

CHAPITRE IV

**RELAXATIONS DIELECTRIQUES D'ORIENTATION DANS LES
POLYMERES**

I. INTRODUCTION

La relaxation est un concept très important pour comprendre la dépendance fréquentielle des propriétés électriques des matériaux. Enonçons la définition générale au sens de la physique : L'ensemble des phénomènes qui se produisent spontanément lorsque l'équilibre d'un système physique a été rompu et grâce auxquels le système revient progressivement à l'état d'équilibre. Dans un matériau soumis à un champ électrique, cette notion de relaxation indique le retour à une position d'équilibre du système de charges après l'excitation électrique, autrement dit, si le milieu est un diélectrique, à l'établissement de la polarisation du milieu. Le nouvel état stable étant obtenu pour un diélectrique lorsque l'ensemble des dipôles se sont orientés dans la direction du champ. Ce concept de relaxation est donc lié à l'étude d'un matériau perturbé par un échelon de champ électrique. La grandeur caractéristique du phénomène est la durée de relaxation τ qui informe du temps nécessaire pour le retour à l'équilibre. Ce temps varie en fonction du mécanisme de polarisation concerné. Par exemple, la polarisation des nuages électroniques des atomes est un processus très rapide (de l'ordre de la picoseconde) et se caractérise donc par une durée de relaxation très courte. En revanche, la polarisation liée à l'orientation de molécules polaires (polarisation d'orientation), ou encore à l'accumulation de charges à des interfaces (polarisation interfaciale) est beaucoup plus lente, et ce temps ne peut pas être négligé surtout si les cycles de variations du champ électrique sont du même ordre de grandeur. La relaxation est donc un phénomène temporel caractérisé par sa durée τ . Lorsque l'on s'intéresse à l'impact dans le domaine fréquentiel du phénomène de relaxation, on parle de dispersion diélectrique. A une durée de relaxation τ dans le domaine temporel, correspond une fréquence caractéristique $f_c = 1/(2\pi\tau)$ dans le domaine fréquentiel. Dans le domaine fréquentiel, une dispersion se caractérise alors par une chute de permittivité $\varepsilon(\omega)$ autour de la fréquence caractéristique f_c traduisant la perte d'un processus de polarisation au fur et à mesure que la fréquence augmente, et par le passage par un maximum du facteur de pertes $\varepsilon''(\omega)$ à la

fréquence caractéristique f_c . Dans les milieux macromoléculaires, les phénomènes de relaxations sont variés. Ce sont principalement les relaxations dipolaires liées typiquement à l'orientation des molécules d'eau, les relaxations d'interfaces type Maxwell-Wagner, ou encore les relaxations des contre-ions. Pour information, une description plus détaillée des différents types de relaxation est fournie au chapitre III. Dans ce chapitre, nous traiterons de l'approche théorique générale pour décrire les relaxations diélectriques selon le formalisme de Debye qui consiste à décrire la relaxation comme un système du premier ordre avec une constante de temps unique, puis nous aborderons un mode de description plus adapté à la réalité des milieux biologiques : le modèle de Cole-Cole qui repose sur la description du phénomène de relaxation non plus par une constante de temps unique mais par une distribution statistique des constantes de temps.

I . MODELE DE RELAXATION DU 1ER ORDRE : FORMALISME DE DEBYE

Le formalisme de Debye a été à l'origine développé pour décrire les relaxations liées à l'orientation des molécules polaires (relaxation dipolaire) mais il constitue une approche théorique générale pour décrire les relaxations diélectriques des matériaux. Il considère simplement qu'en réponse à un échelon de champ électrique, le milieu se polarise en suivant une loi du 1er ordre qui peut donc être représentée par la réponse temporelle ci-dessous :

$$P(t) = P_{\infty} + (P_s - P_{\infty})(1 - e^{-t/\tau}) \quad (1)$$

où τ est la constante de temps de relaxation, P_{∞} la polarisation dite instantanée et P_s la polarisation statique. La polarisation instantanée P_{∞} permet de rendre compte des mécanismes de polarisation qui peuvent être considérés comme simultanés à l'apparition du champ électrique car très rapides (polarisation des nuages électroniques par exemple). La polarisation statique P_s correspond à la nouvelle polarisation atteinte une fois le régime établi. Le profil d'évolution temporelle de la polarisation en réponse à un échelon de champ électrique selon le modèle de Debye est donné en figure 1.

En opérant une transformation de Laplace sur l'expression (1), il est possible de déduire la réponse du milieu en régime harmonique (se conférer au chap III):

$$\underline{P}(\omega) = P_{\infty} + \frac{P_s - P_{\infty}}{1 + j\omega\tau} \quad (2)$$

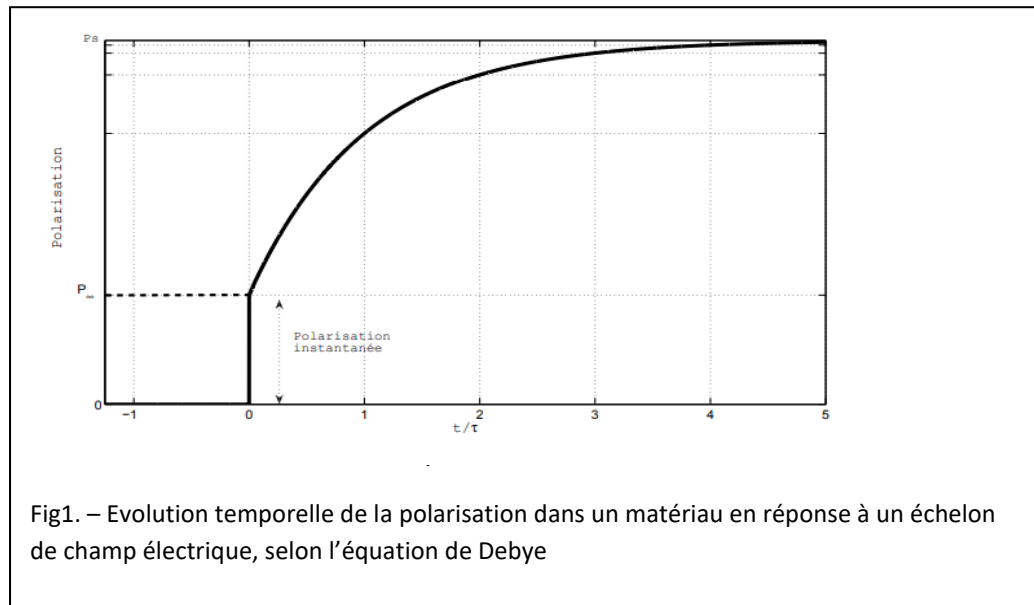


Fig1. – Evolution temporelle de la polarisation dans un matériau en réponse à un échelon de champ électrique, selon l'équation de Debye

Soit donc pour la permittivité:

$$\underline{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau} \quad (3)$$

Où $f_c = 1/(2\pi \tau)$ est la fréquence caractéristique de relaxation, ϵ_s la permittivité statique c'est à dire la permittivité existante pour des fréquences très inférieures à la fréquence caractéristique f_c , et ϵ_{∞} est la limite de permittivité atteinte pour des fréquences très supérieures à la fréquence caractéristique f_c . Cette équation (Equ 3) décrit le phénomène de relaxation en considérant un diélectrique pur. En réalité, on sait qu'un courant de conduction peut coexister dans le matériau. Pour traduire ce comportement mixte, la contribution de la conductivité statique σ peut être alors insérée dans l'équation de Debye qui devient l'équation de Debye modifiée :

$$\underline{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau} - j \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \quad (4)$$

De cette expression on peut extraire la permittivité ϵ' , le facteur de pertes diélectriques ϵ'' et la conductivité globale σ' :

$$\begin{aligned}\varepsilon'(\omega) &= \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \\ \varepsilon''(\omega) &= (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \\ \sigma'(\omega) &= \omega\varepsilon_0\varepsilon''(\omega) + \sigma\end{aligned}\quad (5)$$

De plus, en observant les expressions obtenues, on peut écrire :

$$\sigma'(\omega) - \sigma = \omega\varepsilon_0\varepsilon''(\omega) = \omega^2\tau\varepsilon_0(\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty) \quad (6)$$

Cette relation (relation de Kronig-Kramer) montre que la variation de conductivité et de permittivité sont interdépendantes. Lors d'une relaxation diélectrique une chute de ε' est forcément associée à une augmentation de σ' selon la relation (6) (voir Fig 2). Ceci constitue une équation de contrôle utile en pratique pour vérifier la cohérence des résultats expérimentaux]. La représentation dans le domaine fréquentiel d'une relaxation modélisée par le modèle de Debye est donnée en Fig 2 par le spectre de conductivité et de permittivité et par le diagramme de Nyquist correspondant. La lecture du diagramme de Nyquist (Fig 2) (a) permet de déduire graphiquement les paramètres caractéristiques de la dispersion :

- La fréquence caractéristique f_c : c'est la fréquence pour laquelle le facteur de pertes diélectriques est maximal, c'est-à-dire la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle. A cette fréquence la permittivité est réduite de moitié.
- La chute $\Delta\varepsilon$ de la permittivité liée à la dispersion : c'est le diamètre du demi-cercle.
- Le facteur de pertes maximal $\Delta\varepsilon$: c'est le rayon du demi-cercle
- la permittivité statique ε_s et instantanée ε_∞ : ce sont les intersections du cercle avec l'axe des abscisses.

Dans les matériaux, tous les dipôles n'ont pas les mêmes durées de relaxations. Afin de considérer plusieurs phénomènes de relaxation distincts, l'équation de Debye peut s'écrire :

$$\underline{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon_1}{1 + j\omega\tau_1} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1 + j\omega\tau_2} + \frac{\Delta\varepsilon_3}{1 + j\omega\tau_3} + \dots \quad (7)$$

Où chaque relaxation est caractérisée par sa chute de permittivité ($\Delta\varepsilon_1$, $\Delta\varepsilon_2$, $\Delta\varepsilon_3$, etc..) et sa durée de relaxation propre (τ_1 , τ_2 , τ_3 , etc...). Deux exemples de représentations pour ce type de réponse sont donnés en Fig 2 (b,c,d,e). Le premier (Fig 2 (c, d)) illustre le cas où les constantes de temps sont parfaitement distinctes. Le deuxième (Fig 2 (e, f)) présente une situation où les constantes de temps sont relativement proches les unes des autres.

III. DISTRIBUTION DES CONSTANTES DE TEMPS : APPROCHE EMPIRIQUE DE COLE- COLE

En pratique, l'observation de la dépendance fréquentielle des polymères montre que ceux-ci obéissent rarement à un modèle de relaxation basé sur une constante de temps unique comme l'indique le formalisme de Debye. En général on observe plutôt dans le diagramme de Nyquist que la représentation de $\varepsilon''(\varepsilon')$ ne correspond pas à un demi-cercle dont le centre est placé sur l'axe des abscisses mais plutôt à un demi-cercle dont le centre se situe en dessous de l'axe des abscisses. Dans le mode de représentation fréquentielle (Fig 3 (a)), cela correspond à des dispersions s'étendant sur une plus large gamme de fréquences. Cette constatation était évidente depuis les années 1920 et est généralisable pour une large gamme de matériaux.

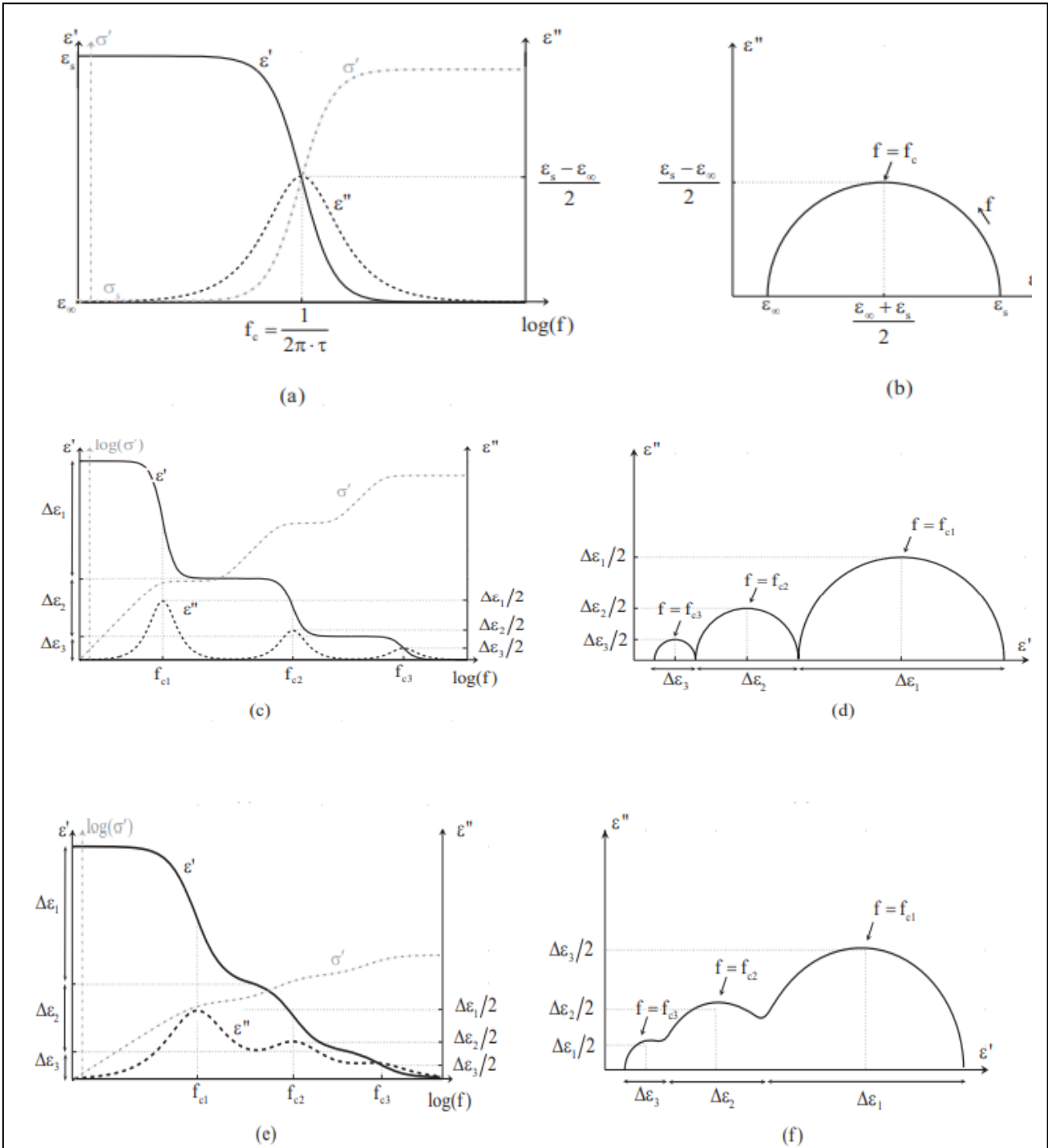


Fig. 2 Représentations de l'équations de Debye - (a)(b) Diagramme de Bode et de Nyquist pour une relaxation - (c) (d) Diagramme de Bode et de Nyquist pour trois relaxations parfaitement distinguables - (e) (f) Diagramme de Bode et de Nyquist pour trois relaxations ayant des

De nombreuses tentatives d'explication ont été faites pour décrire cette tendance. Néanmoins, les mécanismes impliqués restent en général assez mal identifiés et complexes à modéliser. C'est pourquoi on a souvent recours à des modèles de relaxations empiriques qui permettent de paramétrer les données expérimentales sans explication formelle des phénomènes. Le modèle qui fut sans doute le plus utilisé, du fait de sa simplicité, est celui proposé par les frères Cole en 1941. La permittivité complexe pour ce modèle (appelée équation de Cole-Cole) est donnée par :

$$\underline{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (j\omega\tau_0)^{(1-\alpha)}} - j \frac{\sigma_s}{\omega\epsilon_0} \quad (8)$$

Avec $0 \leq \alpha \leq 1$. La spécificité de cette équation par rapport à l'équation de Debye est la dépendance en puissance fractionnelle du terme $(j\omega\tau_0)$. L'utilisation de cette approche mathématique a provoqué de nombreux débats et peut être corrélée à différentes origines. Souvent, on la voit comme une manière de mimer le comportement fréquentiel que suivrait la permittivité complexe si la relaxation n'était pas liée à une constante de temps unique mais plutôt à une distribution statistique de constantes de temps. La fonction de distribution des temps de relaxations correspondant au modèle de Cole-Cole peut être donnée par :

$$P(\ln(\tau)) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin(\alpha\pi)}{\cosh((1-\alpha)\ln(\tau/\tau_0)) - \cos(\alpha\pi)} \quad (9)$$

Où τ_0 est la constante de temps centrale de la distribution. La distribution est logarithmiquement symétrique par rapport à τ_0 (Fig.3). Le paramètre α caractérise la largeur de la distribution. $\alpha = 0$ correspond à une constante de temps unique (équivalent au modèle de Debye, Equ. 3). Lorsque α s'approche de 1, la distribution des temps de relaxation devient plus large et donc la dispersion dans le domaine fréquentiel également (Fig.3 (a, c)). Ceci se traduit dans le diagramme de Nyquist par un aplatissement du demi-cercle (Fig.3 (b)), traduisant une dispersion plus étendue sur la bande de fréquences. Dans les tissus biologiques, la valeur de α est généralement comprise entre 0.3 et 0.5. La distribution des temps de relaxations est parfois expliquée par la présence dans le milieu de dipôles différents, chacun ayant son propre temps de relaxation, ou par l'existence dans le milieu d'une distribution des paramètres morphologiques, comme par exemple les différentes tailles de cellules (la durée de relaxation étant liée à la taille pour l'effet Maxwell-Wagner. Néanmoins, en l'absence de preuves satisfaisantes sur ces phénomènes, il convient de garder à l'esprit que l'équation de

Cole-Cole n'est rien d'autre qu'un outil mathématique pour exprimer les résultats expérimentaux. En Fig. 3 (d) est également représenté le modèle électrique à composants discrets basé sur l'équation de Cole-Cole.

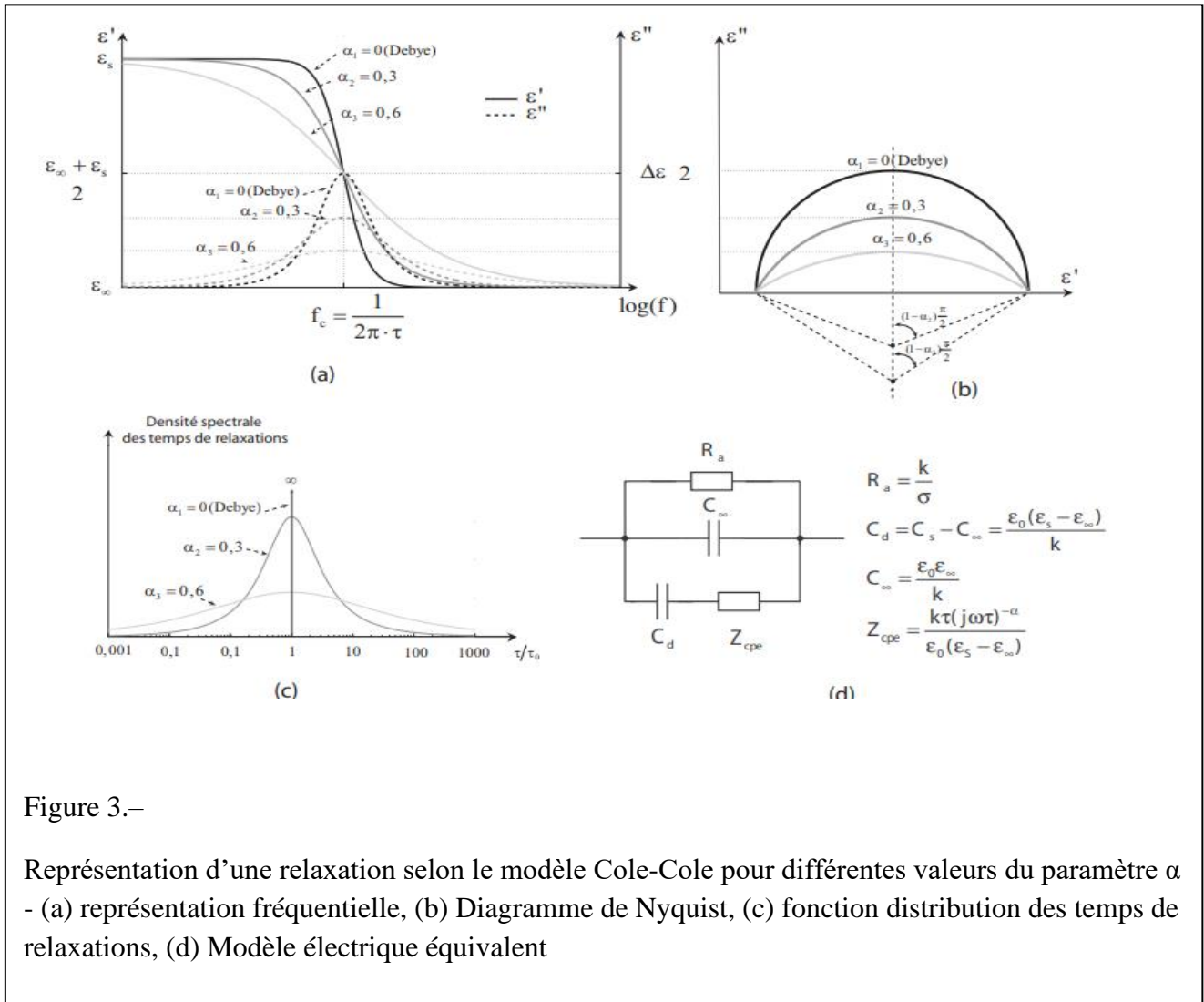


Figure 3.-

Représentation d'une relaxation selon le modèle Cole-Cole pour différentes valeurs du paramètre α - (a) représentation fréquentielle, (b) Diagramme de Nyquist, (c) fonction distribution des temps de relaxations, (d) Modèle électrique équivalent