

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 5 (1952)
Heft: 4

Artikel: Théorie de la relaxation dipolaire : formalisme fondamental
Autor: Béné, Georges-J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739539>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 26.11.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

THÉORIE
DE LA
RELAXATION DIPOLAIRE
FORMALISME FONDAMENTAL

PAR
Georges-J. BÉNÉ

(Avec 16 fig.)

1. LA RELAXATION, EFFET DE RETARD.

On a coutume, en électrodynamique élémentaire, de considérer le champ et le déplacement correspondant comme proportionnels l'un à l'autre. Ainsi, par exemple, la polarisation électrique est proportionnelle au champ électrique, la polarisation magnétique est proportionnelle au champ magnétique, la déformation mécanique proportionnelle à la contrainte [1].

Une étude plus approfondie de ces phénomènes nous révèle que, lorsque l'amplitude du champ appliqué (pris dans le sens le plus général) varie assez vite, le déplacement correspondant ne suit plus, dans certains cas, les variations du champ appliqué.

Le coefficient ϵ de la relation

$$D \text{ (déplacement)} = \epsilon E \text{ (champ)} \quad (1)$$

n'est plus une constante mais devient une fonction plus ou moins compliquée du temps.

Pour préciser la forme de cette relation, nous partirons d'un exemple simple: on a un condensateur plan contenant un diélectrique. Lorsqu'un champ constant E est appliqué à l'ins-

tant t_0 on observe que le déplacement prend pratiquement au même instant la valeur $D(t_0)$. Puis, le déplacement croît graduellement jusqu'à la valeur finale $D(\infty)$. On dit alors que le diélectrique présente un « effet de retard » (effet d'inertie ou effet postiche) [2].

La partie du déplacement qui dépend du temps est habituellement exprimée par une formule indiquant sa déviation par

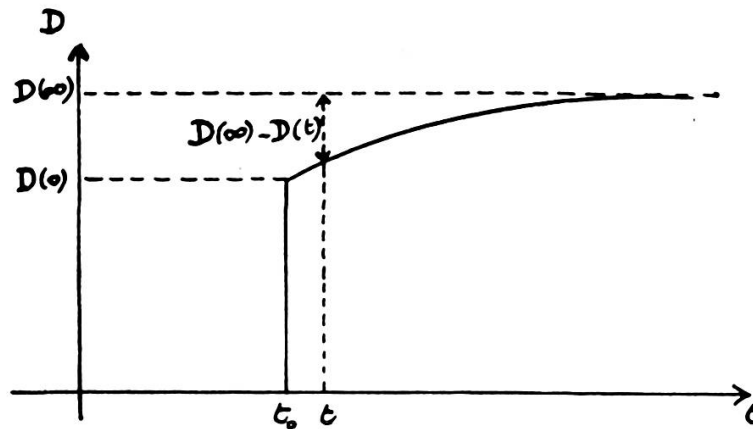


Fig. 1.

rapport à la valeur d'équilibre finale. La figure 1 nous montre qu'à un instant arbitraire t , le déplacement $D(t)$ est donné par:

$$D(t) = D(\infty) - D(t_0) \Phi(t - t_0) \quad t \geq t_0 \quad (2)$$

on a:

$$D = 0 \quad \text{pour } t < t_0$$

$$\Phi(t - t_0) = 0 \quad \text{pour } t = \infty$$

$$\Phi(t - t_0) = 1 \quad \text{pour } t = t_0$$

La fonction $\Phi(t)$ est la fonction d'effet de retard.

L'observation d'un tel régime d'établissement dépend de trois facteurs d'importance inégale suivant les cas:

1) son amplitude totale, c'est-à-dire de la grandeur

$$(D_\infty - D_0) / D_\infty$$

2) de la grandeur de la « constante » de temps de la courbe d'établissement, ou plutôt de l'exponentielle la plus voisine de cette courbe d'établissement;

3) de l'élimination des autres causes possibles d'effets variables avec le temps.

Bien que l'existence de l'effet de retard des diélectriques ait été indirectement mise en évidence depuis plus d'un demi-siècle, on n'a, en raison de la petitesse de la constante de temps mise en jeu, observé que depuis très peu de temps la courbe d'établissement du déplacement en fonction du temps. A l'aide d'un dispositif convenable, D. Davidson, R. Auty et R. Cole [3], ont récemment construit point par point la partie variable de

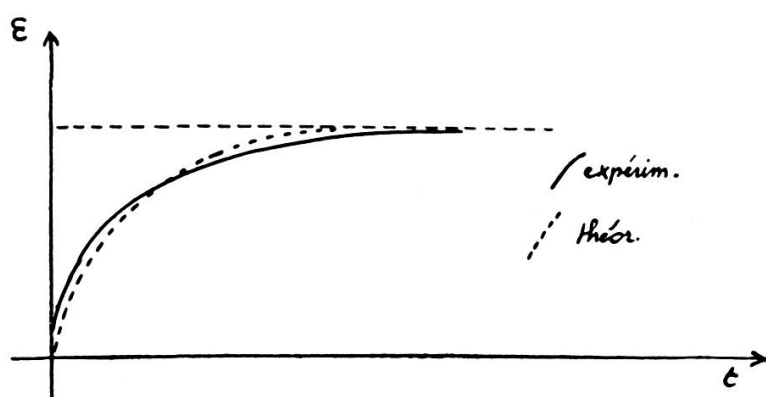


Fig. 2.

la réponse du glycérol à un champ donné pour $T_0 = -60,5^\circ$ cent. Le même diagramme contient l'exponentielle la plus voisine. La constante de temps de cette exponentielle vaut $T_0 = 1,81 \cdot 10^{-3}$ sec.

Le but de la théorie de la relaxation est d'interpréter les causes possibles de l'effet de retard. Sans anticiper sur la théorie de la relaxation diélectrique on admet que le milieu diélectrique contient à la fois des molécules dipolaires et d'autres molécules n'ayant pas de moment dipolaire.

L'application d'un champ E_0 constant:

- 1) provoque une distortion des molécules non polaires, induisant un moment électrique. Cette induction est pratiquement instantanée et conduit à la valeur D_0 du déplacement;
- 2) provoque une réorientation des dipôles préexistant dans le milieu. Cette réorientation, gênée par le milieu dans

lequel baignent ces dipôles, ne se fait que progressivement et conduit à la valeur finale D^∞ . Le milieu agit comme ayant une certaine viscosité à l'égard des dipôles.

Comme nous l'avons laissé prévoir, l'effet de retard n'est pas confiné à la polarisation diélectrique. Il peut être provoqué par des forces mécaniques. Un exemple nous est fourni par l'effet thermoélastique [4].

Effectuons l'expérience suivante: une tige, encastrée à une extrémité, est brusquement fléchie sous l'effet d'une force exercée à l'autre extrémité. On s'attendrait à ce que, l'effort fléchissant restant constant, la flèche reste constante. Il n'en est rien; la flèche augmente encore légèrement vers un nouvel état d'équilibre réel; il se produit un effet de retard élastique¹. Un tel effort est souvent attribuable à la conduction thermique [5].

En effet, si l'on admet que le coefficient de dilatation de la matière est positif, conformément aux lois de la thermodynamique, le côté brusquement comprimé se sera légèrement réchauffé. Le côté chaud comprimé opposera donc une plus grande résistance à la compression, car, par suite de l'accroissement de la température, il aura précisément tendance à se dilater. Il en est de même pour le côté allongé, qui avait tendance à se rétrécir. Dès que la conduction thermique a annulé la différence de température, la force élastique diminue légèrement et la tige acquiert une flèche plus grande.

Une analyse plus poussée montre que l'accroissement de la température se produit de manière que, en chaque point de la tige, la variation de la température T est donnée par la relation:

$$\Delta T = \Delta T_0 e^{-t/\tau} \quad (3)$$

Par conséquent, la flèche y provoquée par une force constante a peut-être exprimée par la loi:

$$y = y_1 + y_2(1 - e^{-t/\tau}) \quad (4)$$

¹ On évitera les oscillations de la barre si la force est brusquement appliquée pendant un temps court par rapport à l'effort de retard, mais long par rapport au temps propre d'oscillation de la barre.

la flèche additionnelle s'établit progressivement. L'intensité de l'effet est donnée par le quotient y_2/y_1 (1% environ) τ est le temps de relaxation.

A côté de l'effet thermoélastique, il existe un grand nombre d'effets de retard d'origine élastique; il est hors du cadre de cette étude de les décrire ou de les interpréter.

Pour résumer, la relaxation nous apparaît comme un phénomène général, caractérisé par « l'effet de retard » à l'établissement brusque ou à la suppression soudaine d'un champ au sens le plus général. Cet aspect nous a déjà permis de définir:

la force de relaxation
le temps de relaxation

tous deux très variables en grandeur absolue ou relative suivant le genre de relaxation ou, pour un genre donné, suivant les conditions de relaxation; précisons dès maintenant que la température est un des facteurs les plus importants, étant liée à la vitesse de contact des éléments mis en jeu.

On examinera d'abord le cas le plus simple, celui d'une approche exponentielle de l'équilibre.

A. Approche exponentielle de l'équilibre.

On a vu que dans ce cas le déplacement (pris au sens le plus général) avait la forme:

$$D(t) = D_1 + D_2(1 - e^{-t/\tau})$$

Dans le cas des diélectriques, il y a deux composantes à la « constante » diélectrique, reliant le déplacement au champ appliqué $D = \epsilon E$

une composante ϵ_1 qui conduit instantanément à D_1 ;
une composante ϵ_2 qui conduit, à partir de D_1 , à la valeur d'équilibre du déplacement.

Il est normal d'appeler cette valeur d'équilibre, celle que l'on observe dans le cas statique D_0 , et la valeur de la constante diélectrique correspondante ϵ_0 .

Pour des raisons que nous verrons plus loin, nous appellerons D_∞ , la valeur instantanée que prend le déplacement immédiatement après l'application du champ; il lui correspond la constante diélectrique ε_∞ ; dans ces conditions:

$$D(t) = D_\infty + (D_0 - D_\infty) (1 - e^{-t/\tau}) \quad (5)$$

si on introduit les constantes diélectriques et le champ E

$$D_\infty = \varepsilon_\infty E$$

$$D_0 = \varepsilon_0 E ,$$

on aura:

$$D(t)/E = \varepsilon(t) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) (1 - e^{-t/\tau}) \quad (6)$$

Pour étudier la forme du déplacement lorsque le champ est une fonction sinusoïdale du temps, nous chercherons d'abord le réseau électrique [6] analogue à un système présentant l'effet de retard, c'est-à-dire dont la réponse soit de la forme:

$$R(t) = R_1 + R_2 (1 - e^{-t/\tau})$$

On peut montrer que cet équivalent est donné par la capacité instantanée d'un circuit de la forme

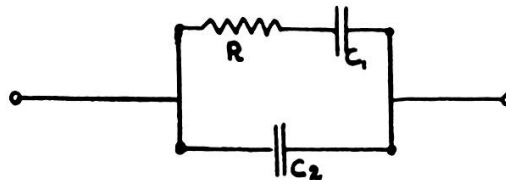


Fig. 3.

Si on considère la partie supérieure du circuit et qu'on applique la différence de potentiel V à des bornes, on a, d'après la loi d'Ohm

$$R \frac{dq}{dt} + \frac{q}{C_1} = V$$

qui conduit à la solution:

$$\frac{q}{V} = C_1 (1 - e^{-t/\tau})$$

si l'on pose $RC_1 = \tau$; si maintenant la différence de potentiel est appliquée au réseau complet, on aura:

$$\frac{q}{V} = C_2 + C_1(1 - e^{-t/\tau})$$

la capacité instantanée est de la forme

$$C(t) = C_2 + C_1(1 - e^{-t/\tau})$$

qui est exactement la forme proposée plus haut.

On aura l'équivalent de la constante diélectrique instantanée si

$$\begin{aligned} \varepsilon_\infty &= C_2 & \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty &= C_1 \\ \tau &= RC_1 = R(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \end{aligned}$$

d'où

$$R = \frac{\tau}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$$

On aura l'effet d'un champ alternatif en appliquant au réseau, non plus une tension fixe, mais sinusoïdale $V = V_0 e^{i\omega t}$ l'équation de la moitié supérieure du circuit devient

$$R \frac{dq}{dt} + \frac{q}{C_1} = V_0 e^{i\omega t}$$

sa solution est encore égale à la somme d'une intégrale particulière et de l'intégrale générale de l'équation sans second membre. L'intégrale générale, la même que dans le cas de V constante, s'amortit rapidement et il reste l'intégrale particulière périodique.

Si cette dernière est de la forme $q = q_0 e^{i\omega t}$, la capacité du réseau est

$$C = C_2 + \frac{C_1}{1 + i\omega\tau} \quad \text{avec} \quad \tau = RC_1 \quad \text{et} \quad \varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (7)$$

On séparera les composantes réelle et imaginaire en multipliant haut et bas $(1 - i\omega\tau)$ et posant

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' , \quad (8)$$

on a

$$\varepsilon' - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (9)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (10)$$

On est conduit à l'existence d'un véritable spectre d'absorption dont le domaine spectral sera fixé par la grandeur du temps de relaxation τ .

Les temps de relaxation mesurés varient entre plusieurs heures et 10^{-10} seconde environ. Les absorptions par des champs sinusoïdaux se situent donc dans le domaine hertzien et ultrahertzien. On se trouve donc en présence de véritables spectres d'absorption hertziens.

On se rendra mieux compte de l'allure du spectre de relaxation en prenant comme variable $z = \log \omega \tau$ et en rapportant les susceptibilités à l'unité $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ on en déduit les expressions :

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + e^{2z}} = \frac{1 - \operatorname{th} z}{2} \quad (11)$$

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{e^z + e^{-z}} = \frac{\operatorname{sech} z}{2} \quad (12)$$

qui conduisent à la représentation graphique :

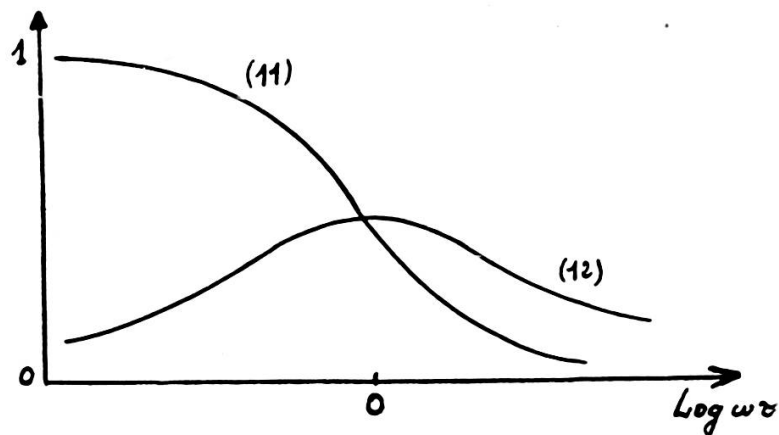


Fig. 4.

Largeur de la raie d'absorption.

On peut, pour se rendre compte de l'allure du spectre de relaxation dans le cas d'une approche exponentielle de l'équi-

libre, évaluer la largeur de la raie d'absorption.

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{\omega^2 \tau^2 + 1}$$

La position du maximum est donnée par la condition: $\frac{\partial \varepsilon''}{\partial \omega} = 0$, c'est-à-dire $\omega_M \tau = 1$, qui conduit à

$$\varepsilon''(\omega_M) = \frac{1}{2} (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$$

Pour déterminer la largeur de la raie à mi hauteur, il faut calculer les fréquences pour lesquelles:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{4} (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \quad \text{on en tire} \quad \omega = (2 \pm \sqrt{3}) \omega_M$$

La largeur de la raie d'absorption à mi-hauteur est donc de près de quatre octaves.

L'étude des spectres hertziens de relaxation requiert donc une gamme étendue de fréquences; on évite souvent ce grave inconvénient en étudiant l'absorption à une fréquence fixe, mais à température variable. On a remarqué en effet que les temps de relaxation varient très rapidement avec la température T.

Il ressort de la théorie cinétique de la chaleur que

$$\tau = \tau_0 e^{q/kt}$$

dans laquelle τ_0 est une constante de la matière tandis que q a la dimension d'une énergie.

On observera donc un spectre d'absorption en faisant varier la température au lieu de la fréquence. La courbe $\varepsilon''(T)$, de même allure que $\varepsilon''(\omega)$ ne lui sera évidemment pas superposable.

Hystérèse due à l'effet de retard.

Si le champ est $E = E_0 e^{i\omega t}$ et la constante diélectrique $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$, le déplacement sera donné par la partie réelle du produit de ces deux grandeurs, soit:

$$D = E_0 (\varepsilon' \cos \omega t + \varepsilon'' \sin \omega t),$$

en donnant à ε' et ε'' les valeurs données par les équations (9) et (10), on obtient:

$$D = \left(D_{\infty} + \frac{D_0 - D_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \left[\cos \omega t + \frac{(D_0 - D_{\infty}) \omega \tau}{D_{\infty} (1 + \omega^2 \tau^2) + D_0 - D_{\infty}} \sin \omega t \right]$$

et si $D_{\infty} \gg D_0 - D_{\infty}$, on aura: $D = D_0 \cos (\omega t - \varphi)$ avec

$$D_0 = D_{\infty} + \frac{D_0 - D_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

et

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{(D_0 - D_{\infty}) \omega \tau}{D_0 + D_{\infty} \omega^2 \tau^2}$$

L'effet de relaxation se traduit donc, lors de l'application pendant un certain temps d'un champ sinusoïdal, par un retard de phase du déplacement par rapport au champ.

Si l'on porte sur un diagramme la variation du déplacement $D = D_0 \cos (\omega t + \varphi)$ en fonction de celle du champ $E = E_0 \cos \omega t$, le point figuratif décrit une ellipse telle que celle représentée ci-dessous

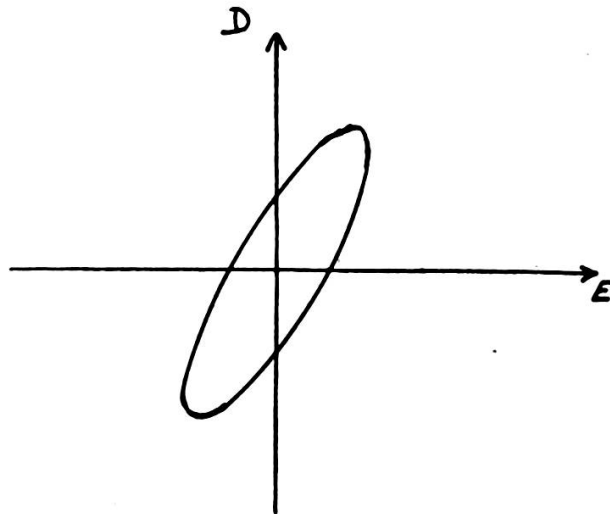


Fig. 5.

La largeur de cette ellipse est déterminée par φ .

L'aire de l'ellipse donne l'énergie développée par période; elle est facile à calculer si $E = E_0 e^{i\omega t}$ et $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ avec $D = \varepsilon E$ on aura

$$A = \int_0^{2\pi/\omega} E dD = E_0^2 \varepsilon'' \pi \quad (13)$$

Cette énergie dans le cas de l'effet de retard magnétique a été exploitée par Gorter et ses collaborateurs à Leyde pour établir une échelle de températures absolues au voisinage de 10^{-2} degré Kelvin.

Lorsqu'on a la possibilité de mesurer les deux susceptibilités, il est facile de montrer que la fonction $\varepsilon'' = \varepsilon''(\varepsilon')$ est représentée par un cercle. Il suffit d'éliminer $\omega\tau$ entre les relations (9) et (10); on obtient:

$$\left[(\varepsilon' - \varepsilon_\infty) - \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{2} \right]^2 + \varepsilon''^2 = \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 \quad (14)$$

C'est un cercle de rayon $\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{2}$, centré sur l'axe réel, le coupant aux points

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 \quad (\omega = 0)$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty \quad (\omega = \infty)$$

pour lesquels $\varepsilon'' = 0$.

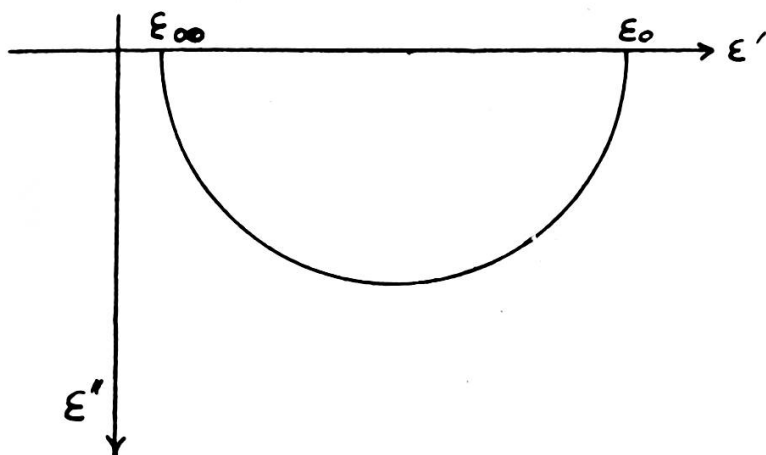


Fig. 6.

Nous citerons à titre d'exemple la constante diélectrique complexe de la glace qui conduit à un demi-cercle à la précision des mesures [7].

D'autres vérifications de la forme exponentielle de l'effet de retard sont possibles.

On peut, à partir de l'expression des composantes ε' et ε'' de la constante diélectrique, calculer la valeur de τ et en déduire la relation

$$\varepsilon_0 - \varepsilon' = \omega \tau \varepsilon'' \quad (15)$$

Pour une substance à température constante le diagramme représentant $\varepsilon_0 - \varepsilon'$ en fonction de $\omega\varepsilon''$ doit donner une ligne droite de pente τ .

On peut, également, de (9) et (10) déduire

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon_\infty} = \omega \tau$$

La variation de $\operatorname{tg} \varphi$ par rapport à la fréquence est encore une droite de pente τ . La fréquence f_c pour laquelle $\operatorname{tg} \varphi = 1$ donne le temps de relaxation à partir de la relation [7] :

$$\tau = 1/2 \pi f_c$$

B. *Insuffisance du modèle exponentiel.*

Nous avons admis jusqu'à présent, de manière un peu formelle, que la composante non instantanée du déplacement correspondant à l'application soudaine d'un champ de grandeur finie avait l'allure d'une courbe de la forme

$$K(1 - e^{-t/\tau}) \quad (16)$$

Expérimentalement, on peut souvent assimiler une courbe d'établissement à l'exponentielle la plus voisine, bien que l'écart soit parfois systématique; parfois on s'écarte franchement de l'exponentielle et *il faut* admettre une loi différente de l'effet de retard.

Comme il a été dit plus haut, Davidson, Auty et Cole [3] ont établi point par point la partie variable de la réponse du glycérol à un champ donné à une température de $-60,5^\circ \text{C}$. Leur diagramme très suggestif (p. 682) montre à la fois la courbe expérimentale et l'exponentielle la plus voisine:

Les deux courbes, quoique très voisines, sont systématiquement distinctes et on voit nettement que cette réponse n'a pas la forme de l'équation (16).

D'autres cas sont encore plus nets:

L'élasticité des verres montre un effet de retard dont l'amplitude croît fortement avec la température. Divers auteurs

(Michelson 1917, Stott 1937, Jones 1944) [8] étudiant la courbe d'établissement en fonction du temps, lui ont trouvé une forme tout à fait inattendue: les points expérimentaux sont bien rangés sur la courbe

$$f(t) = 1 - e^{-\sqrt{t/\tau}} \quad (17)$$

et s'écartent de façon grossière et systématique de la courbe

$$f(t) = 1 - e^{-t/\tau}$$

comme le montre le diagramme

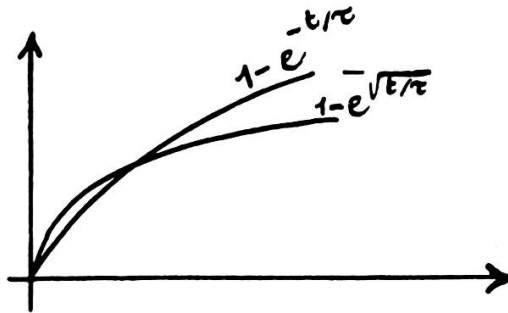


Fig. 7.

Non seulement les courbes sont assez éloignées, mais elles se distinguent formellement par le fait que la pente de l'exponentielle à l'origine est $1/\tau$ tandis que celle de la courbe expérimentale est ∞ .

Nous n'avons envisagé jusqu'ici que les fonctions d'établissement; il est certain que la réponse du système à un champ sinusoïdal nous révélera des anomalies par rapport aux fonctions qui ont été obtenues en partant de la réponse exponentielle.

Ainsi si nous portons en diagramme, en fonction du log de la fréquence, d'une part la partie réelle, d'autre part la partie imaginaire de la constante diélectrique, les courbes n'ont pas toujours la forme attendue.

Le diagramme $x'' = x''(x')$ a normalement l'allure d'un demi-cercle centré sur l'axe réel.

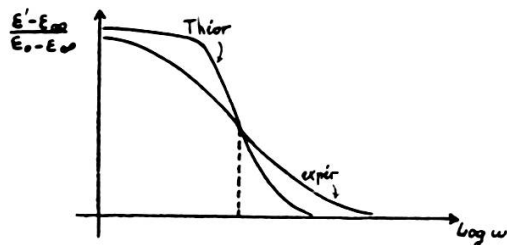


Fig. 8.

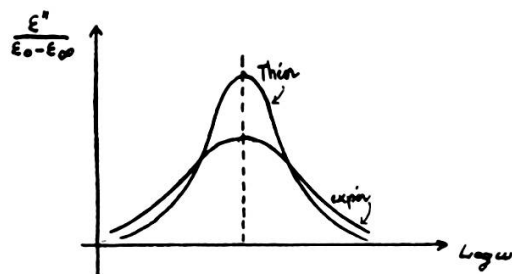


Fig. 9.

Il arrive parfois que tous les points expérimentaux tombent sur cette courbe, sauf le point correspondant à la fréquence 0 qui est à l'extérieur [9].

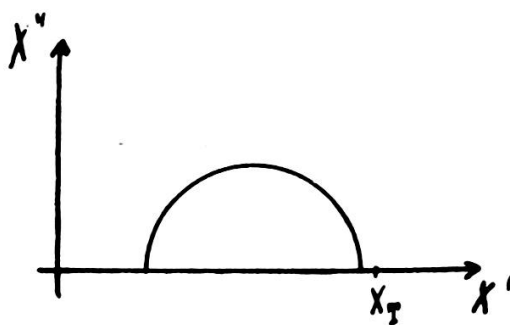


Fig. 10.

Dans d'autres cas, les points sont tous sur un arc de cercle dont le centre n'est plus sur l'axe x' [10].

Ces cas ne sont que de petites variantes du cas classique;

l'alun de fer ammoniacal, près de 1° k [9] montre un diagramme très lointain du demi-cercle attendu :

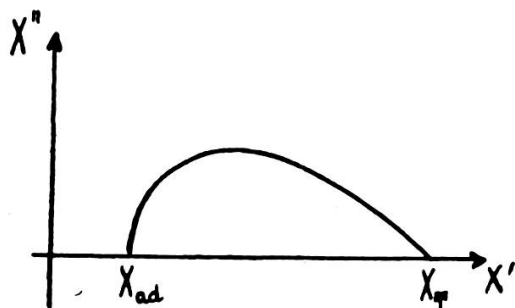


Fig. 11.

et par conséquent une variation du temps de relaxation avec la fréquence.

La constante diélectrique du glycérol montre une courbe du même genre, mais tournée dans le sens opposé [11].

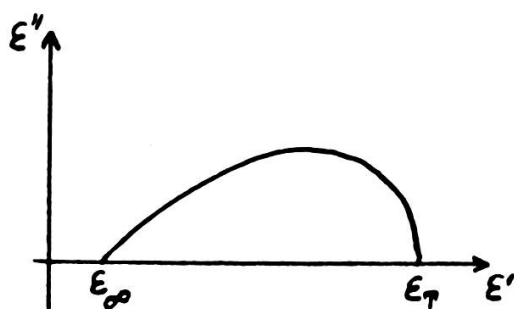


Fig. 12.

Enfin la représentation de $\varepsilon_0 - \varepsilon'$ (ou $X^0 - X'$) en fonction de $\omega\varepsilon''$ (ou $\omega X''$) [9] qui devrait donner une droite dont la

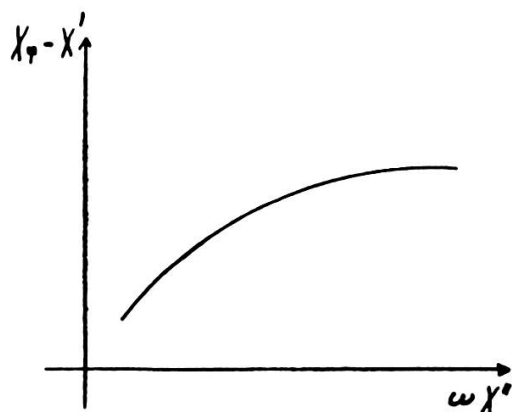


Fig. 13.

penne donne précisément le temps de relaxation a souvent l'allure d'une courbe concave vers les ordonnées négatives.

Il est clair que la fonction adoptée n'est pas apte à interpréter ces diagrammes; le problème n'est pas nouveau: il s'est posé depuis fort longtemps au sujet des constantes diélectriques.

Dès 1907 von Schweidler a proposé de remplacer la fonction exponentielle simple par une fonction nouvelle composée d'un nombre infini de termes exponentiels, chacun de ces termes correspondant à un temps de relaxation. Ceci revient en quelque sorte à remplacer une valeur unique du temps de relaxation par une distribution de temps de relaxation.

Pour établir simplement la forme nouvelle de la réponse, nous supposons par exemple que l'échantillon soumis à l'investigation est composé de trois parties d'égal volume dont les temps de relaxation sont τ_1, τ_2, τ_3 avec $\tau_1 + \tau_2 + \tau_3$. Chacune de ces trois parties conduit à un spectro d'absorption de la forme donnée par Debye mais les maxima successifs sont décalés. On observe la somme des trois courbes, soit une courbe nouvelle qui est assez différente de la courbe de Debye qui correspondrait à tout l'échantillon; elle est

plus large
moins haute

on verrait de même qu'une distribution aussi simple (trois temps de relaxation de poids statistiques 1/3) modifie la courbe de dispersion dans le sens attendu par l'expérience (fig. 9).

Il est facile, par ailleurs de se rendre compte, comme l'ont récemment mis en évidence Benzie et Cooke [9] qu'une distribution aussi simple entraîne une variation du temps de relaxation avec la fréquence à laquelle il est déterminé.

Partant de l'exemple paramagnétique

$$X' = X_s + \frac{X_r - X_s}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (18)$$

$$X'' = \frac{(X_r - X_s) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (19)$$

on déduit :

$$\frac{X_T - X'}{\omega X''} = \frac{1}{\omega} \frac{\frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}}{\frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}} = \tau \quad (20)$$

La connaissance de X_T , la mesure à la fréquence ω de X' et X'' permettent de calculer τ expérimental.

Supposons maintenant que l'échantillon se compose de n portions dont les temps de relaxation sont $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ on aura à l'aide des expressions ci-dessus :

$$\tau_{\text{exp}} = \frac{1}{\omega} \frac{\sum_{r=1}^n \frac{\omega^2 \tau_r^2}{1 + \omega^2 \tau_r^2}}{\sum_{r=1}^n \frac{\omega \tau_r}{1 + \omega^2 \tau_r^2}} \quad (21)$$

lorsque ω est très petit $\omega \tau \ll 1$

$$1^\circ \quad \tau_{\text{exp}} = \frac{\sum \tau_r^2}{\sum \tau_r} = \frac{\bar{\tau}^2}{\bar{\tau}}$$

si au contraire $\omega \tau \gg 1$

$$2^\circ \quad \tau_{\text{exp}} = \frac{n}{\sum \frac{1}{\tau_r}} = \frac{1}{\left(\frac{1}{\bar{\tau}}\right)}$$

expressions dans lesquelles $\bar{\tau}$ sont des valeurs moyennes.

On voit que dans le cas 1) τ_{exp} est $>$ que $\bar{\tau}$ tandis que dans le cas 2) τ_{exp} est $<$ que $\bar{\tau}$.

On observe ainsi une diminution du temps de relaxation lorsque croît la fréquence, conformément aux données expérimentales.

Jusqu'ici nous n'avons envisagé qu'un nombre peu élevé de temps de relaxation différents affectés du même poids statistique; ce que nous avons dit reste encore vrai si nous envisageons une distribution continue de temps de relaxation, avec une fonction de répartition donnée. Il est presque évident que

le choix de la fonction de distribution permettra de régler tous les cas expérimentaux.

On sait que la contribution des dipôles à la constante diélectrique est $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$. Si l'on admet que tous les dipôles ne se réorientent pas avec la même constante de temps τ et si nous appelons $y(\tau) d\tau$, la contribution à $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ du groupe de dipôles dont les temps de relaxation sont compris dans l'intervalle $d\tau$ autour de τ , on aura alors pour la contribution de tous les dipôles contenus dans l'échantillon :

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = \int_0^\infty y(\tau) d\tau$$

la fonction $y(\tau)$ décrit la fonction de distribution des temps de relaxation entre 0 et ∞ .

On aura dans ces conditions :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{(\omega)} - \varepsilon_\infty &= \int_0^\infty \frac{y(\tau) d\tau}{1 - i\omega\tau} \\ \varepsilon' - \varepsilon_\infty &= \int_0^\infty \frac{y(\tau) d\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \\ \varepsilon'' &= \int_0^\infty \frac{y(\tau) \omega\tau d\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \end{aligned} \quad (22)$$

Il est clair que pour les substances de ce genre les équations données ci-dessus remplaceront les équations de Debye — et que, par conséquent, les équations de Debye ne seront pas satisfaites. Il reste évidemment à déterminer la fonction de distribution. On peut soit l'imposer et voir l'accord de l'expérience (par exemple à partir d'une théorie donnée). On peut aussi la déduire des données expérimentales. Voici quelques exemples.

Jusqu'ici, les exemples ont porté sur une fonction discontinue dont tous les éléments ont la même hauteur; on peut la remplacer par une courbe continue limitée par une courbe algébrique qui donnera un poids statistique différent aux divers

temps de relaxation: le nombre des éléments doués d'un temps de relaxation τ varie avec la valeur de τ .

Von Schweidler ne s'est pas préoccupé de fixer une forme à la fonction de distribution mais seulement d'obtenir pour ε' et ε'' des valeurs satisfaisant les résultats expérimentaux.

En 1913, K. W. Wagner [12] introduisit le premier une loi de distribution des temps de relaxation: il proposait de distribuer les temps de relaxation suivant la fonction de probabilité:

$$y(\tau) d\tau = (y b) / (\sqrt{\pi}) e^{-b^2 x^2} dz \quad \text{avec} \quad z = \log_N \frac{\tau}{\tau_0} \quad (23)$$

Cette loi établit que les logarithmes des temps de relaxation des divers termes sont groupés autour du logarithme du plus important temps de relaxation τ_0 , la densité de distribution étant gouvernée par la constante de distribution b .

Quand $b \geq 2$, le groupement des temps de relaxation autour de τ_0 (valeur correspondant au maximum) est très dense; lorsque b décroît de 2 à 0, la densité de distribution diminue et s'élargit tendant vers ∞ pour $b = 0$.

Cette loi permet de déduire les valeurs de ε' et ε'' en fonction de la fréquence — et conduit à des courbes de représentation voisines des données expérimentales.

Les intégrales entrant en jeu ne s'évaluent que par approximations, aussi Wagner a-t-il établi des tables d'évaluation. Les figures 2 et 3 de Yager [13] montrent les variations de ε'' et ε' en fonction de $\log \omega \tau_0$ pour b variant entre 0,15 et ∞ . Pour $b = \infty$, on retrouve les équations de Debye avec un seul temps de relaxation — on voit que la zone de dispersion s'élargit de plus en plus lorsque $b \rightarrow 0$.

Yager a montré dans son mémoire l'application de cette méthode à l'analyse des données en courant alternatif d'un certain nombre de cas; l'accord est évidemment bon — en général (cas du glycérol mis à part). Il reste évidemment — et nous verrons cette question plus tard — à interpréter physiquement une telle distribution de temps de relaxation.

On peut, comme il a été indiqué plus haut, faire l'opération inverse qui — lorsqu'elle est possible — conduit à coup sûr à

l'interprétation des données expérimentales. On part des courbes d'absorption et de dispersion d'où on déduira la forme de la fonction de distribution. C'est à Fuoss et Kirkwood [14] que l'on doit la méthode de calcul. Nous n'avons en effet, jusqu'à présent, aucune preuve de la nécessité de l'existence d'une distribution de temps de relaxation pour un système donné, et on n'a pas le droit de poser à priori que cette distribution suit la loi de Gauss. Certaines substances montrent d'ailleurs une asymétrie dans la courbe d'absorption en fonction de $\text{Log } \omega\tau$.

Fuoss et Kirkwood se proposent de déduire la fonction de distribution des temps de relaxation à partir de la courbe d'absorption en fonction du log de la fréquence qu'ils admettent hyperbolique. Leur méthode nécessite malheureusement l'emploi de la relation modifiée [15] d'Onsager [16] entre la constante diélectrique et la polarisation. Elle ne conduit donc à des résultats intéressants, que pour $|\epsilon^*| \gg 1$ et $\epsilon'^2 \gg \epsilon''^2$. Par ailleurs, les formes analytiques de ϵ' ne sont calculées que pour deux valeurs déterminées du paramètre α spécifiant la demi-largeur de la fonction de distribution des temps de relaxation. J. Ross Macdonald [17] a étendu récemment le calcul de Fuoss et Kirkwood en utilisant à l'aide des relations de Kramers-Kronig les données expérimentales de dispersion, en éliminant la relation citée d'Onsager, et en utilisant tout le domaine possible de valeurs de α .

L'avantage de ces méthodes est de ne faire aucune hypothèse sur la forme de la fonction de distribution.

Cole et Cole [10] ont montré qu'un grand nombre de cas expérimentaux pouvaient s'primer par la relation

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$

qui n'est différente de l'expression de Debye que par l'exposant $1 - \alpha$.

On peut séparer la partie réelle de la partie imaginaire et simplifier un peu les expressions obtenues en introduisant les

fonctions hyperboliques; on obtient alors:

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{2} \frac{\cos \frac{\alpha \pi}{2}}{\operatorname{ch} (1 - \alpha) x + \sin \frac{\alpha \pi}{2}} \quad (24-1)$$

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{\operatorname{sh} (1 - \alpha) x}{\operatorname{ch} (1 - \alpha) x + \sin \frac{\alpha \pi}{2}} \quad (24-2)$$

Il est intéressant d'étudier la relation entre ε' et ε'' . Éliminant $\omega\tau$ entre les deux relations, on obtient l'équation d'un cercle dont le centre n'est sur aucun des deux axes; il est dans le quadrant $\varepsilon' > 0$ $\varepsilon'' < 0$.

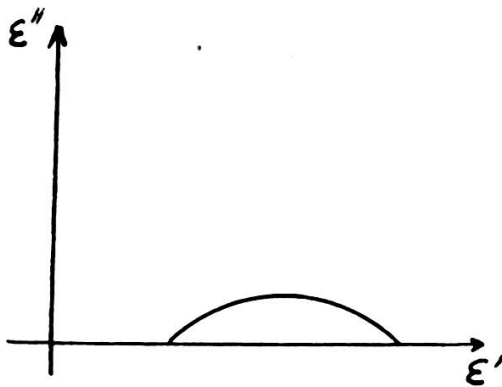


Fig. 14.

Evidemment cette courbe coupe l'axe des ε' suivant des angles différents de $\frac{\pi}{2}$ ils sont égaux à $(1 - \alpha) \frac{\pi}{2}$.

On voit la différence avec le formalisme de Debye le demi-cercle est réduit à un segment plus petit.

Il est intéressant d'étudier le diagramme $\varepsilon'' = f(\omega)$ et d'évaluer l'amplitude du maximum de la courbe d'absorption; il se déduit de l'expression de ε'' .

Il suffit d'écrire que la dérivée de ε'' par rapport à $\omega\tau$ est nulle.

$$\frac{\varepsilon''_M}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{2} \operatorname{tg} (1 - \alpha) \frac{\pi}{4} \quad (25)$$

tandis que Debye avec $\alpha = 0$ conduit à

$$\frac{\epsilon_M''}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{2}$$

donc

$$\epsilon_M'' < \epsilon_M'' \text{ Debye}$$

Suivant le calcul proposé par Fuoss et Kirkwood on peut, à partir de la relation de $\epsilon'' = f(\omega)$, admettre que ce diagramme est dû à une distribution de Gauss des temps de relaxation — distribution de la forme

$$F(s) ds = \frac{b}{\pi^{1/2}} e^{-b^2 s^2} ds \quad s = \text{Log} \frac{\tau}{\tau_0} \quad \tau_0 = \text{val. moy.} \quad (26)$$

$$F(s) ds = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin \alpha \pi}{\text{ch} (1 - \alpha) s - \cos \alpha \pi} ds \quad (27)$$

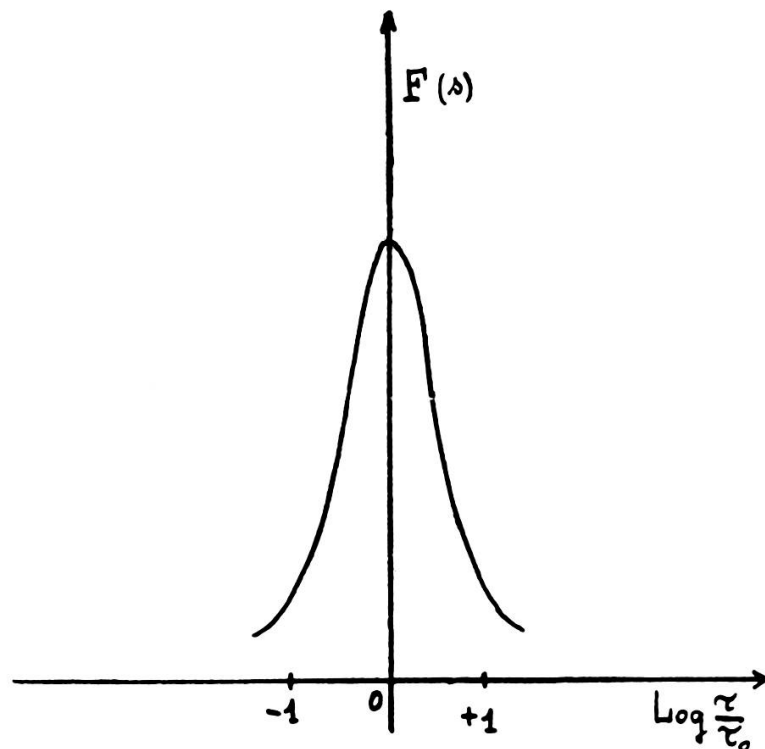


Fig. 15.

Il resterait bien entendu à interpréter le sens d'une telle distribution et surtout sa raison d'être.

Récemment Davidson et Cole [11] ont interprété une forme nouvelle du diagramme $\varepsilon'' = \varepsilon''(\varepsilon')$ qui ne présente plus d'axe de symétrie parallèle à l'axe des ε'' .

Leurs données expérimentales sont bien traduites par l'expression suivante:

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) / (1 + i\omega\tau)^{1-\alpha} \quad (23)$$

si l'on pose maintenant:

$$\varepsilon' - i\varepsilon'' = r e^{-i\psi}$$

on trouve:

$$r = (1 + \omega^2 \tau^2)^{-\frac{(1-\alpha)}{2}} \quad \psi = (1 - \alpha) \operatorname{Arctg} \omega \tau$$

Par définition, lorsque $\alpha = 0$, on aura un cercle; si $0 < \alpha < 1$ le point figuratif du nouveau diagramme se déduit du cercle par allongement du rayon vecteur et diminution de l'angle polaire. Ce n'est donc plus un demi-cercle (fig. 12).

On peut mettre en évidence la dissymétrie de la courbe en calculant la pente aux points d'intersection avec l'axe des ε' . On voit immédiatement que pour A on a $\omega = \infty$, $r = 0$ et $\psi = (1 - \alpha) \frac{\pi}{2}$, tandis que pour le second point, on a

$$\operatorname{tg} B = \frac{d_r}{r d\psi} = -\omega\tau = 0$$

d'où

$$B = \frac{\pi}{2}$$

la courbe coupe l'axe des ε' sous deux angles inégaux.

$$A \rightarrow (1 - \alpha) \frac{\pi}{2} \quad B \rightarrow$$

Dans le cas étudié par Davidson et Cole $\alpha \cong 0,4$ et $A = 54^\circ$. La distribution des temps de relaxation déduite de la méthode de Fuoss et Kirkwood donne:

$$F(\tau/\tau_0) = \left(\frac{\sin d\pi}{\pi} \right) \left[\frac{\tau}{\tau_0 - \tau} \right]^{1-\alpha} \quad \tau < \tau_0 \quad (29)$$

$$F(\tau/\tau_0) = 0 \quad \tau > \tau_0$$

On trouve une distribution continue de temps de relaxation $\tau < \tau_0$ mais aucun plus grand.

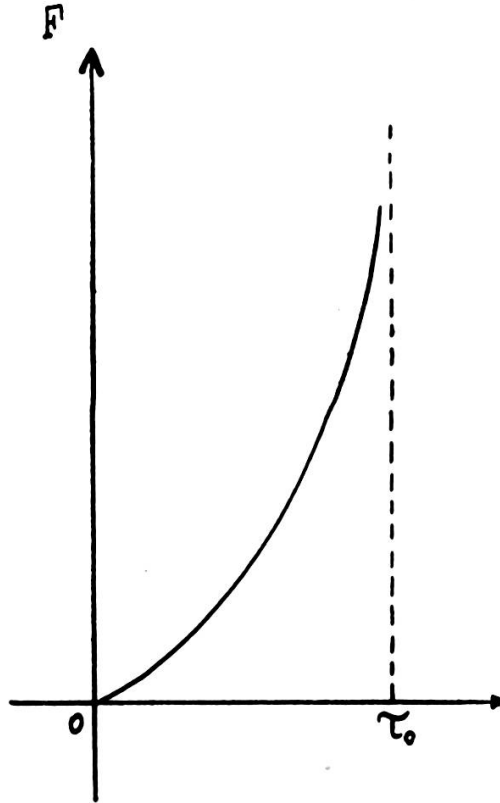


Fig. 16.

Signalons que le calcul de J. Ross Macdonald permet de résoudre le cas où l'arc de cercle rejoint l'axe des ϵ' par deux droites.

Nous tenons à remercier le Professeur Richard C Extermann, directeur de l'Institut de Physique, dont l'aide et les encouragements ne nous ont jamais manqué pendant la préparation de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

1. Clarence ZENER, *Physica*, 15, 111, 1949.
2. M. GEVERTS, *Philips Research Reports*, 1, 201, 1946.
3. *Rev. Scient. Instr.*, 22, 678, 1951.
4. J. L. SNOEK, F. K. DU PRÉ, *Revue Technique Philips*, 8, 57, 1946.

5. C. ZENER, *Phys. Rev.*, 52, 230 (1937), et 53, 100, 1938.
 6. P. VIGOUREUX, *Ultrasonics*, Chapman Hall, London, p. 38.
 7. R. P. AUTY et R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, 20, 1309, 1952.
 8. G. O. JONES, « Rep. on Prog. » in *Physics*, 12, 145, 1948-49.
 9. BENZIE, COOKE, *Proc. Phys. Soc. A*, 63, 208, 1950.
 10. COLE et COLE, *J. Chem. Phys.*, 9, 345, 1941.
 11. DAVIDSON, COLE, *J. Chem. Phys.*, 18, 1917, 1950.
 12. K. W. WAGNER, *Ann. der Phys.*, 40, 817, 1913.
 13. W. A. YAGER, *Physiss.*, 7, 438, 1936.
 14. FUOSS et KIRKWOOD, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 385, 1941.
 15. J. G. KIRKWOOD, *J. Chem. Phys.*, 7, 911, 1939.
 16. L. ONSAGER, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1486, 1936.
 17. J. ROSS MACDONALD; *J. Chem. Phys.*, 20, 1107, 1952.
-

