochée par:

$$\phi(t-\frac{1}{2}T_m) \cong \phi(t) - \frac{1}{2}T_m \dot{\phi}(t) + \dots$$

En négligeant $(T_m/2)\dot{\phi}(t)$ devant $\phi(t)$, l'approximation de Fellner-Feldegg, pour $t > T_m$, comme:

$$\int_0^t dt' [(\epsilon_\infty-1)\delta(t') + \dot{\phi}(t')] = (2c/\ell) \int_0^t dt' \frac{R(t')}{V_0}, \quad t > T_m \quad (A.37)$$

qui est encore une bonne approximation de $\Phi(t)$ mais seulement pour de très minces échantillons, tels que $R(t) \ll V_0$. Avec ces deux approximations, l'intégrale de superposition devient:

$$\begin{aligned} \int_0^t dt' [(\epsilon_\infty - 1)\delta(t') + \dot{\Phi}(t')] \frac{R(t-t')}{V_0} = (2cT_m/\ell) \int_0^{T_m} dt' \frac{\dot{R}(t')}{V_0} \frac{R(t-t')}{V_0} \\ + (2c/\ell) \left[\int_0^t dt' \frac{R(t')}{V_0} \frac{R(t-t')}{V_0} - \int_0^{T_m} dt' \frac{R(t')}{V_0} \frac{R(t-t')}{V_0} \right] \quad (A.38) \end{aligned}$$

La solution du deuxième ordre de $\Phi(t)$ pour $t > T_m$ aura donc la forme suivante:

$$\begin{aligned} (\epsilon_\infty - 1) + \Phi(t - \frac{1}{2}T_m) = (2c/\ell) \int_0^t dt' \frac{R(t')}{V_0} + \frac{2R(t)}{V_0} \\ + (2c/\ell) \int_0^t dt' \frac{R(t')}{V_0} \frac{R(t-t')}{V_0} \\ + (2c/\ell) \int_0^{T_m} dt' \left[T_m \frac{\dot{R}(t')}{V_0} - \frac{R(t')}{V_0} \right] \frac{R(t-t')}{V_0}, \quad t > T_m \quad (A.39) \end{aligned}$$

La troisième intégrale du côté droit de cette équation peut être évaluée facilement si on utilise la forme linéaire de $R(t)$ à l'intérieur de l'intervalle d'intégration 0 à T_m , $R(t') = R(T_m)t'/T_m$ et $R(t-t') = R(t) - t'\dot{R}(t)$, ceci donne:

$$\begin{aligned}
(2c/\ell) \int_0^{T_m} dt' \left[T_m \frac{\dot{R}(t')}{V_0} - \frac{R(t')}{V_0} \right] \frac{R(t-t')}{V_0} \\
= \frac{(2c/\ell)}{V_0^2} \int_0^{T_m} dt' \left[R(T_m) - R(T_m) \frac{t'}{T_m} \right] [R(t) - t'R(t')] \\
= \frac{(2c/\ell)}{V_0^2} \left[R(t'R(T_m)T_m - R(t)R(T_m) \frac{T_m}{2} - \dot{R}(t)R(T_m) \frac{T_m^2}{2} + \dot{R}(t)R(T_m) \frac{T_m^2}{3} \right] \\
= (cT_m/\ell) \frac{R(T_m)}{V_0} \frac{R(t)}{V_0} \left[1 - \frac{1}{3} T_m \frac{\dot{R}(t)}{R(t)} \right]
\end{aligned}$$

où $\frac{1}{3} T_m \dot{R}(t)/R(t)$ est beaucoup plus petite que 1 et est alors négligeable.

L'équation (A.39) se rapporte ainsi à:

$$\begin{aligned}
(\epsilon_\infty - 1) + \phi(t - \frac{1}{2}T_m) = (2c/\ell) \int_0^t dt' \frac{R(t')}{V_0} + (2c/\ell) \int_0^t dt' \frac{R(t')}{V_0} \frac{R(t-t')}{V_0} \\
+ \left[2 + (cT_m/\ell) \frac{R(T_m)}{V_0} \right] \frac{R(t)}{V_0}, \quad t > T_m \quad (A.40)
\end{aligned}$$

Si on utilise les résultats au deuxième ordre, donnés par l'équation (A.28) pour $t < T_m$ et l'équation (A.40) pour $t > T_m$, pour réévaluer l'intégrale de superposition de l'équation (A.36), on pourra ainsi amener les résultats à un ordre supérieur d'approximation.

Ainsi pour $t < T_m$, $(\epsilon_\infty - 1) + \phi(t)$ est donnée par:

$$\begin{aligned}
(\varepsilon_{\infty}-1) + \dot{\Phi}(t) &= (2cT_m/\ell) \frac{R(t)}{V_0} + (2cT_m^2/\ell) \int_0^t dt' \frac{\dot{R}(t')}{V_0} \frac{\dot{R}(t-t')}{V_0} \\
&+ 2T_m \frac{\dot{R}(t)}{V_0}
\end{aligned}$$

Changeant les variables t et t' en t' et u et dérivant les deux côtés de cette équation par rapport à t' , on obtient:

$$\begin{aligned}
(\varepsilon_{\infty}-1)\delta(t') + \ddot{\Phi}(t') &= (2cT_m/\ell) \frac{\dot{R}(t')}{V_0} + (2cT_m^2/\ell) \frac{d}{dt'} \int_0^{t'} du \frac{\dot{R}(u)}{V_0} \frac{R(t'-u)}{V_0} \\
&+ 2T_m \frac{\ddot{R}(t')}{V_0}, \quad t' < T_m
\end{aligned} \tag{A.41}$$

le deuxième terme du côté droit de cette équation donne:

$$\frac{(2cT_m^2/\ell)}{V_0^2} \left[\int_0^{t'} du \frac{\partial}{\partial t'} \dot{R}(u) \dot{R}(t'-u) + \dot{R}(t') \dot{R}(0) \frac{dt'}{dt'} - \dot{R}(0) \dot{R}(t') \frac{d0}{dt'} \right]$$

Utilisant encore la forme linéaire de $R(t')$ dans l'intervalle 0 à T_m , ce terme se réduit à $(2cT_m/\ell) \frac{\dot{R}(t')}{V_0} \frac{R(T_m)}{V_0}$, le troisième terme du côté droit de l'équation (A.41) s'annule et l'équation (A.41) se ramène à:

$$(\varepsilon_{\infty}-1)\delta(t') + \ddot{\Phi}(t') = (2cT_m/\ell) \left[1 + \frac{R(T_m)}{V_0} \right] \frac{\dot{R}(t')}{V_0}, \quad t' < T_m \tag{A.42}$$

Pour $t > T_m$, $(\varepsilon_{\infty}-1) + \dot{\Phi}(t)$ est donnée par:

$$(\epsilon_{\infty}-1) + \dot{\Phi}(t - \frac{1}{2}T_m) \cong (\epsilon_{\infty}-1) + \dot{\Phi}(t)$$

$$\begin{aligned} &\cong (2c/\ell) \int_0^t dt' \frac{R(t')}{V_0} + (2c/\ell) \int_0^t dt' \frac{R(t')}{V_0} \frac{R(t-t')}{V_0} \\ &+ \left[2 + (cT_m/\ell) \frac{R(T_m)}{V_0} \right] \frac{R(t)}{V_0} \end{aligned}$$

Effectuant le changement de variables t et t' en t' et u et dérivant les deux côtés de l'équation par rapport à t' on obtient:

$$\begin{aligned} (\epsilon_{\infty}-1)\delta(t) + \dot{\Phi}(t') &= (2c/\ell) \frac{d}{dt'} \int_0^{t'} du \frac{R(u)}{V_0} + (2c/\ell) \frac{d}{dt'} \int_0^{t'} du \frac{R(u)}{V_0} \frac{R(t'-u)}{V_0} \\ &+ \left[2 + (cT_m/\ell) \frac{R(T_m)}{V_0} \right] \frac{\dot{R}(t')}{V_0} \end{aligned} \quad (A.43)$$

Le premier terme du côté droit de l'équation (A.43) donne: $(2c/\ell) \frac{R(t')}{V_0}$
et le deuxième terme donne:

$$\begin{aligned} &\frac{(2c/\ell)}{V_0^2} \left[\int_0^{t'} du \frac{\partial}{\partial t'} R(u)R(t'-u) + R(t')R(0) \frac{dt'}{dt'} - R(0)R(t') \frac{d0}{dt'} \right] \\ &= (2c/\ell) \int_0^{t'} du \frac{R(u)}{V_0} \frac{\dot{R}(t'-u)}{V_0} \end{aligned}$$

et l'équation (A.43) se réduit à

$$\begin{aligned} (\epsilon_{\infty}-1)\delta(t') + \dot{\Phi}(t') &= (2c/\ell) \frac{R(t')}{V_0} + (2c/\ell) \int_0^{t'} du \frac{R(u)}{V_0} \frac{\dot{R}(t'-u)}{V_0} \\ &+ \left[2 + (cT_m/\ell) \frac{R(T_m)}{V_0} \right] \frac{\dot{R}(t')}{V_0} \end{aligned} \quad (A.44)$$

Etant donné que l'intégrale de superposition (I.S.) de l'équation (A.36) couvre l'intervalle $0, t$ et que $(\epsilon_{\infty}-1)\delta(t') + \dot{\Phi}(t')$ a deux valeurs différentes dans cette intégrale, l'intégrale de superposition se décompose alors de la façon suivante:

$$\begin{aligned} & \int_0^t dt' [(\epsilon_{\infty}-1)\delta(t') + \dot{\Phi}(t')] \frac{R(t-t')}{V_0} \\ &= \int_0^{T_m} dt' \frac{R(t-t')}{V_0} [(\epsilon_{\infty}-1)\delta(t') + \dot{\Phi}(t')] \quad t < T_m \\ &+ \int_{T_m}^t dt' \frac{R(t-t')}{V_0} [(\epsilon_{\infty}-1)\delta(t') + \dot{\Phi}(t')] \quad t > T_m \end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned} & \int_0^t dt' [(\epsilon_{\infty}-1)\delta(t') + \dot{\Phi}(t')] \frac{R(t-t')}{V_0} \\ &= \int_0^{T_m} dt' \frac{R(t-t')}{V_0} [(\epsilon_{\infty}-1)\delta(t') + \dot{\Phi}(t')] \quad t < T_m \\ &+ \int_0^t dt' \frac{R(t-t')}{V_0} [(\epsilon_{\infty}-1)\delta(t') + \dot{\Phi}(t')] \quad t > T_m \\ &- \int_0^{T_m} dt' \frac{R(t-t')}{V_0} [(\epsilon_{\infty}-1)\delta(t') + \dot{\Phi}(t')] \quad t > T_m \end{aligned}$$

(A.45)

Remplaçant $[(\epsilon_\infty - 1)\delta(t') + \dot{\Phi}(t')]$ par sa valeur tirée de l'équation (A.42) pour $t < T_m$, le premier terme du côté droit de l'équation (A.45) s'écrit comme:

$$\begin{aligned}
 & \int_0^{T_m} dt' \left((2cT_m/\ell) \left[1 + \frac{R(T_m)}{V_0} \right] \frac{\dot{R}(t')}{V_0} \right) \frac{R(t-t')}{V_0} \\
 &= \frac{(2cT_m/\ell)}{V_0^2} \left[1 + \frac{R(T_m)}{V_0} \right] \int_0^{T_m} dt' \dot{R}(t') [R(t) - t' \dot{R}(t)] \\
 &= \frac{(2cT_m/\ell)}{V_0^2} \left[1 + \frac{R(T_m)}{V_0} \right] \left[R(t)R(T_m) - \frac{1}{2}T_m \dot{R}(t)R(T_m) \right] \\
 &= \frac{(2cT_m/\ell)}{V_0^2} \left[1 + \frac{R(T_m)}{V_0} \right] R(T_m)R(t) \left[1 - \frac{1}{2}T_m \frac{\dot{R}(t)}{R(t)} \right] \\
 &\cong (2cT_m/\ell) \left[1 + \frac{R(T_m)}{V_0} \right] \frac{R(T_m)}{V_0} \frac{R(t)}{V_0} \tag{A.46}
 \end{aligned}$$

Remplaçant $[(\epsilon_\infty - 1)\delta(t') + \dot{\Phi}(t')]$ par sa valeur tirée de l'équation (A.44) pour $t > T_m$, le deuxième terme du côté droit de l'équation (A.45) s'écrit comme:

$$\begin{aligned}
 & \int_0^t dt' \frac{R(t-t')}{V_0} \left[(2c/\ell) \frac{R(t')}{V_0} + (2c/\ell) \int_0^{t'} du \frac{R(u)}{V_0} \frac{\dot{R}(t'-u)}{V_0} \right. \\
 & \quad \left. + \left[2 + (cT_m/\ell) \frac{R(T_m)}{V_0} \right] \frac{\dot{R}(t')}{V_0} \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
= (2c/\ell) \int_0^t dt' \frac{R(t')}{V_0} \frac{R(t-t')}{V_0} + (2c/\ell) \int_0^t dt' \frac{R(t-t')}{V_0} \int_0^{t'} du \frac{R(u)}{V_0} \frac{\dot{R}(t'-u)}{V_0} \\
+ \left[2 + (cT_m/\ell) \frac{R(T_m)}{V_0} \right] \int_0^t dt' \frac{\dot{R}(t')}{V_0} \frac{R(t-t')}{V_0} \quad (A.47)
\end{aligned}$$

Le troisième terme de l'équation (A.45) s'écrit comme le terme précédent à l'exception de la limite supérieure d'intégration qui sera remplacée par T_m . Utilisant la forme linéaire de $R(t')$ entre 0 et T_m , ce terme pourra être grandement simplifié. Ainsi, en effectuant l'intégration, il donne:

$$\begin{aligned}
(cT_m/\ell) \frac{R(T_m)}{V_0} \frac{R(t)}{V_0} \left[1 - \frac{2}{3} T_m \frac{\dot{R}(t)}{R(t)} \right] \\
+ \left[2 + (cT_m/\ell) \frac{R(T_m)}{V_0} \right] \frac{R(T_m)}{V_0} \frac{R(t)}{V_0} \left[1 - \frac{1}{2} T_m \frac{\dot{R}(t)}{R(t)} \right] \\
+ \frac{1}{3} (cT_m/\ell) \frac{R^2(T_m)}{V_0^2} \frac{R(t)}{V_0} \left[1 - \frac{3}{4} T_m \frac{\dot{R}(t)}{R(t)} \right]
\end{aligned}$$

où les fractions de $T_m \dot{R}(t)/R(t)$ sont beaucoup plus petites que 1 et par conséquent sont négligeables réduisant ainsi le troisième terme du côté droit de l'équation (A.45) à:

$$(2 + (cT_m/\ell)) \frac{R(T_m)}{V_0} \frac{R(t)}{V_0} + \frac{1}{3} (cT_m/\ell) \frac{R^2(T_m)}{V_0^2} \frac{R(t)}{V_0} \quad (A.48)$$

La somme algébrique des trois quantités données par les équations (A.46), (A.47) et (A.48) forme l'intégrale de superposition (I.S.) et l'équation (A.36)

au troisième ordre pour $t > T_m$ sera ainsi donnée par l'équation suivante:

$$\begin{aligned}
 (\epsilon_\infty - 1) + \Phi(t - \frac{1}{2}T_m) = & (2c/\ell) \int_0^t dt' \frac{R(t')}{V_0} + (2c/\ell) \int_0^t dt' \frac{R(t')}{V_0} \frac{R(t-t')}{V_0} \\
 & + (2c/\ell) \int_0^t dt' \frac{R(t-t')}{V_0} \int_0^{t'} du \frac{R(u)}{V_0} \frac{\dot{R}(t'-u)}{V_0} \\
 & + \left[2 + (cT_m/\ell) \frac{R(T_m)}{V_0} \right] \int_0^t dt' \frac{\dot{R}(t')}{V_0} \frac{R(t-t')}{V_0} \\
 & + \left[2 - (2 - (cT_m/\ell)) \frac{R(T_m)}{V_0} + \frac{2}{3} (cT_m/\ell) \frac{R^2(T_m)}{V_0^2} \right] \frac{R(t)}{V_0}
 \end{aligned}$$

$t > T_m$ (A.49)