

T0408

1981/DS

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

R. ISNARD

SUJET

SPECTROSCOPIE DE RELAXATION DIÉLECTRIQUE
À BASSE TEMPÉRATURE DES GROUPEMENTS -OH & -SH
DANS QUELQUES PHÉNOLS, ALCOOLS ET THIOLS.



Soutenu le 12 juin 1981 devant la commission d'Examen

Président M. A. LACAZE

Examineurs MM. D. BLOCH
R. COELHO
J. GILCHRIST
Y. MARECHAL
R. MAYNARD

DEBELMAS Jacques	Géologie générale
DEGRANGE Charles	Zoologie
DELORMAS Pierre	Pneumophtisiologique
DENIS Bernard	Clinique cardiologique
DEPORTES Charles	Chimie Minérale
DESRE Pierre	Métallurgie
DODU Jacques	Mécanique appliquées (IUT I)
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
DREYFUS Bernard	Thermodynamique
DUCROS Pierre	Cristallographie
FONTAINE Jean-Marc	Maths Pures
GAGNAIRE Didier	Chimie physique
GALVANI Octave	Mathématiques pures
GASTINEL Noël	Analyse numérique
GAVEND Michel	Pharmacologie
GEINDRE Michel	Electroradiologie
GERBER Robert	Mathématiques pures
GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
GIRAUD Pierre	Géologie
JANIN Bernard	Géographie
JEANNIN Charles	Pharmacie galénique
JOLY Jean-René	Mathématiques pures
KAHANE André	Physique générale
KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
KRAVTCHEKNO Julien	Mécanique
LACAZE Albert	Thermodynamique
LACHARME Jean	Biologie cellulaire
- Mme LAJZEROWICZ Janine	Physique
- MM. LAJZEROWICZ Joseph	Physique
LATREILLE René	Chirurgie thoracique
LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
LAURENT Pierre-Jean	Mathématiques appliquées
LE NOC Pierre	Bactériologie-Virologie
LE ROY Philippe	Mécanique (IUT I)
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
LOISEAUX Jean-Marie	Sciences nucléaires
LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire - I.S.N.
LOUP Jean	Géographie
LUU-DUC Cuong	Chimie organique
- Melle LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures
- MM. MALINAS Yves	Clinique obstétricale
MAYNARD Roger	Physique du solide
MAZARE Yves	Clinique médicale A
MICHEL Robert	Minéralogie et pétrographie
MICOUJ Max	Clinique maladies infectieuses
MOURIQUAND Claude	Histologie
MOUSSA André	Chimie nucléaire
NEGRE Robert	Mécanique
NOZIERES Philippe	Spectrométrie physique
OZENCA Paul	Botanique
PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
PERRET Jean	Sémiologie médicale (neurologie)
RACHAIL Michel	Clinique médicale B
RASSAT André	Chimie systématique
RENARD Michel	Thermodynamique

- Mme RENAUDET Jacqueline Bactériologie virologie
- M. REVOL Michel Urologie
- Mme RINAUDO Marguerite Chimie macromoléculaire
- MM. DE ROUGEMONT Jacques Neuro-chirurgie
SARRAZIN Roger Clinique chirurgicale B
- Mme SEIGLE-MURANDI Françoise Botanique
- MM. SENGEL Philippe Zoologie
SIBILLE Robert Construction mécanique (IUT I)
SOUTIF Michel Physique générale
TANCHE Maurice Physiologie
VAILLANT François Zoologie
VALENTIN Jacques Physique nucléaire
VAN CUTSEM Bernard Mathématiques appliquées
VAUQUOIS Bernard Mathématiques appliquées
- Mme VERAIN Alice Pharmacie galénique
- MM. VERAIN André Biophysique
VEYRET Paul Géographie
VIGNAIS Pierre Biochimie médicale

PROFESSEURS ASSOCIES

- MM. GREENE Richard Basses Températures
ROTH Walter Cristallographie
SZYMANSKI Zdzislaw Institut des Sciences Nucléaires

PROFESSEURS SANS CHAIRE

- MM. ARMAND Gilbert Géographie
BENZAKEN Claude Mathématiques appliquées
BIAREZ Jean-Pierre Mécanique
BILLET Jean Géographie
BOST Michel Pédiatrie
BRUGEL Lucien Energétique (IUT I)
BUISSON Roger Physique (IUT I)
CHAMBAZ Edmond Biochimie
CHAMPETIER Jean Anatomie
CHARDON Michel Géographie
COHEN-ADDAD Jean-Pierre Spectrométrie physique
COLOMB Maurice Biochimie médicale
CONTE René Physique (IUT I)
DELOBEL Claude M.I.A.G.
- Mme DEFASSEL Roger Mécanique des fluides
- Mme ETERRABOSSI Jacqueline Physiologie
- MM. GAUTRON René Chimie
GILON Paul Géologie et Minéralogie
GLENAT René Chimie organique
GROULADE Joseph Biochimie médicale
HACQUES Gérard Calcul numérique
HOLLAK Daniel Hématologie
HUGONOT Robert Médecine interne
LEELMAN Simon Physiologie animale
JALBERT Pierre Histologie
JULLIEN Pierre Mathématiques appliquées

./...

- Mme KAHANE Josette Physique
- MM. KRAKOWIACK Sacha Mathématiques appliquées
KUHNS Gérard Physique (IUT I)
MACHE Régis Physiologie végétale
MAGNIN Robert Hygiène Sécurité
MARECHAL Jean Mécanique
MICHOULIER Jean Physique (IUT)
- Mme MINIER Colette Physique (IUT I)
- MM. PELMONT Jean Biochimie
PERRIAUX Jean-Jacques Géologie et minéralogie
PFISTER Jean-Claude Physique du solide
- Melle PIERY Yvette Physiologie animale
- MM. PHELIP Xavier Rhumatologie
RAYNAUD Hervé M.I.A.G.
REBECQ Jacques Biologie (CUS)
REYMOND Jean-Charles Chirurgie générale
RICHARD Lucien Biologie végétale
SARROT-REYNAULD Jean Géologie
- Mme SOUTIF Jeanne Physique générale
- MM. STIEGLITZ Paul Anesthésiologie
VIALON Pierre Géologie

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

- MM. ARMAND Yves Chimie (IUT I)
AURIAULT Jean-Louis Mécanique (IUT I)
BACHELOT Yvan Endocrinologie
BARGE Michel Neuro-chirurgie
BEGUIN Claude Chimie organique
BENABID Alim-Louis Médecine et chirurgie expérimentales
BERNARD Pierre Gynécologie
BOITET Christian Mathématiques appliquées
BOUCHARLAT Jacques Psychiatrie adultes
- Mme BOUCHE Liane Mathématiques (CUS)
- MM. ~~CHERADAME Hervé Chimie papetière (EFP)~~
~~CHIAVERINA Jean Biologie appliquées (EFP)~~
COHEN Henri Mathématiques pures
COLIN DE VERDIERE Yves Maths pures
CONTAMIN Charles Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
CORDONNIER Daniel Néphrologie
COULOMB Max Radiologie
CROUZET Guy Radiologie
CYROT Michel Physique du solide
DEBRU Jean-Luc Médecine interne
DOUCE Roland Physiologie végétale
DUSSAUD René Mathématiques (CUS)
DYON Jean-François Chirurgie infantile

./...

- MM.	FAURE Claude	Anatomie
	FAURE Jacques	Médecine légale
	FAURE Gilbert	Urologie
	FLOYRAC Roger	Biophysique
	FOURNET Jacques	Hépatogastro-entérologie
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GIDON Maurice	Géologie
	GIRARDET Pierre	Anesthésiologie
	GROS Yves	Physique (IUT I)
	GUIDICELLI Henri	Chirurgie générale
	GUIGNIER Michel	Thérapeutique
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	JUNIEN-LAVILLAVROY Claude	O.R.L.
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	MALLION Jean-Michel	Médecine du travail
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MASSOT Christian	Médecine interne
	MOUILLON Michel	Ophtalmologie
	MEMOZ Alain	Thermodynamique
	NOUGARET Marcel	Automatique (IUT I)
	OUDET Bruno	M.I.A.G.
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PEFFEN René	Métallurgie (IUT I)
	FERRAUD Robert	Chimie (IUT I)
	FERRIER Guy	Géophysique-glaciologie
	RACINET Claude	Gynécologie et Obstétrique
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
	RAPHAEL Bernard	Stomatologie
	ROBERT Jean-Bernard	Chimie-Physique
	SAKAROVITCH Michel	Maths appliquées
	SCHAEKER René	Cancérologie
	SEIGNEURIN J. Marie	Bactériologie-virologie
	SOTTO Jean-Jacques	Hématologie
	STOEDNER Pierre	Anatomie Pathologie
	STUTZ Pierre	Mécanique
	VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE

M. SIDNEY Stuart Mathématiques pures

PROFESSEURS DELEGUES

MM. DEMENGE Pierre Pharmacodynamie
ROCHAT Jacques Hygiène et hydrologie (Pharmacie)

Fait à Saint-Martin d'Hères, le 17 Novembre 1980

THOMAS Gérard
TRAN MINH Canh
DRIVER Julian
RIEU Jean

E.N.S.E.R.G.

MM BOREL Joseph
CHEHIKIAN Alain
VIKTOROVITCH Pierre

E.N.S.I.E.G.

MM BORNARD Guy
DESCHIZEAUX Pierre
GLANGEAUD François
JAUSSAUD Pierre
Mme JOURDAIN Geneviève
MM LEJEUNE Gérard
PERARD Jacques

E.N.S.H.G.

M DELHAYE Jean-Marc

E.N.S.I.M.A.G.

MM COURTIN Jacques
LATOMBE Jean-Claude
LUCAS Michel
VERDILLON André

*
* *
*

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Centre de Recherches Sur Les Très Basses Températures de Grenoble (C.R.T.B.T.-C.N.R.S.).

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur A. LACAZE pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire et accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur D. BLOCH, Président de l'I.N.P.G., ainsi que Messieurs R. COELHO, Y. MARECHAL, Maîtres de Recherche au C.N.R.S. et Monsieur R. MAYNARD, Professeur à l'U.S.M.G. d'avoir accepté de participer au jury.

Monsieur J. GILCHRIST, Chargé de Recherche au C.N.R.S. a bien voulu assumer la responsabilité de ma thèse. Ce travail est le résultat d'une collaboration avec lui et son aboutissement sous sa forme actuelle doit beaucoup à l'impulsion qu'il a su lui donner. Je ne saurais dire le prix de l'aide efficace qu'il m'a généreusement apportée et je voudrais lui témoigner ici toute ma gratitude.

Je tiens à remercier les techniciens et chercheurs du C.R.T.B.T. qui m'ont apporté leur concours, en particulier Madame A. MAZET qui a assuré la frappe de ce mémoire.

-:-:-:-

TABLE DES MATIERES

I - <u>INTRODUCTION HISTORIQUE</u>	
I.1. <u>Etudes diélectriques à basse température dans les polymères...</u>	3
I.2. <u>Autres mesures diélectriques à basse température.....</u>	7
I.3. <u>Publication: "Relaxations diélectriques dans les polyéthylènes à très basses températures.....</u>	13
II - <u>LE MODELE THEORIQUE</u>	
II.1. <u>Polarisabilité des systèmes à deux niveaux.....</u>	24
II.1.1. <u>Le double puits de potentiel.....</u>	24
II.1.2. <u>Interaction entre le champ électrique et les systèmes à deux niveaux.....</u>	25
II.1.3. <u>Réponse d'un ensemble de systèmes à deux niveaux à une excitation électrique sinusoïdale.....</u>	26
II.2. <u>Analyse des temps de relaxation.....</u>	34
II.2.1. <u>Le régime à un phonon.....</u>	34
II.2.2. <u>Comportement à plus haute température.....</u>	38
III - <u>MONTAGE EXPERIMENTAL</u>	
III.1. <u>Dispositif de relevé de mesures diélectriques isochrones...</u>	50
III.1.1. <u>Description du dispositif.....</u>	50
III.1.2. <u>Variation de température.....</u>	54
III.2. <u>Dispositif de relevé de mesures diélectriques isothermes....</u>	59
III.3. <u>Publication : "Rapid low-temperature dielectric studies"....</u>	62
IV - <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	
IV.1. <u>Les molécules rigides.....</u>	70
IV.1.1. <u>Introduction.....</u>	71
IV.1.2. <u>Un exemple de relaxation de molécule rigide : le 1,2 dichlo- robenzene.....</u>	73
IV.1.3. <u>Conclusions.....</u>	76
IV.2. <u>Les phénols.....</u>	80
IV.2.1. <u>Généralités sur les molécules de phénols.....</u>	82

IV.2.1.1. La molécule de phénol.....	80
IV.2.1.2. Les phénols substitués.....	85
IV.2.2. Publication : "Dielectric relaxation of diluted phenols by internal rotation".....	88
IV.2.3. Relaxation diélectrique de quelques phénols présentant des liaisons hydrogène intramoléculaires.....	102
IV.2.3.1. 2,6 Di-méthoxy-phénol.....	105
IV.2.3.2. 2,6 Di-iodo-4 nitro-phénol.....	108
IV.2.3.2. 2,4,6 Tris-(di-methyl-amino-methyl) phénol.....	110
IV.2.3.4. Comparaison des différents phénols.....	112
IV.2.3. Publication : "Dielectric relaxation of crypto-phenols by internal rotation".....	118
IV.2.4. Publication : "Dielectric loss due to antioxidant in polyo- lefins".....	124
IV.3. <u>Les alcools</u>	132
IV.3.1. Les mesures diélectriques dans les alcools.....	133
IV.3.2. Publication : "Dielectric relaxation of alcohols by internal rotation".....	141
V - <u>CONCLUSION</u>	150

INTRODUCTION HISTORIQUE

Les études diélectriques de matériaux faiblement dipolaires à basses températures, se sont largement développées durant ces vingt dernières années pour couvrir actuellement un domaine de température allant jusqu'aux ultra-basses températures de l'ordre du milli-kelvin. Nous allons donner un aperçu historique de cette évolution, en essayant de mettre en parallèle deux cheminements répondant à des motivations différentes, mais qui par la suite se sont révélés être en fait convergents. Il s'agit d'une part des mesures diélectriques dans les polymères exploitées dans un but technologique, et des mesures diélectriques inspirées par des préoccupations plus fondamentales dans des matériaux amorphes comme les verres ou cristallins tels que les halogénures alcalins.

Les polymères comme le polyéthylène ne sont ni complètement cristallins, ni totalement amorphes et donc à priori ne semblent pas très indiqués pour étudier les propriétés diélectriques dans l'un ou l'autre état ; ils sembleraient au contraire introduire une complication. Cependant, ces matériaux se sont révélés être d'excellentes matrices dans lesquelles on peut disperser d'autres molécules dipolaires, et permettent donc d'avoir accès aux propriétés individuelles de ces molécules, ainsi que de tester un modèle à la base de l'interprétation des mesures diélectriques et même des autres propriétés des verres.

1.1. ETUDES DIELECTRIQUES A BASSE TEMPERATURE DANS LES POLYMERES

L'intérêt accordé aux propriétés diélectriques à basse température de matériaux tels que les polymères s'est développé parallèlement aux études techniques sur le transport d'énergie par câble supraconducteur. Le but essentiel est alors de trouver les meilleurs isolants susceptibles d'être utilisés en électrotechnique cryogénique. Les polymères apparaissent comme les meilleurs matériaux capables de répondre aux contraintes sévères imposées par cette technologie autant sur le plan mécanique que diélectrique. Sur le plan diélectrique, les études orientées surtout sur la détermination des pertes, ont été souvent présentées sous la forme des variations de la tangente de l'angle de perte en fonction de la température pour des fréquences industrielles (50-60 Hertz) et des fréquences allant jusqu'à quelques dizaines de kilohertz. C'est le cas par exemple des travaux de Chant (1).

Pour la première fois, Allan et Buxton (2), lors de l'étude d'un échantillon de poly-4-méthylpentène, notent une remontée notable des pertes diélectriques lorsque la température diminue. Cette remontée, mal définie, présente la particularité d'évoluer en fonction du temps de vieillissement. Les choses restent confuses jusqu'aux travaux de Vincett (3) qui marquent le début de l'étude de ce pic sous un angle plus physique. Vincett met au point une méthode calorimétrique pour mesurer les pertes à 4 K, et relève pour la première fois sans ambiguïté, une relaxation dans le polyéthylène qui se situe en fréquence dans le domaine des kilohertz. Elle présente les caractéristiques d'une relaxation de Debye avec un temps de relaxation bien défini variant linéairement avec l'inverse de la température dans le domaine étudié. Cette relaxation ne peut pas être interprétée par un mécanisme classique d'activation thermique au moins pour les trois raisons suivantes : d'abord

1. La hauteur de la barrière serait beaucoup trop faible (2 K ou 0,2 mev), ensuite,
2. Les relaxations par activation thermique dans les solides ont toujours une large distribution de temps de relaxation surtout dans un matériau où la cristallinité est si mal définie, et enfin
3. La variation de la fréquence du maximum de perte en fonction de la température ne s'accorde pas avec une loi d'activation thermique.

Vincett l'apparente plutôt aux relaxations observées par Vos et Volger (4) en 1967 sur le quartz fumé et par Knopp et Känzig (5) en 1968 sur KBr:OH^- . Il suggère ainsi une interprétation par un processus d'effet tunnel assisté par les phonons. Phillips (6) en 1970, avec la même technique expérimentale, élargit le domaine de mesure (1 - 10 K) et étudie l'influence de la superposition d'un champ continu au champ alternatif. Le développement théorique apporté par Phillips montre que cette relaxation s'interprète parfaitement dans le cadre du modèle d'effet tunnel assisté par les phonons, et lui permet de déduire de ses mesures les paramètres caractéristiques, ainsi que le moment dipolaire de l'unité qui relaxe ($p_0 = 1,75$ Debye) qu'il identifie à un proton. Il met aussi en évidence l'importance de l'oxydation du polyéthylène sur l'intensité de la relaxation.

Poursuivant les études de Vincett et Phillips, Carson (7) découvre un nouveau pic centré à 4 MHz à la température de l'hélium liquide. Cette relaxation obéit aussi au modèle de l'effet tunnel. Les essais de superposition d'un champ continu ne lui permettent pas, comme dans le cas de Phillips, de déduire la valeur du moment dipolaire mis en jeu, mais la deutération des échantillons se révèle très fructueuse et montre que la substitution d'un proton par un deuteron déplace la relaxation de 4 MHz à 30 kHz. Carson en retire ainsi des informations sur le double puits de potentiel, notamment l'estimation de la hauteur de la barrière (≈ 135 K) et la distance parcourue par le proton (1,8 Å).

Si le cadre physique de l'interprétation de ces deux pics est assez bien déterminé, il est difficile à partir de ces résultats d'identifier le groupement chimique responsable de la relaxation (probablement un hydroxyle créé pendant le processus d'oxydation du polyéthylène), et de préciser sa position dans la structure de polyéthylène.

Thomas et King (8) en 1975 montrent que le phénomène est plus complexe et que l'oxydation n'est pas seule en cause. Toujours en vue de l'amélioration d'un isolant cryogénique, ils étudient les pertes d'un polyéthylène comportant différents additifs et constatent que dans un cas au moins, un anti-oxydant est responsable d'une relaxation située dans la même zone de fréquence que la relaxation de Vincett, mais beaucoup

plus large. Il s'agit de l'"Ethyl 330". Curieusement une autre molécule d'antioxydant le BHT ne semble pas donner de relaxation lorsqu'elle est ajoutée au polyéthylène. C'est pourtant une molécule plus petite qui est le motif de base de la molécule d'"Ethyl 330".

C'est dans ce cadre là que se situe la publication donnée en annexe. Les résultats obtenus confirment les résultats précédents, par la méthode calorimétrique et par une technique de pont de capacité (Pont général radio 1615 A). Les difficultés à l'époque sont de deux types. Il y a d'une part les problèmes d'électrodes inhérents aux mesures diélectriques, la technique adoptée pour la réalisation des capacités (capacité "double-sandwich" et électrode indium) semble résoudre ce problème, alors que par exemple la technique de métallisation des électrodes donnent toujours des pertes supplémentaires importantes (9) ; et d'autre part, la difficulté majeure d'obtenir des échantillons bien définis empêche de conclure de façon définitive à partir des résultats de cette époque.

Toutefois l'idée principale introduite par Gilchrist à ce moment-là, à savoir la nécessité de réaliser des manipulations légères très rapides permettant un grand nombre de mesures, se révélera fructueuse par la suite. C'est ainsi qu'il suit l'évolution du pic dit de "Vincett" (10) au cours de processus d'oxydation sous air et de recuit sous vide, de polyéthylènes haute densité. De même, l'extension du domaine de température (21 mK - 17,1 K), ainsi que l'étude des substitutions isotopiques contribuent à la meilleure détermination des paramètres de la relaxation. Les compléments apportés par la suite (11), avec l'étude du traitement thermique, du traitement mécanique, de l'effet de substitutions isotopiques, et de la réactivité chimique, l'autorise à attribuer de façon certaine la cause de la relaxation de Vincett aux groupements OH des hydroperoxydes ; mais seuls les hydroperoxydes situés dans les parties cristallines sont concernés et sur l'ensemble des hydroperoxydes un sur mille est actif. Le pic de Carson quant à lui est attribué à un -OH d'un groupement alcool.

D'une façon générale, le comportement diélectrique de ces matériaux est celui d'un gaz de dipôles dilués dans une matrice diélectriquement inactive, ici le polyéthylène. Les travaux de Thomas et King montrent que non seulement les OH produits d'oxydation du polyéthylène donnent des relaxations, mais aussi des molécules introduites dans le polyéthylène.

La suite de ce travail est une exploitation de cette idée. Il est apparu utile d'étudier de façon systématique les différentes molécules susceptibles de donner des relaxations aux basses températures, lorsqu'elles sont diluées dans un milieu non polaire. Les molécules de phénols substitués (qui entrent dans la composition de certains anti-oxydants) les alcools et les thiols se rangent dans cette catégorie.

1.2. AUTRES MESURES DIELECTRIQUES A BASSE TEMPERATURE

Les mesures diélectriques à basse température sur des matériaux organiques du type de polyéthylène dopés avec des impuretés, constituent en fait un excellente illustration d'un modèle théorique de double puits de potentiel. Nous reviendrons dans le chapitre suivant sur ce concept. Ce modèle a été développé simultanément par W.A. Phillips (12) et P.W. Anderson (13) en 1972, pour expliquer le comportement anormal des verres par rapport aux matériaux cristallins à des températures inférieures au degré Kelvin. En particulier, on s'attendrait à trouver des propriétés thermiques analogues pour les deux types de structure, en s'appuyant sur le fait qu'à ces températures là, les phonons dominants ont des longueurs d'onde supérieures à $1\ 000\ \overset{\circ}{\text{A}}$ et devraient être insensibles au désordre microscopique existant à une échelle beaucoup plus petite ; or ces propriétés sont fondamentalement différentes. Les études de chaleur spécifique (14) (15) font apparaître un excès de chaleur spécifique, par rapport au terme en T^3 prévu par la théorie de Debye dans un cristal diélectrique, qui en première approximation peut être considéré comme linéaire en T, bien que les mesures de Lasjaunias montrent que l'exposant est légèrement supérieur à un (14). De la même façon la conductibilité thermique est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle des cristaux, et on observe expérimentalement (14) (15) une dépendance en T^2 . Ces lois de variation s'expliquent correctement dans le cadre du modèle de Phillips et Anderson, moyennant certaines hypothèses sur la densité d'états des systèmes localisés à deux niveaux d'énergie introduits par cette théorie.

D'autres types de mesures apportent des preuves très convaincantes de l'existence des systèmes à deux niveaux : ce sont les études de la propagation des ondes élastiques et électromagnétiques dans les verres, dont une excellente présentation est faite dans la thèse de L. Piché (16). A partir d'une température suffisamment basse, ($T < 1\ \text{K}$), l'atténuation ultrasonore dépend de l'intensité et présente un caractère de saturation, elle diminue lorsque l'intensité augmente (17) ; la vitesse du son a aussi un caractère anormal, après être passée par un maximum, elle décroît avec la température (18). Ce comportement s'explique bien, lorsque l'on étudie la réponse des systèmes à deux niveaux à une excitation sonore, il y a compétition entre les deux termes de la réponse traduisant son caractère de relaxation et son caractère de résonance.

C'est donc surtout dans le cadre de ce modèle théorique que se sont développées les mesures diélectriques haute fréquence. Elles sont abordées, par ces mêmes auteurs, par une approche similaire à celle des mesures sonores. On observe le même comportement de la variation de la vitesse de l'onde électromagnétique et de son absorption en fonction de la température (19) (20). La démonstration de l'identité des systèmes à deux niveaux qui sont excités par les deux procédés, a été faite par des expériences mixtes où l'on utilise un champ sonore pour saturer les systèmes à deux niveaux (21).

La gamme de fréquence des mesures diélectriques a aussi été étendue dans le domaine des basses fréquences, analogue à celui utilisé pour les résultats présentés dans ce mémoire. Elles font ressortir une différence de comportement entre deux verres tel que la silice vitreuse (22) et BK7 (23) qui constitue de ce point de vue une exception ; toutefois ces deux verres ont le même comportement en haute fréquence pour des ondes ultrasonores ou électromagnétiques. Au moins dans le cas de la silice le rôle des hydroxyles a été démontré, et ils semblent responsables de l'absorption diélectrique comme dans le cas des polyéthylènes dopés ; mais on dispose de beaucoup moins d'informations sur le nombre d'impuretés concernées, la structure du potentiel, et enfin la distribution des paramètres caractérisant les doubles puits est extrêmement large dans les verres conduisant à des relaxations diélectriques beaucoup plus étendues en fréquence.

Il existe aussi d'autres types de défaut qui donnent des relaxations diélectriques bien définies et auxquels nous avons déjà fait allusion : W.J. de Vos et J. Volger (24) ont mis en évidence dans le quartz naturel irradié, une relaxation diélectrique dans le domaine des audio-fréquences semblable à ce que l'on observe dans le polyéthylène. Dès 1970, ils étudient le comportement de cette relaxation en particulier la variation du temps de relaxation en fonction de la température et observent deux domaines, le premier où le temps de relaxation suit une loi d'activation thermique et le second ($T < 15$ K) où l'on retrouve la variation linéaire. Le cas du quartz a été traité de façon complète par M. Saint Paul (26) (27), du point de vue thermique (Chaleur spécifique et conductibilité thermique) et diélectrique.

Pour être complet, il faut aussi citer les mesures d'échos dipolaires dans tous ces matériaux, techniques qui s'avèrent prometteuses pour l'avenir. Les échos dipolaires ont été observés sur la silice (27), le quartz naturel irradié (28), et plus récemment le polyéthylène (29).

REFERENCES

1. M.J. CHANT, "Dielectric properties of some insulating materials over the temperature range 4,2 K - 300 K", *Cryogenics*, 7 (1967), 351-354
2. R.N. ALLAN, P.H. BUXTON, "Dielectric loss of poly(4-methyl-pentene 1) at cryogenic temperatures", *Proc. I.E.E.* (1968), 1846-1848.
3. P.S. VINCETT, "Calorimetric measurement of very low dielectric loss at low temperatures", *Brit. J. App. Phys. (J. Phys. D)*, 2 (1969), 699-710.
4. W.J. De VOS, J. VOLGER, "Dielectric relaxation processes in smoky quartz crystals at very low temperatures". *Phys. Lett.* 24 A (1967), 539-540.
5. K. KNOP, G. PFISTER, W. KANZIG, "Dielectric relaxation of KBr doped with KOH and KOD", *Phys. Kondens. Mater*, 7 (1968), 107-116.
6. W.A. PHILLIPS, "Low temperature dielectric relaxation in polyethylene and related hydrocarbon polymers". *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 319 (1970) 565-581.
7. R.A.J. CARSON, "Low-temperature dielectric relaxation in polyethylene" *Proc. R. Soc. Lond. A* 332 (1973), 255-268.
8. R.A. THOMAS And C.N. KING, "Low-temperature dielectric loss in polyethylene", *App. Phys. Lett.* 26 (1975), 406-408.
9. J. le G. GILCHRIST, "Dielectric losses in polyethylene and polypropylene" Proceeding of I.C.E.C.6, IPC Press, Guildford (1976), 372-375.
10. J. le G. GILCHRIST, "Oxidised polyethylene as a paraelectric". *J. Phys. Chem. Solids*, 38 (1977), 509-517
11. J. le G. GILCHRIST, "Low temperature dielectric spectrum of thermally oxidised polyethylene", *J. of Pol. Sci.* 16 (1978), 1773-1787.
12. W.A. PHILLIPS, "Tunneling states in amorphous solids". *J. Low Temp. Phys.* 7 (1972) 351-365.
13. P. W. ANDERSON, B.I. HALPERIN, C.M. VARMA, "Anomalous low- temperature thermal properties of glasses and spin glasses". *Phil. Mag.* 25 (1972) 1-9.
14. J.C. LASJAUNIAS, A. RAVEX, M. VANDORPE and S. HUNKLINGER, "The density of low energy states in vitreous silica : a specific heat and thermal conductivity down to 25 mK". *Solid State Comm.* 17 (1975), 1045-1049.

15. R.B. STEPHENS, "Polarizability of the low-energy excitations in disordered solids", Phys. Rev. B 14 (1976), 754-761.
16. L. PICHE, "Propagation des ondes élastiques et électro-magnétiques dans les verres à basse température". Thèse d'Etat, n° d'ordre CNRS AO 12.002 (1976).
17. S. HUNKLINGER, W. ARNOLD, S. STEIN, R. NAVA and K. DRANSFELD "Saturation of the ultrasonic absorption in vitreous silica at low temperatures". Phys. Lett. 42 A (1973), 253-255.
18. L. PICHE, R. MAYNARD, S. HUNKLINGER and J. JÄCKLE, "Anomalous sound velocity in vitreous silica at very low temperatures". Phys. Rev. Lett. 32 (1974), 1426-1429.
19. M. Von SCHICKFUS and S. HUNKLINGER, "Saturation of the dielectric absorption of vitreous silica at low temperatures". Phys. Lett. 64 A (1977), 144-146.
20. M. Von SCHICKFUS, S. HUNKLINGER, L. PICHE, "Anomalous dielectric dispersion in glasses at low temperatures". Phys. Rev. Lett. 35 (1975), 876-878.
21. P. DOUSSINEAU, A. LEVELUT and T.T. TA, "Interaction between electromagnetic and elastic waves in a borosilicate glass at low temperature" J. Phys. Lett. 38 (1977), L37-39.
22. G. FROSSATI, J. le G. GILCHRIST, J.C. LASJAUNIAS and W. MEYER. "Spectrum of low energy dipolar states in hydrated vitreous silica". J. Phys. C : Solid State Phys. 10 (1977), L 515-519.
23. G. FROSSATI, R. MAYNARD, R. RAMMAL and D. THOULOZE, "New dielectric properties of glasses at very low temperatures". J. Phys. Lett. 38 (1977) L153-156.
24. W.J. De VOS and J. VOLGER. "Dielectric relaxation phenomena in smoky quartz", Physica 47 (1970) 13-37.
25. J. CHAUSSY, J. le G. GILCHRIST, J.C. LASJAUNIAS and M. SAINT PAUL. "Thermal properties of smoky quartz at very low temperatures", J. Phys. Chem. Solids 40 (1979), 1073-1078.
26. M. SAINT PAUL, "Propriétés dynamiques des défauts obtenus par irradiation aux rayons gamma dans le quartz naturel". Thèse d'Etat U.S.M.G. (1980)

27. L. BERNARD, L. PICHE, G. SCHUMACHER. "Electric dipolar echoes in glasses". J. Phys. Lett. 39 (1978), L 126-129.
28. L. BERNARD, M. SAINT PAUL. "Electric dipolar echoes in smoky quartz" J. Phys. Lett. 40 (1979), L 593-597.
29. B. GOLDING, J.E. GRAEBNER, W.H. HAEMMERLE. "Microwave photon echoes from polyethylene". Phys. Rev. Lett. 44 (1980), 899-902.

Classification
 Physics Abstracts
 8.740

RELAXATIONS DIÉLECTRIQUES DANS LES POLYÉTHYLÈNES A TRÈS BASSES TEMPÉRATURES

J. GILCHRIST et R. ISNARD-(*)

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C. N. R. S.,
 B. P. 166, 38042 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 20 mai 1975, révisé le 23 juillet 1975, accepté le 29 septembre 1975)

Résumé. — Nous avons observé les deux phénomènes de relaxation diélectrique qui se produisent dans les polyéthylènes aux températures de l'hélium liquide. Nous constatons que le phénomène qui a lieu à quelques kilohertz (relaxation de Vincett) est susceptible d'être étudié quantitativement avec un pont et nos résultats servent à confirmer les notions existantes, surtout en ce qui concerne l'effet d'oxydation. L'emploi de la méthode calorimétrique nous a permis d'observer la relaxation qui se produit à quelques mégahertz (relaxation de Carson), et d'apporter quelques éléments au débat sur l'origine de ce phénomène dont la constante de temps est assez bien définie.

Abstract. — We have observed the two dielectric relaxation phenomena which occur in polyethylenes at liquid helium temperatures. We find that the phenomenon which takes place at several kilohertz (Vincett's relaxation) can be studied quantitatively with a bridge and our results confirm what is already known, particularly with regard to the effect of oxidation. Use of the calorimetric method has enabled us to observe the relaxation which occurs at several megahertz (Carson's relaxation), to note that its time constant is well defined and to make a few remarks about its origin.

1. **Introduction.** — Aux températures de l'hélium liquide les matériaux vitreux, y compris les polymères amorphes, ont un facteur (ou angle) de pertes diélectriques (δ) qui varie peu ou pas du tout en fonction de la température (T) et de la fréquence (f ; $2\pi f \ll kT$). Par contre, certains polymères qui manifestent un degré d'ordre cristallin, ou un ordre à courte distance, présentent des relaxations assez bien ou même très bien définies. Des relaxations dans les polyéthylènes et le poly (4-méthyl pentène 1) ont été observées ou étudiées depuis quelques années. Elles semblent résulter de la présence de groupements polaires incluant un proton qui peut se déplacer par effet tunnel. La concentration des dipôles qui participent aux relaxations est trop faible pour être détectée par les méthodes chimiques ou spectroscopiques habituelles, et la caractérisation des paramètres physiques des relaxations a été jusqu'ici une démarche plus fructueuse. Dans un cas il a été possible de déduire le moment dipolaire et dans un autre cas la distance parcourue par le proton. Ces résultats sont précisés dans les paragraphes qui suivent.

La poursuite de ces études nous semble profitable non seulement pour mieux connaître la nature des groupements dipolaires, mais aussi leur environnement, leur répartition et leurs interactions. Au cours de la

réalisation à cet effet d'un ensemble de dispositifs de mesure, nous avons étudié quelques polyéthylènes, et obtenu des résultats qui appellent quelques commentaires. Il nous a aussi paru utile de faire le point de la situation.

2. **Résultats expérimentaux antérieurs.** — Il existe de nombreuses études des pertes diélectriques dans les polyéthylènes aux basses températures. Les résultats sont souvent présentés sous formes de courbes $\delta(T)$ à une série de fréquences comprises entre 50 Hz et 50 kHz. A $T > 200$ K il y a peu de corrélations entre les courbes présentées par les différents auteurs, mais en dessous de cette température l'allure des courbes est mieux définie. Elle est caractérisée par une relaxation dite γ (à $T = 170 \pm 5$ K pour $f = 1$ kHz) et une zone (10 K $< T < 160$ K) où d'éventuels pics de relaxation sont peu intenses. Dans les cas [1, 2, 3, 4] où les courbes sont tracées à partir des températures de l'hélium liquide un phénomène est parfois décelé [3, 4] que nous désignons sous le nom de *relaxation de Vincett* ou *pic V*. Vincett [5] a mis au point un montage expérimental dont le principe est de mesurer, à l'aide de résistances de carbone, l'élévation de température d'une capacité à diélectrique solide lorsqu'elle est alimentée par une tension alternative connue. Il a ainsi trouvé sur un polyéthylène haute densité polymérisé par le procédé Phillips (appelons ce matériau HDP), des courbes isothermes $\delta(f)$ dont l'allure est celle de la

(*) Laboratoire d'Electrotechnique. Institut National Polytechnique de Grenoble.

dessus du fond de $\delta \approx 70 \mu$), ou bien que le temps de relaxation est mal défini et la bosse est étalée sur plusieurs décades de fréquences.

Nous avons préparé trois échantillons également avec le polyéthylène haute densité. Le HDZN 1, simplement découpé et étudié sans oxydation volontaire, paraît avoir un pic V de valeur $20 \mu \pm 5 \mu$, mais ce résultat est peu précis parce que le condensateur était de 6 pF au lieu des 60 pF habituels. Nous voulions connaître la possibilité d'étudier d'autres diélectriques, dont la mise en forme est plus délicate. La présence du pic V dans le HDZN 1 pourrait être due aux impuretés. Le matériau n'ayant pas été purifié. Ensuite nous avons préparé HDZN 2 par un traitement de 4 h à 125 °C (état solide). Les pics sont de $\delta_{\max} = 93 \mu$ pour le V et 25μ pour le C à 2,02 K. Par la suite nous avons réduit l'épaisseur de la plaque de 450 μm à 90 μm environ, par fusion entre deux plaques de quartz cristallin. Puis, la plaque mince a été exposée à l'air à 125 °C (état solide) pendant 15 h et baptisée HDZN 3. Le matériau est alors devenu cassant et sa teneur en carbonyle est passée de 0,3 ‰ à 8 ‰ carbone. Ses isothermes $\delta(f)$, représentées sur la figure 2 (inférieure), manifestent clairement les deux pics avec des intensités voisines. Remarquons que l'intensité de la relaxation C semble augmenter lentement en fonction de T entre 1,35 K et 5,1 K, ainsi que le témoignent les courbes, mais cette augmentation pourrait être illusoire et provenir d'une erreur systématique dans la détermination de la tension aux bornes du condensateur. Toutefois, la variation est uniforme et il est exclu que $\delta_{\max}(T)$ décroisse. L'ensemble des observations de pics est résumé dans le tableau. Rappelons que l'intensité du pic V (mais non du pic C) diminue toujours en fonction de la température.

Si nous admettons que les polyéthylènes HDZN et HDP sont comparables, l'ensemble des résultats connus montre que sans oxydation ni certaines impuretés il n'y a pas de pic V ni de pic C. Sous l'effet d'oxydations progressives le pic V apparaît le premier, son intensité augmente et puis se stabilise avec $\delta_{\max} \approx 100 \mu$ (à 4,2 K). Le pic C apparaît après le V mais finit par dépasser celui-ci en intensité puisque $\delta_{\max} \approx 400 \mu$ [9] après une oxydation de 8 h dans l'air à 150 °C (état fondu).

Aux environs de 50 Hz et de 4,2 K le facteur de pertes d'un polyéthylène est faible. Nous trouvons 10 à 12 μ pour les BD oxydés et 4 à 5 μ pour les HDZN oxydés. Pour les polyéthylènes non oxydés la valeur est généralement comprise entre 1,8 μ et 6 μ [5, 10, 13].

TABLEAU

Echantillon	Oxydation à 125° C (h)	Carbonyles	δ_{\max} (μ) à 2 K	
			pic V	pic C
BD 1	0	< 0,1 ‰	7	—
BD 2	4	3 ‰	525	—
BD 3	< 4	—	350	< 10
HDZN 1	0	0,3 ‰	20	—
HDZN 2	4	—	93	25
HDZN 3	15	8 ‰	99	68

6. Modèle de Phillips. — Nous décrivons ici le modèle développé par Phillips pour expliquer le pic V et utilisé par Carson à propos de son pic. La relaxation doit son origine à un ensemble de systèmes à deux niveaux d'énergie notés $\pm \Gamma$ (Phillips, $\pm \epsilon$), et de moments dipolaires $\pm p$. A l'équilibre thermique la valeur moyenne du moment dipolaire est $p \text{ th}(\Gamma/kT)$. En présence d'un champ électrique E , Γ devient $(\Gamma + pcE)$ où c est le cosinus de l'angle entre l'axe du système (*dipôle*) et le champ. Lorsque la période du champ est petite devant le temps de relaxation des dipôles, les populations ne changent pas et nous trouvons pour la constante diélectrique :

$$\epsilon_{\text{adiabatique}} = \epsilon_{\infty} + \sum c \frac{\partial p}{\partial E} \text{ th} \left(\frac{\Gamma}{kT} \right) \quad (1)$$

Dans cette expression ϵ_{∞} est la constante diélectrique du milieu en l'absence des dipôles, et la sommation est étendue à tous les dipôles par unité de volume. Dans le cas d'une variation lente du champ :

$$\epsilon_{\text{isotherme}} = \epsilon_{\infty} + \sum c \frac{\partial}{\partial E} \left[p \text{ th} \left(\frac{\Gamma}{kT} \right) \right] \quad (2)$$

Il s'ensuit que l'intensité (supposée faible) de la relaxation est donnée par l'expression :

$$A \approx \frac{\pi}{2 \epsilon} \sum c \left\{ \frac{\partial}{\partial E} \left[p \text{ th} \left(\frac{\Gamma}{kT} \right) \right] - \frac{\partial p}{\partial E} \text{ th} \left(\frac{\Gamma}{kT} \right) \right\} \\ = \frac{\pi}{2 \epsilon kT} \sum c^2 p^2 \text{ ch}^{-2} \left(\frac{\Gamma}{kT} \right) \quad (3)$$

où $\epsilon \approx \epsilon_{\text{isotherme}} \approx \epsilon_{\text{adiabatique}}$. Cette expression est similaire à celle de la contribution à la chaleur spécifique de l'ensemble de systèmes à deux niveaux :

$$C = k \sum \left(\frac{\Gamma}{kT} \right)^2 \text{ ch}^{-2} \left(\frac{\Gamma}{kT} \right) \quad (4)$$

On sait que la connaissance de la chaleur spécifique sur une gamme de températures limitée ne permet pas de déterminer avec précision la densité d'états $n(\Gamma)$. Il en est de même pour $A(T)$.

Nous sommes invités à imaginer une coordonnée généralisée, x , qui caractérise la configuration d'un petit groupement d'atomes. L'énergie potentielle se présente sous la forme d'un double puits avec des minimums à $x = \pm l$, séparés par une barrière de hauteur V . La symétrie du puits est détruite par l'addition d'un gradient Δ/l de sorte que les deux minimums se différencient par 2Δ . l et V sont les mêmes pour tous les doubles puits, tandis que Δ prend avec une même probabilité toutes les valeurs depuis 0 jusqu'à Δ_1 , c'est-à-dire :

$$n(\Delta) = \left. \begin{aligned} n/\Delta_1 & \quad (0 \leq \Delta \leq \Delta_1) \\ - 0 & \quad (\Delta > \Delta_1) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

n étant la concentration des dipôles.

La théorie de l'hybridation des états permet d'écrire les relations :

$$\Gamma = (\Delta^2 + \Delta_0^2)^{1/2} \quad (6)$$

$$p = (\Delta/\Gamma) p_0 \quad (7)$$

où $\Delta_0 = aV\xi^{-1/2} e^{-\gamma\xi}$, $\xi = (2Vm^* \hbar^{-2})^{1/2} l$, a et γ sont des constantes d'ordre unité et m^* est la masse réduite associée à la coordonnée généralisée. Les moments dipolaires $\pm p_0$ correspondent aux configurations $x = \pm l$ mais $p < p_0$ à cause de la localisation incomplète des états. p_0 et Δ_0 , tout comme l et V , sont supposés identiques pour tous les puits. Il s'ensuit une densité d'états $n(\Gamma)$ comme celle de la partie supérieure de la figure 3 pour le cas $\Delta_1/\Delta_0 = 20$. La chaleur spéci-

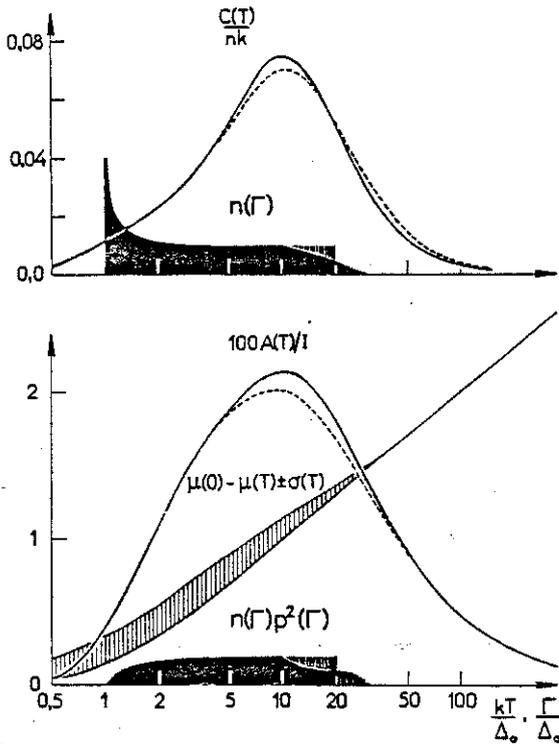


FIG. 3. — Illustration du modèle de Phillips. Partie supérieure : une densité d'états $n(\Gamma)$ (échelle arbitraire) avec la courbe de chaleur spécifique $C(T)$ correspondante (trait plein). Partie inférieure : densité d'états pondérée (échelle arbitraire) avec courbe d'intensité de la relaxation diélectrique $A(T)$ (trait plein) et courbes indiquant la variation du logarithme de la fréquence de la relaxation, et le manque de définition de celle-ci (explication dans le texte). Sur les deux parties de la figure, la température et le paramètre Γ sont normalisés par rapport à une même constante Δ_0 . L'influence d'un champ polarisant $E_0 = 10 \Delta_0/p_0 = 0,5 \Delta_1/p_0$ est représentée par des hachures pour $n(\Gamma)$ et $n(\Gamma)p^2(\Gamma)$ et par les courbes en pointillés pour $C(T)$ et $A(T)$.

fique qui correspond à cette densité d'états a l'aspect d'une anomalie de Schottky élargie avec une plage de températures où $C \propto T$. Sur la partie inférieure de la figure est représentée la densité d'états pondérée $n(\Gamma)p^2(\Gamma)$ associée à $A(T)$. En mettant $c^2 = \frac{1}{3}$ (pas d'orientation préférée) et en intégrant l'expression (3) on trouve la courbe $A(T)/I$, où $I = np_0^2/\epsilon\Delta_0$.

La représentation graphique $TA(T)$ nous paraît souhaitable pour essayer de déduire Δ_0 et Δ_1 à partir des données expérimentales $A(T)$, ou pour voir si une autre distribution $n(\Gamma)$ conviendrait mieux. Les expressions $TA(T)$ correspondant à plusieurs valeurs du rapport Δ_1/Δ_0 sont portées en coordonnées normalisées sur la figure 4 (supérieure), ainsi que d'autres courbes

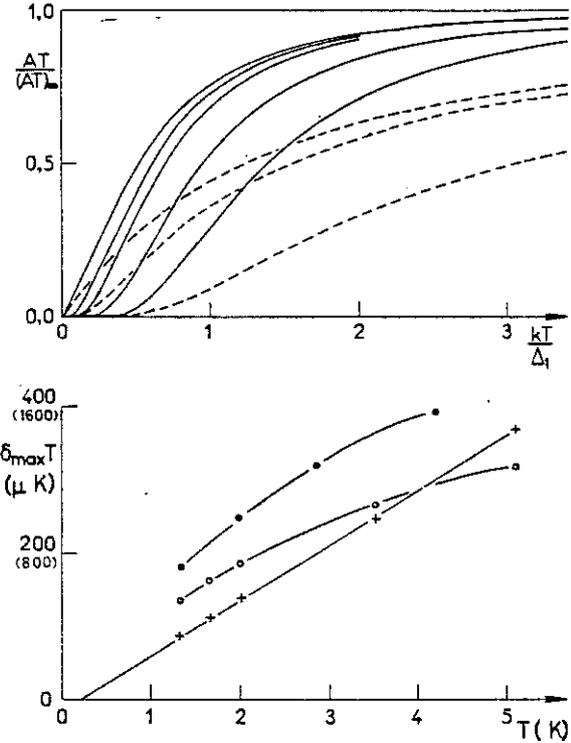


FIG. 4. — Etude des intensités des relaxations. Partie supérieure en courbes continues : prévisions du modèle de Phillips pour cinq valeurs du rapport Δ_1/Δ_0 ($= \infty, 10, 5, 2, 1$ de la plus haute à la plus basse). En courbes discontinues : une variante du modèle avec $\Delta_1/\Delta_0 = \infty, 5, 1$. Partie inférieure : nos résultats relatifs au pic C du HDZN 3 (+, échelle normale, de 0 à 400 μK), et au pic V du HDZN 3 (O, échelle normale) et du BD 2 (●, échelle réduite, de 0 à 1 600 μK).

relatives à une variante du modèle de Phillips dans laquelle $n(\Gamma)$ a une queue asymptotique au lieu d'une fin abrupte : plus précisément

$$n(\Delta) = \frac{2}{\pi} \frac{n}{\Delta_1} \frac{1}{1 + (\Delta/\Delta_1)^2} \quad (8)$$

remplace l'expression (5) et par conséquent :

$$n(\Gamma) \sim [1 + (\Gamma^2 - \Delta_0^2)/\Delta_1^2]^{-1} (\Gamma^2 - \Delta_0^2)^{-1/2} \Gamma. \quad (9)$$

D'après les courbes nous pouvons obtenir des valeurs approximatives de Δ_0 et Δ_1 en regardant respectivement l'intersection avec l'axe des abscisses de la tangente à la courbe à son point d'inflexion ou sa partie droite, et l'épaule de la courbe où sa courbure convexe est maximum.

Pour expliquer le processus de thermalisation des dipôles, Phillips emprunte la théorie de Sussmann [14]. Les transitions entre les états $\pm \Gamma$ s'accompagnent de

l'absorption ou l'émission d'un phonon 2Γ . L'interaction a lieu parce qu'un champ de déformation s_{ij} modifie la dissymétrie Δ par l'addition d'un terme $s_{ij} b_{ij}$. Ainsi à l'aide de la théorie des perturbations dépendant du temps, et en négligeant, pour simplifier, la nature tensorielle de la déformation, il trouve pour le temps de relaxation :

$$\tau = \frac{\pi^2}{16} \frac{\hbar^4 v_s^5 \rho}{b^2 \Delta_0^2 \Gamma} \operatorname{th} \left(\frac{\Gamma}{kT} \right) \quad (10)$$

où v_s et ρ sont la vitesse du son et la densité. D'après l'expression (3) les dipôles pour lesquels $\Gamma > kT$ contribuent peu à la relaxation. Pour les autres $\operatorname{th}(\Gamma/kT) \approx \Gamma/kT$ avec comme conséquence des valeurs de τ peu sensibles à la valeur de Γ et qui varient en T^{-1} . Le pic de relaxation est alors bien défini et f_{\max} varie à peu près comme T . A partir des expressions (3), (5), (6), (7) et (10) nous avons calculé la valeur moyenne, μ , et l'écart-type, σ , de $\log \tau$ pour le cas $\Delta_1/\Delta_0 = 20$. Les résultats sont représentés sur la figure 3 sous forme de courbes $\mu(0) - \mu(T) \pm \sigma(T)$, qui délimitent une zone hachurée. Malgré une certaine dispersion de valeurs de τ lorsque $kT \lesssim \Delta_1$, l'élargissement de la bosse de relaxation $\delta(\log f)$ est toujours inférieur à 4 % et à peine appréciable. Il en est de même pour toute autre valeur de Δ_1/Δ_0 .

L'expression (10) est sensible à la valeur de Δ_0 , ce qui implique que celle-ci est assez bien définie, ainsi que les paramètres l , m^* et V dont elle dépend. Par contre, les seuls renseignements sur la valeur de Δ_1 et de la forme de $n(\Delta)$ résultent de l'hypothèse [6], [14] selon laquelle Δ , le paramètre de dissymétrie des puits, est associé à la déformation permanente du matériau, par le coefficient b . La déformation permanente est due à la contraction différentielle du matériau semi-cristallin, et $n(\Delta)$ donne une image des déformations existant localement. En tout cas les valeurs de Δ sont susceptibles d'être modifiées par la présence d'un champ électrique intense, ce qui entraîne une modification de $n(\Delta)$. Pour étudier l'effet il est préférable d'ajouter un champ continu, E_0 , au champ alternatif qui reste relativement faible. On peut ainsi accéder à la valeur de p_0 si $n(\Delta)$ est déjà connu par des mesures sans E_0 . C'est le cas du pic V pour lequel $p_0 \approx 1,75$ Debyes. Sur la figure 3 est indiqué à titre d'exemple l'effet d'un champ $E_0 = 0,5 \Delta_1/p_0$, sur $n(\Gamma)$, $C(T)$, $n(\Gamma) p^2(\Gamma)$ (pondéré avec le facteur c^2) et $A(T)$.

L'accélération de la variation de $f_{\max}(T)$, observée pour le pic V quand $T > 3$ K, est attribuée à une probabilité supplémentaire de transition due aux processus de second ordre du type diffusion inélastique d'un phonon. Les différentes possibilités ont été discutées [14, 15], et il a été noté [9] que si un état excité du système est impliqué (autre que $+\Gamma$), une information sur V , m^* et l est obtenue.

Au vu de l'ensemble des résultats il apparaît que les deux relaxations dans les polyéthylènes sont dues aux déplacements de protons sur une distance comparable

à la maille atomique. Pour le pic C, Carson propose la rotation d'une liaison longue de 0,11 nm. En revanche la nature du groupement d'atomes est mal définie. On ignore s'il s'agit d'un hydroxyle, carboxyle ou peroxy greffé sur la macromolécule, ou d'une molécule d'eau retenue près d'un tel groupement par liaison hydrogène. Toutefois la valeur de p_0 obtenue pour le pic V semble indiquer un groupement contenant un atome d'oxygène à l'exclusion d'une simple insaturation pour laquelle $p_0 \sim 0,3$ à 0,5 Debye.

Enfin rappelons que le modèle de Phillips s'adapte aux matériaux amorphes en supposant que ξ , au lieu d'être bien défini, est plus ou moins distribué de la même façon que Δ .

7. Quelques remarques. — Nous nous proposons de comparer les courbes théoriques $TA(T)$ à nos valeurs du produit $\delta_{\max} T$ de la figure 4 inférieure. L'évaluation de l'intensité est en effet rendu un peu arbitraire par le fond dissymétrique superposé aux bosses de relaxation, mais la forme des courbes $\delta(f)$ étant peu dépendante de la température, $A(T)$ doit varier un peu comme $\delta_{\max}(T)$. Les deux séries de points correspondant aux pics V présentent une courbure convexe et on peut déduire que $\Delta_1/k \approx 3$ K pour chacun avec une légère préférence pour la variante (8) plutôt que l'expression (5). Il est à supposer que les points d'inflexion se situent en dessous de la température minimum atteinte, ce qui nous interdit d'estimer Δ_0 . En revanche les points correspondant au pic C dans le HDZN 3 sont bien alignés et s'extrapolent à $T = 0,2$ K pour $\delta_{\max} T = 0$. Compte tenu de l'incertitude de notre résultat nous tirons la seule conclusion $\Delta_0/k < 0,3$ K. L'absence de courbure interdit de déduire la valeur de Δ_1 en dehors de l'inégalité

$$\Delta_1/k > 10 \text{ K.}$$

La figure 5 représente les fréquences f_{\max} de nos différents pics. Elle confirme les observations précédentes. Remarquons d'abord l'absence de différence significative entre les trois BD, à laquelle nous avons déjà fait allusion. Pour les pics V les points définissent une courbure positive, tandis que $f_{\max}(T)$ du pic C est linéaire jusqu'à 5,1 K ce qui est en accord avec l'observation de Carson et indique l'absence ou le peu d'importance de processus de second ordre dans la relaxation C. Pour l'interprétation dans le cadre du modèle de Phillips, cette même constatation est encore plus probante dans le cas du pic observé par Carson après le traitement au deutérium. On peut prévoir que le remplacement d'un proton par un deutérium accroît nettement la probabilité d'excitation thermique à un niveau supérieur à $+\Gamma$. Par exemple, si nous acceptons le postulat de Carson de la rotation (angle θ) d'une liaison de 0,11 nm et de deux barrières $V/k = 135$ K ($\theta = \pi/2, 3\pi/2$), nous trouvons [16] un état à $\delta/k \approx 71$ K pour le proton et à $\delta/k \approx 58$ K pour le deutéron. Ce dernier a une probabilité d'excitation appréciable à 4,2 K à partir de l'état $\pm\Gamma$, et une forte probabilité de se désexciter

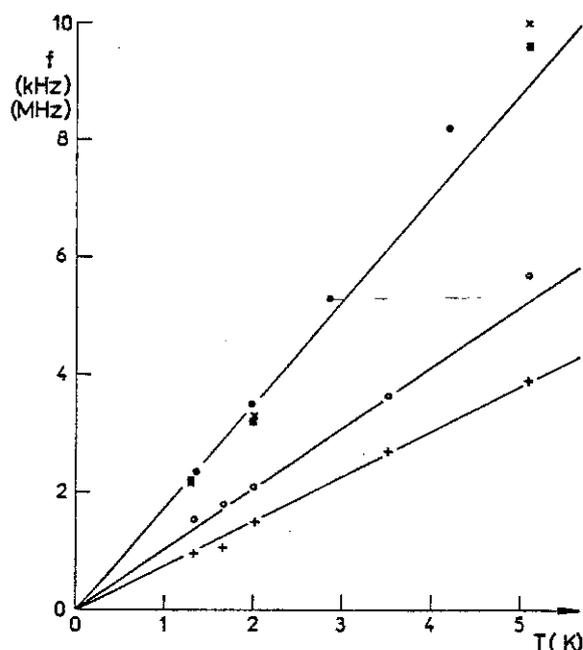


FIG. 5. — Etudes des fréquences des relaxations : pic C du HDZN 3 (+, f en MHz), pic V du HDZN 3 (O, f en kHz), du BD 1 (■), du BD 2 (●) et du BD 3 (x, f toujours en kHz). HDZN 3, BD 1 et BD 3 étudiés par méthode calorimétrique, BD 2 par pont.

vers l'autre état $\mp \Gamma$. Carson a vu la difficulté et pour éviter d'admettre un état excité encore plus bas il a adopté finalement les valeurs $\Delta_0/k \sim 0,6$ K, $\Delta_1/k \sim 4$ K. Nous constatons qu'une telle paire de valeurs ne convient pas pour le HDZN 3 d'après l'allure de $\delta_{\max}(T)$, et nous suggérons qu'il est peu probable que les valeurs soient tellement différentes du HDP au HDZN. C'est un des détails qui reste à éclaircir dans l'application du modèle théorique.

Dans le cas du pic V, p_0 est connu [6]; et on déduit qu'une relaxation Debye avec $\delta_{\max} = 100 \mu$ à 4,2 K implique la participation de 0,5 ppm de dipôles (0,5 par million d'atomes de carbone). Les mesures diélectriques permettent en principe de détecter 10^{-3} ppm. Cependant le rapport entre le nombre de dipôles actifs dans la relaxation et le nombre de groupements chimiques du même type est inconnu. Par exemple il est possible que seulement 1 % des groupements participent, mais la concentration globale est toujours trop faible pour être détectée aux infra-rouges. Des études [9] avec des alcools et des acides démontrent qu'il ne suffit pas d'avoir des —OH dans une matrice de molécules linéaires d'hydrocarbure. Cette observation conduit à l'hypothèse que les dipôles actifs sont ceux qui occupent des sites bien particuliers dans la structure cristalline, par exemple aux repliements de chaîne [9]. Nous suggérons que la valeur typique de 0,5 ppm pour le pic V dans les hautes densités correspond au nombre de tels sites. Remarquons que si les dipôles actifs étaient uniformément répartis dans le matériau (hypothèse peu probable) leurs interactions électriques seraient faibles : $np^2/ek \sim 2,5$ mK. Par contre quand la

concentration, n' , de carbonyle (moment p') est de l'ordre de 3 ‰ le milieu est loin d'être diélectriquement neutre, puisque $n'pp'/ek \sim 25$ K. En plus il convient de rappeler que pour chaque carbonyle créé par oxydation il sera créé une molécule d'eau. Celle-ci peut être retenue dans le polyéthylène par liaison hydrogène.

Deux remarques s'imposent sur la possibilité d'autres manifestations physiques des systèmes à deux niveaux, et en particulier de ceux qui participent au pic V. D'abord si $n = 0,5$ ppm et $\Delta_1/k = 3$ K leur contribution à la chaleur spécifique est de $\sim 7 \times 10^{-7} T$ J/mole. degré² soit assez modeste pour $1 \text{ K} < T < 3 \text{ K}$, mais comparable à la partie qui varie en T^3

$$(\sim 2 \times 10^{-4} T^3 \text{ J/mole. degré}^4 \text{ [17]})$$

extrapolée à $T = 0,2$ K. Ensuite, Phillips [6] donne une valeur du potentiel de déformation qui entre dans l'expression (10) : $b/k \approx 50$ K. Ceci permet de prévoir l'ordre de grandeur de l'intensité de la relaxation mécanique. L'expression analogue à (3) est :

$$A_{\text{mec}} = \frac{\pi}{2 ckT} \sum b^2 \text{ch}^{-2} \left(\frac{\Gamma}{kT} \right),$$

où $c = \rho v_s^2 \sim 4 \times 10^9$ J/m³ et A_{mec} , comme A , est l'intensité relative, sans dimension. A $T = 2$ K, $A_{\text{mec}} \sim 3 \times 10^{-8} \text{ ce}_1^2$ qui est trop faible pour être détectée. Remarquons que la relaxation de systèmes à deux niveaux semble déterminer l'atténuation sonore dans la silice vitreuse dans certaines conditions, mais alors $b/k \sim 10^4$ K [18] et le facteur b^2 est de 10^4 fois plus grand.

8. Conclusions. — Résumons ce qui est nouveau dans nos résultats expérimentaux :

— Nous constatons que pour une étude quantitative et systématique de la relaxation V dans le polyéthylène un pont commercial est utilisable, et cinq fois plus rapide que la méthode calorimétrique utilisée antérieurement.

— Le pic de relaxation C n'est pas nécessairement plus large que le pic V, et il peut correspondre à un temps de relaxation aussi bien défini. Contrairement au pic V son intensité ne décroît pas en fonction de la température entre 1,35 K et 5,1 K.

— Apparemment un polyéthylène haute densité Ziegler Natta se comporte de la même manière qu'un HDP (pour les deux pics), ce qui indique que d'éventuels résidus de catalyseur jouent un rôle secondaire. Par contre divers polyéthylènes basse densité semblent se comporter différemment et l'origine des différences reste à éclaircir.

— Pour une faible dose d'oxydation le pic V est plus intense que le pic C, mais pour une dose plus forte l'inverse est vrai. Dans les hautes densités il semble se produire un effet de saturation du pic V à une intensité de l'ordre de $\delta_{\max} \approx 10^{-4}$.

— Au vu de la teneur en carbonyles de nos échantillons, les dipôles qui participent aux différentes relations dans les polyéthylènes oxydés ne constituent qu'une faible fraction des dipôles présents (10^{-4} par exemple). Les polyéthylènes bien oxydés sont loin d'être des matrices diélectriquement neutres.

Si le modèle de Phillips a permis de donner une description physique des deux phénomènes à part certains détails, des questions restent à résoudre sur la nature des dipôles et leur emplacement, et sur la symétrie cristalline, ou à courte distance, nécessaire pour que le temps de relaxation soit bien défini.

Bibliographie

- [1] CHANT, M. J., *Cryogenics* 7 (1967) 351.
- [2] ALLAN, R. N. et KUFFEL, E., *Proc. IEEE* 115 (1968) 432.
- [3] FALLOU, B. et BOBO, J. C., *Beama Electrical Insulation Conference* (1971) compte rendu p. 197.
- [4] ISNARD, R., thèse (1974), Université Scientifique et Médicale de Grenoble.
- [5] VINCETT, P. S., *J. Phys. D* 2 (1969) 699.
- [6] PHILLIPS, W. A., *Proc. R. Soc. A* 319 (1970) 565.
- [7] PHILLIPS, W. A., KING, C. N., THOMAS, R. A. et NORTON, R. H., *Microwave Laboratory Report* (non publié), n° 2176 des W. W. Hansen Laboratories of Physics, Stanford University, 1973.
- [8] MÜLLER, F. H., HEYBEY, O. et KNISPTEL, G., *Kolloid Z. u. Z. Polym.* 251 (1973) 932.
- [9] CARSON, R. A. J., *Proc. R. Soc. A* 332 (1973) 255.
- [10] THOMAS, R. A. et KING, C. N., *Appl. Phys. Lett.* 26 (1975) 406.
- [11] HEACOCK, J., MALLORY, F. B. et GAY, F. P., *J. Polym. Sci.* 6 (1968) 2921.
- [12] RUGG, F. M., SMITH, J. J. et BACON, R. C., *J. Polym. Sci.* 13 (1954) 535.
- [13] NELSON, R. L., *Proc. IEEE* 121 (1974) 764.
- [14] SUSSMANN, J. A., *J. Phys. & Chem. Solids* 28 (1967) 1643.
- [15] SUSSMANN, J. A., *Phys. Matière Condensée* 2 (1964) 146.
- [16] PAULING, L., *Phys. Rev.* 36 (1930) 430.
- [17] TUCKER, J. E. et REESE, W., *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 1388.
- [18] JACKLE, J., *Z. Phys.* 257 (1972) 212.

- I I -

LE MODELE THEORIQUE

Cette partie sera consacrée à l'exposé du cadre théorique dans lequel s'interprètent les travaux présentés en introduction, ainsi que les résultats obtenus sur les différents molécules étudiées dans la quatrième partie.

Aux basses températures on ne peut plus négliger les possibilités de réorientation des dipôles par effet tunnel et les théories classiques d'activation ne sont plus valables. Le modèle des états tunnels a été largement développé pour rendre compte des propriétés diélectriques aussi bien que thermiques ou acoustiques, dans des matériaux cristallins ou amorphes. L'exemple classique de matériau cristallin est celui des halogénures alcalins possédant des impuretés en substitution dans le réseau, qui peuvent être soit des impuretés dipolaires, soit des ions atomiques en position excentrée.

Les modèles du potentiel dans lequel se déplace l'impureté ont suivant la symétrie de l'environnement et la position d'équilibre de l'impureté 6, 8, 12 minimums équivalents et conduisent à des traitements relativement compliqués. Toutefois dans un nombre important de cas, les propriétés peuvent s'interpréter avec un modèle de double puits de potentiel. Il explique correctement les propriétés des verres aux très basses températures et a été abondamment développé à cet effet (1) (2) (3), bien que l'identification physique des systèmes à deux niveaux soit en grande partie inconnue.

Le cas des molécules de phénols substitués, dispersées dans une matrice de polymère diélectriquement inactive, constitue à notre connaissance un exemple unique pour tester le modèle des systèmes à deux niveaux. C'est en effet un des rares cas où le dipôle est identifié avec certitude et où le potentiel est relativement bien connu d'après les nombreuses études spectroscopiques dans l'infrarouge lointain et dans le domaine des micro-ondes.

Nous examinerons d'abord la polarisabilité des systèmes à deux niveaux sur la base des équations de Bloch, en faisant l'analogie entre les systèmes de spin $1/2$ et les systèmes à deux niveaux.

La polarisabilité a déjà été déterminée par Phillips (1.12) dans un calcul phénoménologique puis par Stephens (1.15) par un calcul thermodynamique ne donnant que la polarisabilité statique. Nous reviendrons par la suite sur les temps de relaxation introduits phénoménologiquement dans les équations de Bloch.

II.1 POLARISABILITE DES SYSTEMES A DEUX NIVEAUX

II.1.1. Le double puits de potentiel

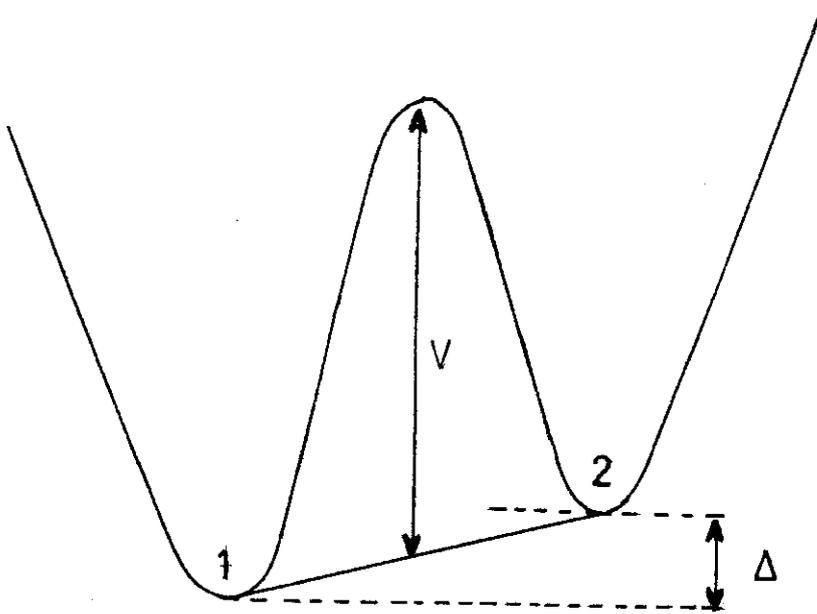
Le modèle concerne donc un groupement dipolaire, capable de se réorienter dans un double puits de potentiel. Nous allons commencer par définir les paramètres du double puits et rappeler sommairement les principaux résultats.

Dans le cas de deux puits de potentiel identiques séparés par une barrière de hauteur infinie, les différents états quantiques qui décrivent le mouvement de vibration dans les puits sont des niveaux doubles. Lorsque la barrière a une hauteur finie, elle possède une certaine transparence et chaque niveau se scinde en un doublet correspondant aux états tunnels. Traditionnellement, l'écart entre les niveaux correspondant au fondamental est noté Δ_0 . A basse température seuls ces deux niveaux ont une probabilité d'occupation non nulle, et l'espace des vecteurs états de la particule se réduit à un espace à deux dimensions. Pour préciser les ordres de grandeur de ces différentes énergies, donnons les valeurs connues pour la molécule de phénol que nous étudierons dans la quatrième partie : le groupement hydroxyle se déplace dans un double puits dont la hauteur de barrière est de 1200 cm^{-1} (1730 K) et l'écart entre le fondamental et le premier excité est de 309 cm^{-1} (445 K), la valeur de Δ_0 extrêmement faible n'est que de 56 MHz (2,7 mK).

Les différents niveaux du double puits symétrique sont complètement délocalisés, la probabilité de trouver la particule dans un puits ou dans un autre est la même. Le moment dipolaire résultant est donc nul et l'on ne peut pas observer un comportement de relaxation dans ce cas. Par contre, lorsque le puits est asymétrique, les niveaux sont partiellement localisés et le système possède un dipôle permanent. Les causes de l'asymétrie sont multiples, et en particulier dues à l'interaction avec les molécules voisines. Cette asymétrie, différence d'énergie entre les minimums des puits sera notée Δ .

Dans la base des états localisés $|1\rangle, |2\rangle$ l'hamiltonien est représenté par :

$$H_0 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -\Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & \Delta \end{bmatrix} \quad (1)$$



On peut en déduire les niveaux d'énergie $\pm \frac{\Gamma}{2}$

$$\Gamma = (\Delta^2 + \Delta_o^2)^{1/2}$$

et les vecteurs propres :

$$|a\rangle = \cos \frac{\delta}{2} |1\rangle + \sin \frac{\delta}{2} |2\rangle \text{ associé à } -\frac{\Gamma}{2} \quad (2)$$

$$|b\rangle = -\sin \frac{\delta}{2} |1\rangle + \cos \frac{\delta}{2} |2\rangle \text{ associé à } \frac{\Gamma}{2}$$

avec $\text{tg } \delta = \frac{\Delta_o}{\Delta}$

II.1.2. Interaction entre le champ électrique et les systèmes à deux niveaux

En présence d'un champ électrique \vec{E} , l'hamiltonien d'interaction entre le champ électrique et les systèmes à deux niveaux se représente dans la base des états localisés $|1\rangle$, $|2\rangle$ par :

$$H_{ch} = \begin{bmatrix} -\vec{\mu} \cdot \vec{E} & 0 \\ 0 & +\vec{\mu} \cdot \vec{E} \end{bmatrix} \quad (3)$$

où $\vec{\mu}$ est le moment dipolaire de la particule lorsqu'elle est complètement localisée dans un puits.

Soit dans la base des états propres du système non perturbé $|a\rangle$, $|b\rangle$:

$$H_{ch} = \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}}{\Gamma} \begin{bmatrix} -\Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & \Delta \end{bmatrix} \quad (4)$$

L'hamiltonien total $H = H_0 + H_{ch}$ s'écrit en faisant intervenir le formalisme des matrices de Pauli :

$$\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$$

avec $\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$, $\sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{bmatrix}$, $\sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$

$$H = -\left(\frac{\Gamma}{2} + \frac{\Delta}{\Gamma} \vec{\mu} \cdot \vec{E}\right) \sigma_z + \frac{\Delta_0}{\Gamma} \vec{\mu} \cdot \vec{E} \sigma_x \quad (5)$$

Sous cette forme l'hamiltonien s'identifie à l'hamiltonien d'un spin 1/2 de rapport gyromagnétique γ , en interaction avec un champ magnétique \vec{B} .

$$H = -\gamma \vec{B} \cdot \vec{S} \quad \left(\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}\right)$$

Les composantes de l'induction étant :

$$\gamma \vec{B} = \left(-2 \frac{\Delta_0}{\hbar \Gamma} \vec{\mu} \cdot \vec{E}, 0, \frac{\Gamma}{\hbar} + \frac{2\Delta}{\hbar \Gamma} \vec{\mu} \cdot \vec{E} \right) \quad (6)$$

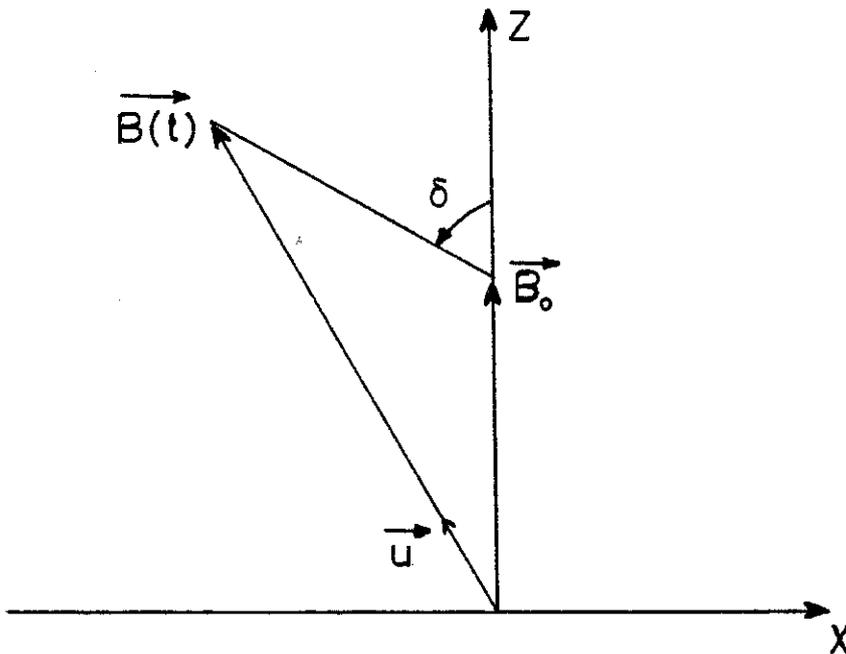
II.1.3. Réponse d'un ensemble de systèmes à deux niveaux à une excitation électrique sinusoïdale

Formellement, d'après l'analogie précédente, la réponse est la même que pour un ensemble de N spins 1/2 placés dans un champ magnétique composé d'un champ statique

$$\gamma \vec{B}_0 = (0, 0, \frac{\Gamma}{\hbar}) \quad (7)$$

et d'une composante sinusoïdale (à la fréquence du champ électrique E)

$$\gamma \delta \vec{B}(\vec{t}) = \left(-\frac{2\Delta_0}{\hbar \Gamma} \vec{\mu} \cdot \vec{E}, 0, \frac{2\Delta}{\hbar \Gamma} \vec{\mu} \cdot \vec{E} \right) \quad (8)$$



Le champ magnétique variable est situé dans le plan ZOX et fait un angle δ avec \vec{OZ}

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\Delta_0}{\Delta}$$

\vec{u} : vecteur unitaire de la direction de $\vec{B}(t)$.

La dynamique du système est régit par les équations de Bloch :

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{M}(t) = \vec{M}(t) \wedge \gamma (\vec{B}_0 + \delta \vec{B}(t)) + \left. \frac{\partial}{\partial t} \vec{M}(t) \right|_{\text{rel.}} \quad (9)$$

$\vec{M}(t)$ représente l'aimantation moyenne de l'ensemble des spins 1/2 à l'instant t . Nous noterons :

\vec{M}_0 : l'aimantation à l'équilibre thermique en présence du champ statique \vec{B}_0 .

$\vec{M}^e(t)$: l'aimantation à l'équilibre thermique pour la valeur instantanée de $B(t)$.

$$\vec{M}^e(t) = \vec{u} \frac{\gamma N}{2} \operatorname{th} \frac{\gamma B(t)}{2kT} \quad (10)$$

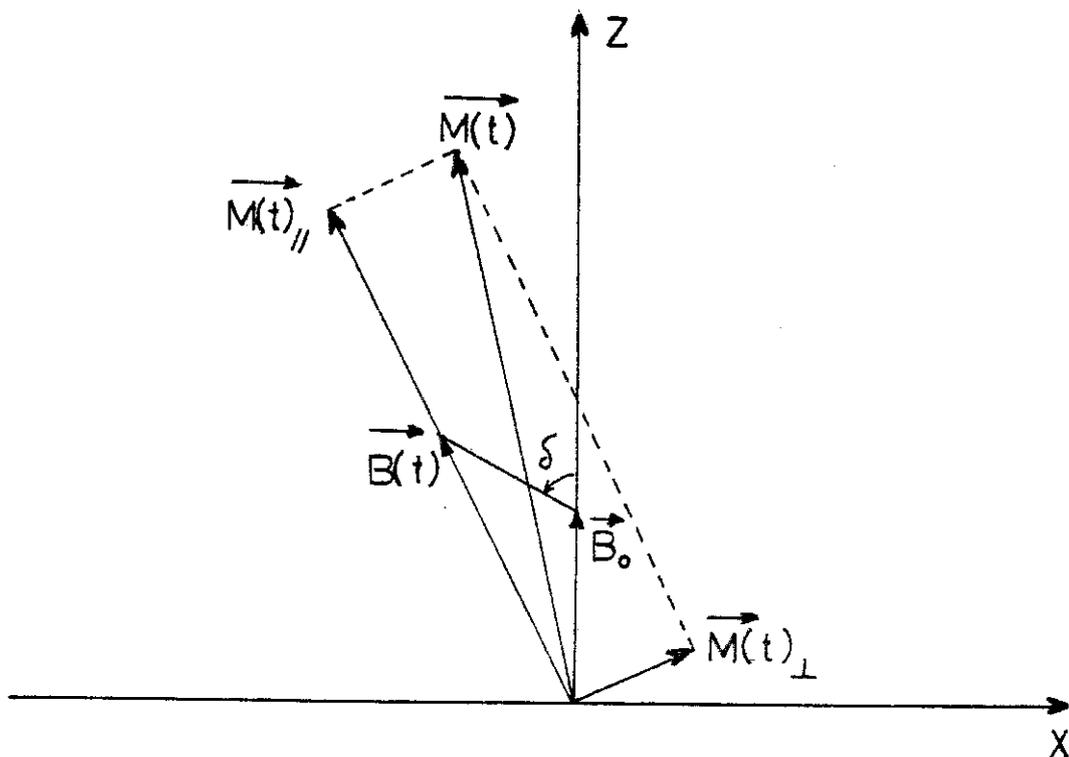
Dans le cas où le champ électrique est suffisamment faible $\delta B(t) \ll B_0$, les composantes de $M^e(t)$ sont données en se limitant au premier ordre en $\delta B(t)$ par :

$$\vec{M}^e(t) \begin{cases} \vec{OX} : \frac{M_0}{B_0} \delta B_x(t) \\ \vec{OY} : 0 \\ \vec{OZ} : M_0 + \frac{dM_0}{dB_0} \delta B_z(t) = M_0 + \frac{NM^2 \gamma^2}{4kT \operatorname{ch}^2 \frac{\gamma \mu B_0}{2kT}} \delta B_z(t) \end{cases} \quad (11)$$

Le terme de relaxation intervenant dans les équations de Bloch se décrit phénoménologiquement en introduisant un temps de relaxation longitudinal τ_1 et un temps de relaxation transversal τ_2 .

$$\frac{\partial \vec{M}(t)}{\partial t} \Big|_{\text{rel}} = -\frac{1}{\tau_1} (\vec{M}_{//}(t) - M^e(t)) - \frac{1}{\tau_2} \vec{M}_{\perp}(t) \quad (12)$$

$M_{//}(t)$ et $M_{\perp}(t)$ représentent respectivement les composantes de l'aimantation suivant les directions parallèle et orthogonale à $\vec{B}(t)$.



Toujours en se limitant au premier ordre en $\delta B(t)$, les composantes de $\vec{M}_{//}$ et \vec{M}_{\perp} s'expriment par :

$$\vec{M}_{//}(t) \begin{cases} \frac{M_0}{B_0} \delta B_x(t) \\ 0 \\ M_0 + \delta M_z(t) \end{cases} \quad \vec{M}_{\perp}(t) \begin{cases} -\frac{M_0}{B_0} \delta B_x(t) + \delta M_x(t) \\ 0 \\ 0 \end{cases} \quad (13)$$

Où $\delta M(t)$ représente l'écart entre "l'aimantation instantanée" et "l'aimantation à l'équilibre" pour le champ statique B_0 :

$$\delta M(t) = M(t) - M_0$$

On en déduit les trois composantes du terme de relaxation :

$$\begin{cases} \left. \frac{\delta}{\delta t} M_x(t) \right|_{rel} = -\frac{1}{\tau_2} \left[-\frac{M_0}{B_0} \delta B_x(t) + \delta M_x(t) \right] \\ \left. \frac{\delta}{\delta t} M_y(t) \right|_{rel} = -\frac{1}{\tau_2} M_y(t) \\ \left. \frac{\delta}{\delta t} M_z(t) \right|_{rel} = -\frac{1}{\tau_1} \left[\delta M_z(t) - \frac{dM_0}{dB_0} \delta B_z(t) \right] \end{cases} \quad (14)$$

Après linéarisation des équations de Bloch

$$\frac{d}{dt} \vec{M}(t) = \delta M(t) \Lambda \gamma B_0 + M_0 \Lambda \gamma B(t) + \left. \frac{\delta}{\delta t} \vec{M}(t) \right|_{rel} \quad (15)$$

et introduction des composantes

$$M_{\pm}(t) = M_x(t) \pm i M_y(t)$$

On obtient les équations suivantes :

$$\begin{cases} \tau_1 \frac{d}{dt} \delta M_z(t) + \delta M_z(t) = \frac{dM_0}{dB_0} \delta B_z(t) \\ \tau_2 \frac{d}{dt} M_{\pm}(t) + (1 \pm i \gamma B_0 \tau_2) M_{\pm}(t) = \frac{M_0}{B_0} (1 \pm i \tau_2 \gamma B_0) \delta B_x(t) \end{cases} \quad (16)$$

Une variation sinusoïdale de l'induction $\delta B_z(t) = \delta B_z e^{i\omega t}$, $B_{\pm}(t) = \delta B_{\pm} e^{i\omega t}$ créé une variation sinusoïdale d'aimantation $\delta M(t) = \delta M e^{i\omega t}$ avec :

$$\delta M \rightarrow \begin{cases} \delta M_z = \frac{dM_0}{dB_0} \frac{1}{1 + i\omega\tau_1} \delta B_z \\ \delta M_{\pm} = \frac{M_0}{B_0} \frac{1 \pm i\tau_2\gamma B_0}{i + i\tau_2(\omega \pm \gamma B_0)} \delta B_x \end{cases} \quad (17)$$

Ces relations permettent de définir les susceptibilités magnétiques :

$$\delta M_z = \chi_z(\omega) \delta B_z \text{ et } \delta M_{\pm} = \chi_{\pm}(\omega) \delta B_{\pm}$$

et de déduire la polarisabilité électrique (α) en identifiant l'énergie magnétique et l'énergie électrostatique :

$$\chi_x \delta B_x^2 + \chi_z \delta B_z^2 = \alpha E^2$$

soit encore :

$$\alpha(\theta, \omega) E^2 = \frac{(\vec{\mu} \cdot \vec{E})^2}{\gamma^2} \left[\frac{4\Delta_0^2}{\hbar^2 \Gamma^2} \chi_x(\omega) + \frac{4\Delta^2}{\hbar^2 \Gamma^2} \chi_z(\omega) \right]$$

$$\alpha(\theta, \omega) = \frac{\mu^2 \cos^2 \theta}{\gamma^2} \left[\frac{2\Delta_0^2}{\hbar^2 \Gamma^2} (\chi_+(\omega) + \chi_-(\omega)) + \frac{4\Delta^2}{\hbar^2 \Gamma^2} \chi_z(\omega) \right]$$

En remplaçant les susceptibilités magnétiques par leurs valeurs (17) et en tenant compte de (10)

$$\alpha(\theta, \omega) = N \mu^2 \cos^2 \theta \left[\frac{\Delta^2}{kT\Gamma^2} \text{ch}^{-2} \frac{\Gamma}{2kT} \left(\frac{1}{1 + i\omega\tau_1} \right) + \frac{\Delta_0^2}{\Gamma^3} \text{th} \frac{\Gamma}{2kT} \left(\frac{1 + i\omega_0\tau_2}{1 + i\tau_2(\omega + \omega_0)} + \frac{1 - i\omega_0\tau_2}{1 + i\tau_2(\omega - \omega_0)} \right) \right] \quad (18)$$

avec $\omega_0 = \Gamma/\mu$.

A fréquence nulle on retrouve les résultats de Stephens et Phillips.

La polarisabilité ainsi déterminée est constituée de deux contributions. Le premier terme du deuxième membre de (18) traduit le caractère de relaxation du système, c'est en effet la réponse d'un ensemble de dipôles permanents soumis à un champ électrique variable à la fréquence ω . On peut noter que le dipôle permanent existe uniquement dans le cas où le double puits est asymétrique ($\Delta \neq 0$), dans le cas contraire il n'y a pas de localisation et donc pas de moment dipolaire. Le deuxième terme est lié au caractère résonnant de la réponse, c'est la réponse d'un ensemble de dipôles induits. Le champ électrique en interaction avec les systèmes à deux niveaux crée une asymétrie et donc induit un dipôle, et l'on observe une résonance lorsque la fréquence excitatrice est égale à la fréquence propre du système.

Si l'on analyse la réponse en terme de réponse du système à un échelon de champ électrique, le premier terme correspond à une approche exponentielle de la polarisation d'équilibre avec une constante de temps τ_1 , et le deuxième terme à une approche sinusoïdale à la fréquence ω_0 et amortie exponentiellement avec la constante de temps τ_2 (4).

La polarisabilité est déterminée pour un ensemble de systèmes à deux niveaux bien définis, possédant une valeur unique de Δ_0 et Δ , ainsi que pour une orientation donnée du champ électrique local. Pour avoir la véritable valeur de la polarisabilité il faut en outre tenir compte des différentes orientations possibles du champ électrique ($\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$) et de la distribution de Δ_0 et Δ . Si $N(\Delta, \Delta_0)$ est le nombre de système à deux niveaux par unité de volume ayant une asymétrie comprise entre Δ et $\Delta + d\Delta$ et un paramètre Δ_0 compris entre Δ_0 et $\Delta_0 + d\Delta_0$, le nombre total des systèmes par unité de volume est

$$N = \iint N(\Delta, \Delta_0) d\Delta d\Delta_0$$

La constante diélectrique est donnée par une expression simple dérivée de la formule de Clausius-Mossotti, ce qui est justifié dans un milieu de dipôles dilués :

$$\epsilon(\omega) - \epsilon_m = \frac{1}{\epsilon_0} \iint N(\Delta, \Delta_0) \alpha(\omega) d\Delta d\Delta_0$$

dans laquelle le facteur de champ local de Lorentz $\frac{1}{3}(\epsilon_m + 2)$ est inclus dans la polarisabilité. ϵ_m représente la constante diélectrique de la matrice sans impuretés dipolaires, elle est supposée indépendante de la fréquence dans le domaine de fréquence considéré.

A ce niveau, le problème à résoudre est : quel est le meilleur choix de densité d'état ? Les mesures diélectriques comme thermiques (chaleur spécifique) sont peu sensibles à la forme exacte de cette densité, et une répartition approximative permet en général de décrire correctement les phénomènes.

Cette densité est donc fonction de deux variables Δ et Δ_0 . La répartition d'asymétrie Δ , qui traduit la déformation du double puits par interaction avec les molécules voisines, est supposée constante jusqu'à une valeur maximale Δ_{\max} et nulle au-delà, valeur quelquefois caractérisée par une température de localisation $T_L = \frac{\Delta_{\max}}{k}$. Cette distribution des valeurs de Δ est justifiée par le peu de cristallinité que l'on trouve dans les polymères. Par contre, si l'on admet que la hauteur de barrière est largement conditionnée par les interactions intramoléculaires, les valeurs de Δ_0 ne diffèrent d'une molécule à l'autre que par une légère variation de la hauteur de barrière et cela devrait correspondre à une distribution assez étroite de Δ_0 . Δ_0 est alors une caractéristique intrinsèque de la molécule.

C'est sur ce point que diffère l'interprétation des mesures diélectriques dans les verres, où la distribution choisie est constante en Δ et $\log \Delta_0$ (ce qui correspond à une distribution uniforme de hauteur de barrière), soit :

$$N(\Delta, \Delta_0) d\Delta d\Delta_0 = \frac{n}{\Delta_0} d\Delta d\Delta_0$$

Les courbes de pertes diélectriques dans la silice vitreuse ont été analysées par Gilchrist en prenant une distribution plus générale

$$n \Delta_0^{q-1} d\Delta d\Delta_0$$

Il est intéressant de signaler une autre approche pour expliquer les mesures diélectriques dans les verres où le traitement est légèrement différent, en particulier en ce qui concerne le dipôle attribué au système à deux niveaux. Nous avons considéré que le système est uniquement porteur d'un dipôle rigide (ce qui paraît physiquement réaliste dans notre cas), défini comme étant le dipôle du système lorsque la particule est localisée sur un site, cela conduit à une relation entre le dipôle "permanent" et le dipôle "induit" : $\mu_i = \mu_p \frac{\epsilon_0}{\Delta}$. Certains auteurs considèrent que les deux dipôles "induit" et "permanent" sont indépendants et ajustent ces paramètres en conséquence. C'est le point de vue adopté par M. Von Schickfus et al (1-19) (5) pour interpréter les mesures diélectriques en haute fréquence, le calcul y est mené suivant les mêmes principes que dans le cas de la propagation anormale des ondes ultra-sonores dans les verres (voir par exemple (6)). Les termes de relaxation et de résonance sont considérés indépendamment, et il est possible de déterminer les dipôles en ajustant les courbes expérimentales. Les paramètres obtenus ne donnent pas directement le dipôle mais $n\mu^2$ où n est la densité d'état.

II.2. ANALYSE DES TEMPS DE RELAXATION

La polarisabilité des systèmes à deux niveaux étant précisée, la question à laquelle nous allons essayer de répondre est : quelle est la signification des temps de relaxation introduits de façon phénoménologique par les équations de Bloch ? Les termes de relaxation traduisent les interactions autres que celles avec le champ électrique.

Le temps de relaxation τ_2 qui gouverne la relaxation de la composante orthogonale à "l'induction" ne correspond pas à un processus dissipatif d'énergie mais traduit la perte de la corrélation de phase des spins individuels. Il faut chercher son origine dans les mécanismes de couplage entre les différents spins, qui peuvent être de nature électrique ou élastique. C'est l'analogie d'un temps de relaxation spin-spin en résonance magnétique nucléaire. Une approche en a été donnée par Joffrin et Levellut (1). Nous ne chercherons pas à approfondir cette question, étant entendu qu'il caractérise la partie résonnante de la réponse située dans un domaine de fréquence très au-dessus du domaine accessible dans les expériences réalisées au cours de ce travail.

Le temps de relaxation τ_1 de la composante de "l'aimantation" parallèle à "l'induction" correspond au contraire à un processus dissipatif d'énergie, il s'identifie au temps de relaxation spin-réseau. Sa détermination paraît maintenant bien définie et le calcul en a été donné plusieurs fois par différents auteurs, Sussman (7), Phillips (1.6), Jäckle (8), Joffrin (1). L'étude de τ_1 nécessite l'analyse du couplage entre les systèmes à deux niveaux et les phonons. Dans le premier paragraphe nous aborderons le calcul de τ_1 dans le domaine basse température où dominent les processus à un phonon, puis dans le deuxième nous essaierons de voir l'évolution du temps de relaxation à plus haute température.

II.2.1. Le régime à un phonon

Jusqu'ici nous avons considéré les puits de potentiel comme rigides, nous devons maintenant tenir compte de l'interaction des systèmes à deux niveaux avec les vibrations du réseau. Nous nous plaçons dans l'hypothèse d'un couplage faible avec les phonons, c'est-à-dire que ce terme supplémentaire dans l'hamiltonien sera traité comme une perturbation par rapport à H_0 .

On peut suggérer plusieurs types de couplage :

- la déformation locale change la hauteur de la barrière,
- la déformation locale change la distance entre les puits de potentiel,
- la déformation locale produit une différence d'énergie entre les deux localisations.

Quel que soit le processus mis en jeu, l'interaction se traduit par une modulation des paramètres caractéristiques du double puits. Dans la base des états localisés H_0 est donné par (1) et l'hamiltonien d'interaction avec les phonons H_{ph} s'écrit :

$$H_{ph} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -\delta\Delta & -\delta\Delta_0 \\ -\delta\Delta_0 & \delta\Delta \end{bmatrix} \quad (20)$$

Chaque terme de cette matrice se développe en fonction des puissances des composantes $\epsilon_{\alpha\beta}$ du tenseur de déformation locale, et en se limitant au premier ordre, puisque nous nous intéressons uniquement aux processus à un phonon :

$$\delta\Delta = \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial\Delta}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} \epsilon_{\alpha\beta} \quad \text{et} \quad \delta\Delta_0 = \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial\Delta_0}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} \epsilon_{\alpha\beta} \quad (21)$$

On posera $b_{\alpha,\beta} = \frac{\partial\Delta}{2\partial\epsilon_{\alpha\beta}}$ et $m_{\alpha,\beta} = \frac{\partial\Delta_0}{2\partial\epsilon_{\alpha\beta}}$

Les notations utilisées dans la suite seront :

$\vec{R}(r)$: vecteur déplacement.

$s = k, U$: avec k vecteur d'onde du phonon, U indice de polarisation.

\vec{e}_s : vecteur unitaire suivant la direction de polarisation du phonon.

\vec{k}^0 : vecteur unitaire suivant la direction du vecteur d'onde.

c_s : vitesse de propagation du mode s .

a_s^+ , a_s : opérateurs de création et d'annihilation d'un phonon de type s .

V : volume.

Dans la base propre de H_0 (2), H_{ph} se représente par :

$$H_{ph} = \sum_{\alpha\beta} G_{\alpha\beta Z} \epsilon_{\alpha\beta} \sigma_Z + \sum_{\alpha\beta} G_{\alpha\beta X} \epsilon_{\alpha\beta} \sigma_X \quad (22)$$

avec :

$$G_{\alpha\beta Z} = - \left[\frac{\Delta}{\Gamma} b_{\alpha\beta} + \frac{\Delta_0}{\Gamma} m_{\alpha\beta} \right] \quad G_{\alpha\beta X} = - \frac{\Delta}{\Gamma} m_{\alpha\beta} + \frac{\Delta_0}{\Gamma} b_{\alpha\beta} \quad (23)$$

$\epsilon_{\alpha\beta}$ peut se développer en variables phonons (9) :

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \frac{\partial R_{\alpha}(\tau)}{\partial \beta} = \sum_s i e_{\alpha s} k_{\beta}^0 \left(\frac{\rho^2}{2\rho V c_s^2} \right)^{1/2} (a_s - a_s^{\dagger})$$

Expression dans laquelle on a tenu compte du fait qu'à basse température la longueur d'onde des phonons est grande par rapport aux distances interatomiques.

Pour déterminer le temps de relaxation, examinons la façon dont se fait le retour à l'équilibre des populations des états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ après une perturbation.

Soit $N^{\circ}(a)$ et $N^{\circ}(b)$ les populations à l'équilibre thermique, on a nécessairement

$$\frac{N^{\circ}(b)}{N^{\circ}(a)} = e^{-\Gamma/kT} \quad \text{et } N^{\circ}(a) + N^{\circ}(b) = 1$$

Supposons une petite perturbation des populations :

$$N(a) = N^{\circ}(a) - \delta N \quad ; \quad N(b) = N^{\circ}(b) + \delta N$$

le retour à l'équilibre obéit à la loi :

$$\frac{dN(b)}{dt} = \frac{d}{dt} \delta N = N(a) W_{ab} - N(b) W_{ba}$$

où W_{ab} est la probabilité par unité de temps de transition de l'état a vers l'état b. W_{ab} est égal à la probabilité d'émission stimulée, et W_{ba} à la probabilité d'émission stimulée augmentée de la probabilité d'émission spontanée. Nécessairement à l'équilibre thermique :

$$N^{\circ}(a) W_{ab} - N^{\circ}(b) W_{ba} = 0 \quad \frac{W_{ab}}{W_{ba}} = e^{-\Gamma/kT}$$

L'approche de l'équilibre est régit par :

$$\frac{d}{dt} \delta N = - \delta N (W_{ab} + W_{ba})$$

On en déduit l'expression du temps de relaxation :

$$\tau = \frac{1}{W_{st} (1 + \exp \frac{\Gamma}{kT})} \quad (24)$$

La détermination du temps de relaxation se fait donc à partir du calcul de W_{st} donné par la règle d'or de Fermi

$$W_{st} = W_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_s \left| \langle \dots, n_s-1, \dots | \langle b | \mathcal{H}_{ph}^s | a \rangle | \dots, n_s, \dots \rangle \right|^2 \delta \left(\omega_s - \frac{\Gamma}{\hbar} \right)$$

en remplaçant \mathcal{H}_{ph}^s par son expression :

$$W_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_s \left| \langle \dots, n_s-1, \dots | \sum_{\alpha\beta} G_{\alpha\beta} \frac{i e \hbar^0}{\alpha s \beta} \left[\frac{\hbar \omega_s}{2\rho V c_s^2} \right]^{1/2} (a_s - a_s^\dagger) | \dots, n_s, \dots \rangle \right|^2 \times$$

$$\times \langle b | \sigma_x | a \rangle^2 \delta \left(\omega_s - \frac{\Gamma}{\hbar} \right)$$

$$W_{ab} = \frac{\pi}{\hbar \rho V} \sum_s \left| \sum_{\alpha\beta} G_{\alpha\beta} e_{\alpha s} \hbar^0 \frac{(\omega_s n_s)^{1/2}}{c_s} \right|^2 \delta \left(\omega_s - \frac{\Gamma}{\hbar} \right)$$

Les états phonons constituent un quasi continuum, on remplace la sommation sur k par une intégrale en supposant une densité de mode de type Debye.

$$W_{ab} = \frac{\pi}{\hbar \rho V} \sum_s \int d\omega_s \left(\frac{d\Omega}{4\pi} \frac{V \omega_s^2}{2\pi^2 c_s^3} \right) \left| \sum_{\alpha\beta} G_{\alpha\beta} e_{\alpha s} \hbar^0 \frac{(n_s \omega_s)^{1/2}}{c_s} \right|^2 \delta \left(\omega_s - \frac{\Gamma}{\hbar} \right)$$

$d\Omega$ étant l'élément d'angle solide.

Posons $\hbar\omega_0 = \Gamma$

$$W_{ab} = \frac{n_0 \omega_0^3}{2\pi \hbar \rho} \sum_{\nu} \frac{1}{c_{\nu}^5} \left[\sum_{\alpha\beta\gamma\delta} G_{\alpha\beta\gamma} G_{\gamma\delta\alpha} \left(\frac{e_{\alpha\nu} k_{\beta}^0 e_{\gamma\nu} k_{\delta}^0}{4\pi} \right) d\Omega \right]$$

à partir de (24) on déduit l'expression du temps de relaxation :

$$\tau^{-1} = \frac{\Gamma^3}{\hbar \Gamma / 2kT} \times \frac{1}{2\pi \rho \hbar^4} \sum_{\nu} \frac{1}{c_{\nu}^5} \left[\sum_{\alpha\beta\gamma\delta} G_{\alpha\beta\gamma} G_{\gamma\delta\alpha} \left(\frac{e_{\alpha\nu} k_{\beta}^0 e_{\gamma\nu} k_{\delta}^0}{4\pi} \right) d\Omega \right] \quad (25)$$

Les intégrales figurant dans cette expression constituent des facteurs géométriques $g_{\alpha\beta\gamma\delta}$ que l'on peut calculer, un certain nombre d'entre eux sont d'ailleurs nuls par raison symétrie. Toutefois, compte tenu de notre ignorance du mécanisme exact de couplage, il est inutile de pousser les calculs plus en avant. Cette formule fournit des renseignements intéressants sur la dépendance en fonction de Γ du temps de relaxation. Si nous revenons à l'expression (23) de $G_{\alpha\beta\gamma}$.

$$\tau^{-1} = \frac{\Gamma}{\hbar \Gamma / 2kT} \times \frac{1}{2\pi \rho \hbar^4} \sum_{\nu} \frac{1}{c_{\nu}^5} \left[\sum_{\alpha\beta\gamma\delta} (-\Delta m_{\alpha\beta} + \Delta_0 b_{\alpha\beta}) (-\Delta m_{\gamma\delta} + \Delta_0 b_{\gamma\delta}) g_{\alpha\beta\gamma\delta} \right]$$

L'expression entre crochets donne des termes de la forme :

$$\Delta_0^2 \langle b^2 \rangle - 2\Delta_0 \Delta \langle mb \rangle + \Delta^2 \langle m^2 \rangle$$

Dans cette somme le premier terme est prépondérant. En effet le fait que l'on observe un temps de relaxation assez bien défini, montre que le temps de relaxation dépend très peu de la différence d'énergie entre les niveaux qui doit être largement distribuée : seul le premier terme donne un temps de relaxation $\sim \frac{\Gamma}{\hbar \Gamma / 2kT} \sim T$ indépendant de Γ .

En simplifiant à l'extrême on peut supposer que le couplage ne dépend pas du mode

$$\tau^{-1} = \frac{1}{2\pi \hbar^4 \rho} \left(\frac{1}{c_\ell^5} + \frac{2}{c_t^5} \right) \frac{b^2 \Delta_0^2 \Gamma}{\hbar \Gamma / 2 k T}$$

en général $c_\ell > c_t$, et d'autre part seuls les systèmes tel que (pour $kT > \Delta_0$) contribuent de façon importante à la polarisabilité :

$$\tau^{-1} = \frac{2}{\pi \hbar^4 \rho c^5} b^2 \Delta_0^2 kT \quad (26)$$

Quelquefois, dans la littérature le paramètre de couplage est caractérisé à partir de la notion de moment dipolaire élastique. Il est défini par analogie avec le dipôle électrique. L'interaction entre le champ électrique et un dipôle est $-\vec{\mu} \cdot \vec{E}$ de la même façon l'interaction avec le champ de contrainte : $u = \sum \lambda_{ij} \sigma_{ij}$, où λ_{ij} représente le dipôle élastique qui a une nature tensorielle alors que le dipôle électrique est un vecteur. En négligeant cette nature tensorielle

$$u = \lambda \sigma = \lambda S \epsilon$$

où S est le constante d'élasticité

ϵ est la déformation.

d'où la valeur du dipôle élastique $\lambda = \frac{b}{S}$.

II.2.2. Comportement à plus haute température

La loi de variation du temps de relaxation en fonction de la température que nous venons de déterminer ci-dessus, tient compte uniquement des processus de transition par effet tunnel avec émission ou absorption d'un phonon. L'expérience montre que ce régime explique correctement la variation du temps de relaxation dans le domaine de température de l'hélium liquide.

A des températures beaucoup plus élevées, lorsque l'on s'approche de la température ambiante, la loi de variation de τ suit plus

ou moins une loi classique d'activation thermique au dessus d'une barrière de potentiel. Il existe entre les deux, tout un domaine intermédiaire dans lequel on observe la transition entre la variation linéaire de la vitesse de relaxation en fonction de T et la variation exponentielle en fonction de 1/T. Pour les températures directement au-dessus du domaine de validité du régime à un phonon, on peut encore considérer que l'approximation faite en négligeant les probabilités d'occupation des niveaux supérieurs est correcte et que le système se comporte toujours comme un système à deux niveaux.

L'explication du comportement ne peut alors être donnée qu'en étudiant les termes d'ordre supérieurs, et en tenant compte des termes quadratiques en fonction de la déformation dans le couplage entre les phonons et les systèmes à deux niveaux. Le calcul est plus complexe et a aussi été analysé par Sussman (7). Pour entreprendre le calcul il faut modifier en conséquence les équations (21) :

$$\delta\Delta = \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \frac{\partial^2 \Delta}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \varepsilon_{\alpha\beta} \varepsilon_{\gamma\delta} ; \delta\Delta_0 = \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \frac{\partial^2 \Delta_0}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \varepsilon_{\alpha\beta} \varepsilon_{\gamma\delta} \quad (27)$$

Le développement de $\varepsilon_{\alpha\beta} \varepsilon_{\gamma\delta}$ en fonction des variables phonons fait apparaître des termes produits d'opérateurs création et annihilation.

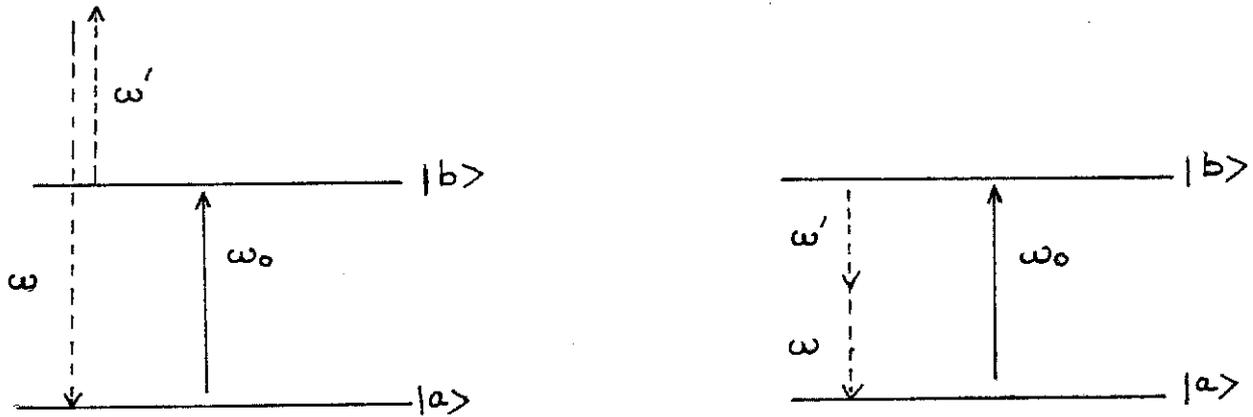
$$(a_S - a_S^+) (a_{S'} - a_{S'}^+) = a_S a_{S'} - a_S a_{S'}^+ - a_S^+ a_{S'} + a_S^+ a_{S'}^+ .$$

Dans le calcul de la probabilité de transition de l'état $|a\rangle$ vers l'état $|b\rangle$ par la règle d'or de Fermi, les seuls éléments de matrices non nuls donnent des termes :

$$\langle \dots, n_{S'}^{-1}, n_{S'}^{+1} | a_S a_{S'}^+ | n_{S'}, n_{S'} \dots \rangle = \sqrt{n_{S'} (n_{S'} + 1)}$$

et

$$\langle \dots, n_{S'}^{-1}, n_{S'}^{-1} | a_S a_{S'} | n_{S'}, n_{S'} \dots \rangle = \sqrt{n_{S'} n_{S'}} \quad (28)$$



Le premier terme correspond au processus de transition de l'état $|a\rangle$ vers l'état $|b\rangle$ par absorption d'un phonon ω et émission d'un phonon ω' (diffusion Raman) et le deuxième terme au processus d'absorption de deux phonons.

Par un calcul analogue au cas à un phonon et en négligeant la sommation sur les différents types de polarisation, on évalue séparément les contributions au temps de relaxation des deux processus : le premier terme conduit à une probabilité par unité de temps

$$W_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} K_{\alpha\beta\gamma\delta} \right|^2 \frac{d\omega d\omega'}{(2\pi)^2} \frac{\omega^2 \omega'^2}{c^6} \frac{\hbar^2 \omega \omega'}{4\rho^2 c^4} n(n'+1) \delta(\omega - \omega' - \omega_0)$$

(en supposant toujours une densité de mode de Debye pour les phonons).

$$W_{ab} = \frac{\langle K^2 \rangle}{8\pi^3 \rho^2 c^4} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 (\omega - \omega_0)^3 \exp \frac{\hbar(\omega - \omega_0)}{kT}}{\left(\exp \frac{\hbar\omega}{kT} - 1 \right) \left(\exp \frac{\hbar(\omega - \omega_0)}{kT} - 1 \right)} d\omega$$

Soit d'après (24) à un temps de relaxation

$$\tau^{-1} = \frac{\langle K^2 \rangle}{8\pi^3 \rho^2 c^4} \left(\exp \frac{\hbar \omega_0}{kT} + 1 \right) \int_0^{\omega_D} d\omega (\quad)$$

En tenant compte du fait que seuls les systèmes tels que $kT \gg \Gamma$ contribuent à la polarisabilité, on peut considérer que l'on est dans le domaine

$$\hbar \omega_0 \ll kT \ll \hbar \omega_D$$

Le temps de relaxation s'approxime alors par ($x = \frac{\hbar \omega}{kT}$) :

$$\tau^{-1} \approx \frac{\langle K^2 \rangle}{4\pi^3 \rho^2 c^3 10} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^7 \int_0^\infty \frac{x^6 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

Soit :

$$\tau^{-1} \approx \frac{\langle K^2 \rangle}{4\pi^3 \rho^2 c^3 10} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^7 6 ! \quad (29)$$

Le temps de relaxation correspondant au processus d'absorption de deux phonons se calcule de la même façon :

$$\tau^{-1} = \frac{\langle K^2 \rangle}{8\pi^3 \rho^2 c^3 10} \left(\exp \frac{\hbar \omega_0}{kT} + 1 \right) \int_0^{\omega_0} \frac{\omega^3 (\omega - \omega_0)^3 d\omega}{\left(\exp \frac{\hbar \omega}{kT} - 1 \right) \left(\exp \frac{\hbar (\omega - \omega_0)}{kT} - 1 \right)}$$

Soit :

$$\tau^{-1} = \frac{\langle K^2 \rangle}{8\pi^3 \rho^2 c^3 10} \omega_0^7 \left(\exp \frac{\hbar \omega_0}{kT} + 1 \right) \int_0^1 \frac{x^3 (x - 1)^3 dx}{\exp x \frac{\hbar \omega_0}{kT} - 1 \exp \frac{\hbar \omega_0}{kT} (x-1) - 1}$$

toujours dans le domaine de température $kT \gg \hbar \omega_0$ on obtient :

$$\tau^{-1} = \frac{\langle K^2 \rangle}{4\pi^3 \rho^2 c^3 10} \frac{\Gamma^5}{\hbar^7} (kT)^2 \times \frac{1}{30}$$

Le temps de relaxation du système est $\tau^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1}$. Un examen rapide des formules (29) et (30) montre que pour $kT > \Gamma_i^{\frac{1}{2}}$, la dépendance en T^7 doit être prépondérante.

Pour la même raison que dans le cas à un phonon (pas d'élargissement notable de la distribution de temps de relaxation) le temps de relaxation doit être indépendant de Γ , il faudrait donc rechercher de

tels termes dans k^2 .

Le temps de relaxation devrait donc varier de façon globale :

$$\tau^{-1} = \frac{2}{\pi \hbar^4 \rho c^5} b^2 \Delta_o^2 kT \left[1 + \left(\frac{T}{T_c} \right)^6 \right] \quad (31)$$

Lorsque la température s'élève il est probable que les processus à plus de deux phonons interviennent, mais les niveaux les plus élevés ont maintenant une probabilité d'occupation non négligeable et peuvent servir d'intermédiaire pour les transitions de l'état $|a\rangle$ vers l'état $|b\rangle$. La loi de variation rejoint alors une loi d'activation thermique $\tau^{-1} = \omega_o e^{-E/kT}$ (10).

Ces lois ne sont qu'approximativement vérifiées dans le cas du polyéthylène pour le pic de "Vincett", Gilchrist (1.10) a étudié la variation du temps de relaxation au-dessus du régime à un phonon et trouve une loi :

$$\tau^{-1} = aT \left[1 + \left(\frac{T}{T_o} \right)^{4+1} \right]$$

qui constitue un écart important par rapport au processus à deux phonons.

Bien plus, dans le cas des molécules de phénols disubstituées on observe un comportement qui ne peut pas être expliqué par des lois du type exposé ci-dessus, entre le domaine du régime à un phonon et le régime d'activation thermique, le temps de relaxation présente un plateau très marqué.

Dans les calculs précédents, on s'est placé délibérément dans le cas d'hypothèses simplificatrices maximales. D'une part l'interaction entre les systèmes à deux niveaux et les phonons y est traitée dans le cas du couplage faible qui permet de l'étudier par un calcul de perturbation, et d'autre part, nous avons supposé un spectre de type Debye pour les phonons.

Il est probable que ces hypothèses sont beaucoup trop schématiques, et bien qu'elles donnent des résultats satisfaisants dans le domaine où le régime à un phonon prédomine, elles ^{sont} incapables de décrire correctement le comportement diélectrique à plus haute température. Tout modèle théorique dans ce domaine doit expliquer le plateau caractéristique où le temps de relaxation est indépendant de la température et aussi le fait que l'intensité de la relaxation est pratiquement constante dans ce domaine.

Le couplage fort a été envisagé par Gosar (11), Sanders et Shore (12) (13) et appliqué par ces derniers auteurs au cas d'impuretés ioniques OH^- dans RbBr . Le résultat principal de leur calcul est la renormalisation du paramètre d'effet tunnel $\Delta_0(T)$. Il dépend de la température par l'intermédiaire d'un terme e^{-W_1} (avec $W_1 = (\frac{T}{T_0})^2$) qui est l'analogue d'un facteur de Debye-Waller.

$$\Delta_0(T) = \Delta_0 e^{-W_0 - W_1}$$

Δ_0 est le paramètre d'effet tunnel dans le cas d'un réseau rigide, c'est-à-dire le terme Δ_0 que nous avons considéré jusqu'à présent ; T_0 la température caractéristique au-dessus de laquelle on ne peut plus négliger les processus à plusieurs phonons .

Toutefois, il faut souligner que ce calcul qui prévoit une rapide décroissance de Δ_0 au-dessus de T_0 , n'explique pas le comportement que nous observons puisque d'après ces mêmes auteurs le temps de relaxation suivrait alors une loi :

$$T \left[1 + \left(\frac{T}{T_0} \right)^4 \right]$$

au moins dans le domaine $T \lesssim T_0$. Par contre cette variation explique très bien l'évolution du temps de relaxation d'impuretés OH^- dans les halogénures alcalins.

Les possibilités que nous avons envisagées jusqu'à présent restaient dans le cadre des systèmes à deux niveaux. Il existe d'autres exemples, notamment en résonance magnétique dans des solides moléculaires contenant des groupes symétriques tel que CH_3 , où la fréquence d'effet tunnel (U_t) observée, est fonction de la température (14) (15). Le groupement méthyle est capable, par effet tunnel, d'effectuer des rotations gênées dans un potentiel de symétrie ternaire (16), chaque niveau est scindé en un doublet (E) et un singulet (A) dont l'écart en fréquence est noté U_0 pour le fondamental et U_1 pour le premier excité ; l'inversion des niveaux A-E entre le fondamental et le premier excité donne à U_t un signe négatif. S. Clough (17) explique cette variation de U_t par un couplage avec les vibrations du réseau dont l'effet principal est le déplacement du potentiel. Les états stationnaires sont alors un mélange cohérent, dépendant de la température, des états stationnaires du potentiel statique. La fréquence d'effet tunnel observée, est donnée en se limitant aux deux premiers états par :

$$U_t = \frac{U_0 + \langle \alpha^2 \rangle U_1}{1 + \langle \alpha^2 \rangle}$$

avec $\langle \alpha^2 \rangle = \text{Exp} \frac{E_{10}}{kT}$

E_{10} est l'écart entre le fondamental et le premier excité. La décroissance de U_t s'explique par le signe négatif de U_1 . Quelques variantes sont apportées par le calcul de M. Punklinen (18) mais les conclusions essentielles ne sont pas changées, bien qu'il propose sans justification apparente une autre dépendance en température de $\langle \alpha^2 \rangle$

Cette théorie semble difficilement transposable au cas des phénols pour au moins deux raisons :

1. l'écart entre les deux premiers états sont de l'ordre de 300 cm^{-1} , soit environ 400 K, c'est-à-dire que le facteur $\langle \alpha^2 \rangle$ est parfaitement négligeable à $T \approx 20 \text{ K}$, et
2. le groupement hydroxyle des phénols se déplace dans un potentiel c_{20} où U_0 et U_1 sont de même signe.

REFERENCES

1. J. JOFFRIN and A. LEVELLUT, "Virtual phonon exchange in glasses", J. de Phys. 36 (1975), 811-822.
2. J. JACKLE, L. PICHE, W. ARNOLD and S. HUNKLINGER, "Elastic effects of structural relaxation in glasses at low temperatures", J. Non Cryst. Sol. 20 (1976), 365-391.
3. J.L. BLACK, B.I. HALPERIN, "Spectral diffusion, phonon echoes, and saturation recovery in glasses at low temperatures", Phys. Rev. 16 (1977) 2879-2895.
4. FROLICH, Theory of Dielectrics (p. 98), second edition, Oxford at Clarendon Press (1958).
5. M.V. SCHICKFLUS and S. HUNKLINGER, "The dielectric coupling of low-energy excitations in vitreous silica to electromagnetic waves", J. Phys. C 9 (1976) L439-442.
6. S. HUNKLINGER and W. ARNOLD, "Ultrasonic properties of glasses at low temperatures", Physical Acoustics Vol. XII, 155-215. Academic Press.
7. J.A. SUSSMANN, "Phonon induced tunneling of ions in solids", Phys. Kond. Mat. 2 (1964) 146-160.
8. J. JACKLE, "On the ultrasonic attenuation in glasses at low temperatures" Z. Physik 257 (1972) 212-223.
9. C. KITTEL, Théorie quantique du solide, Dunod (1967).
10. J.A. SUSSMANN, "Quantum mechanical theory of barrier crossing by ions in solids". J. Phys. Chem. Solids 28 (1967), 1643-1648.
11. P. GOSAR, "Interaction of two-level tunneling system with phonons" Physica 85A (1976) 374-388.
12. L.M. SANDER and H.B. SHORE, "Theory of piezoelectric resonance and relaxation", Phys. Rev. B3 (1971) 1472-1482.
13. H.B. SHORE and L.M. SANDER, "Renormalized tunneling of off-center impurities in alkali halides", Phys. Rev. B12 (1975) 1546-1556.
14. P.S. ALLEN, "A model for a temperature-dependent frequency distribution of methyl group tunnelling splittings", J. Phys. C. 7 (1974), L22-25.

15. C. MOTTLEY, L.D. KISPERS and S. CLOUGH, "Electron-electron double résonance study of coherent and random rotational motion of methyl groups", J. Chem. Phys. 63 (1975), 4405-4411.
16. E.O. STEJSKAL and H.S. GUTOWSKY, "Proton magnetic resonance of the CH₃ group IV calculation of the tunneling frequency and T₁ in solids", J. Chem. Phys. 28 (1958) 388-396.
17. S. CLOUGH, "The temperature dependence of rotational tunnelling frequencies in molecular solids", J. Phys. C 9 (1976) L523-527.
18. M. PUNKKINEN, "Methyl group tunnelling and coupling to internal vibrations", J. Phys. C 11 (1978) 3039-3047.

- III -

MONTAGE EXPERIMENTAL

L'essentiel du montage expérimental utilisé au cours de ce travail a fait l'objet d'une publication donnée à la fin de cette partie. Nous nous attacherons plus particulièrement à donner quelques précisions supplémentaires sur le dispositif permettant d'enregistrer directement les pertes diélectriques sur une très large gamme de température (4 K - 300 K). Ce montage répond à la nécessité de relever le plus rapidement possible des isochrones de pertes (ou de capacité) afin d'étudier un maximum d'échantillonset d'évaluer ainsi l'influence de différents facteurs. Ce gain de temps supprime un peu le caractère fastidieux et long des mesures obtenues en essayant de stabiliser chaque point en température ; en contrepartie cette amélioration se fait au détriment de la précision qui n'en demeure pas moins dans des limites raisonnables. Néanmoins, il reste toujours la possibilité de relever des isothermes pour vérifier la précision des mesures ; nous décrirons d'ailleurs une cellule diélectrique adaptée à ce type de mesure. Cette technique limitée en fréquence à 10 Hz - 100 kHz par l'emploi du pont de mesure, complète la technique calorimétrique utilisée initialement par Vincett et Phillips et développée par Gilchrist en vue d'effectuer des mesures diélectriques rapides.

III.1. DISPOSITIF DE RELEVÉ DE MESURES DIELECTRIQUES ISOCHRONES

III.1.1. Description du dispositif

Le dispositif nécessite l'utilisation d'un pont de capacité à bras inductif de type Général Radio 1615 ou 1616. Le deuxième pont est plus performant, il permet d'accroître la sensibilité (ce qui est superflu dans la plupart des cas) et surtout d'étendre notablement le domaine de fréquence (12 Hz - 100kHz). Il est nécessaire de disposer, comme détecteur, d'une détection synchrone, pour décomposer le signal de déséquilibre en un signal en phase et un signal en quadrature par rapport à une référence synchrone de la tension d'alimentation.

La capacité inconnue, placée dans son enceinte à température variable, est connectée au pont. A partir d'une position d'équilibre du pont, une variation de température entraîne une variation de l'admittance de la capacité et donc un déséquilibre du pont. Typiquement pour les échantillons non polaires étudiés, les variations de capacité sont de l'ordre de la dizaine de pour-cent, et les variations de la tangente de l'angle de perte au maximum de 10^{-2} , ce qui correspond à des variations de la partie réelle et imaginaire de l'admittance Y_x de :

$$\frac{\Delta G}{C_x \omega} \approx 10^{-2} \quad ; \quad \frac{\Delta c_x}{C_x \omega} \approx 10^{-1} \quad (1)$$

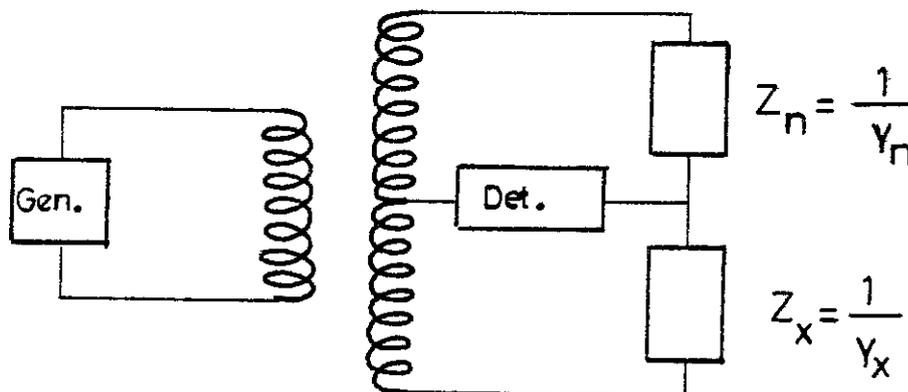


Fig. 1

Un calcul élémentaire montre que les deux signaux fournis par la détection synchrone sont proportionnels respectivement à l'écart de capacité et l'écart de conductance entre la branche des étalons et la branche de la capacité inconnue. Si Z_d est l'impédance du détecteur, le courant dans le détecteur est :

$$I_d = \frac{V}{Z_d + Z_x} - \frac{V}{Z_d + Z_N}$$

Soit en posant $Y_x = Y_N + \Delta Y$, et en se limitant au premier ordre en $\frac{\Delta Y}{Y_N}$ (relations (1)).

$$V_d = \frac{VZ_d}{(1 + Z_d Y_N)^2} \Delta Y$$

Les signaux en phase et en quadrature sont proportionnels à :

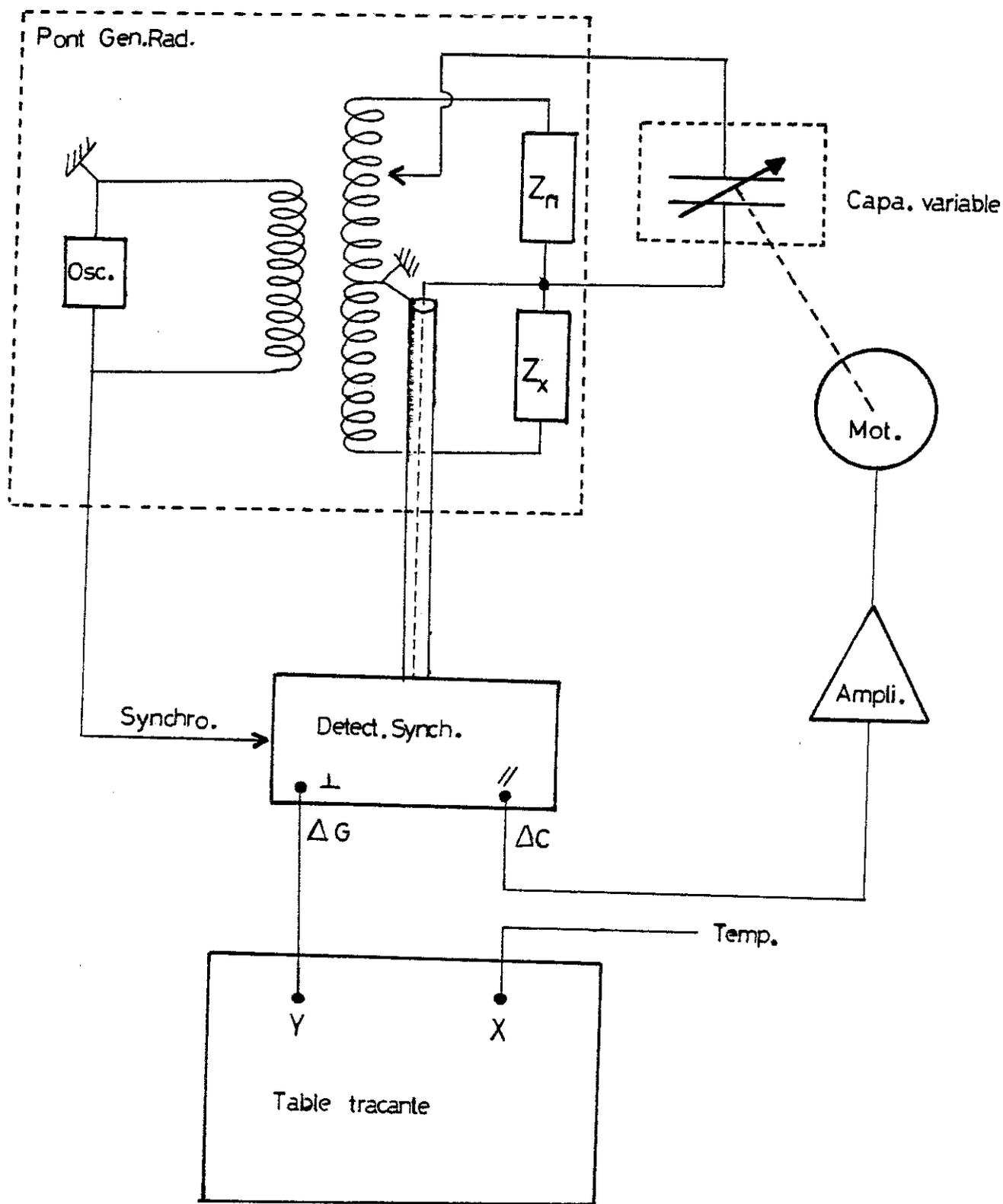
$$\left\{ \begin{array}{l} V_{d\parallel} = \frac{VZ_d}{(1 + Z_d Y_N)^2} \Delta G_x \\ V_{d\perp} = \frac{VZ_d}{(1 + Z_d Y_N)^2} \Delta C_x \omega \end{array} \right.$$

L'erreur principale vient donc de la présence de l'impédance du détecteur, mais en se limitant à des variations de l'ordre donné par (1) la linéarité est correcte. On peut d'ailleurs le vérifier en introduisant des déséquilibres connus (en capacité ou en conductance) à partir de la branche étalon.

Le terme $\Delta(C_x \omega)$, selon les valeurs ci-dessus, est prépondérant, il est donc nécessaire de compenser ce terme pour éviter la saturation de la détection synchrone ou tout simplement les erreurs introduites par un mauvais réglage de la quadrature. Pour cela, nous avons construit une boucle supplémentaire pour équilibrer automatiquement la variation de la capacité. Le schéma est représenté sur la figure 2.

A partir des bornes "Ext. Stand.", on a la possibilité de brancher une capacité extérieure variable, sur le 1/2 secondaire de la branche étalon,

Figure 2 : Dispositif expérimental de relevé de mesures diélectriques isochrones.



ainsi qu'à toutes les prises intermédiaires ($V, \frac{9}{10} V, \dots, \frac{V}{10}$).

La capacité variable est entraînée par un moteur commandé à partir de la composante du signal de déséquilibre proportionnelle à la variation de capacité. On réalise ainsi un asservissement de position de la capacité variable. La réponse du système doit être suffisamment rapide pour suivre la variation de capacité résultant de la variation de température. La compensation n'a pas besoin d'être rigoureuse : si la quadrature est bien faite, un signal de déséquilibre de capacité de l'ordre du signal de déséquilibre de conductance, ne perturbe pas ce dernier.

Il est donc nécessaire de s'assurer par deux tests simples de la validité des mesures :

- (1) Vérification que la quadrature est correcte - un signal de déséquilibre en ΔC ne modifie pas le signal en quadrature.
- (2) Vérification que le signal est bien proportionnel à ΔG , ce que l'on peut faire en introduisant des déséquilibres connus à partir des conductances étalons du pont (permet aussi l'étalonnage).

La capacité variable constitue un point important du dispositif. Elle doit compenser les variations de la capacité sur l'intervalle 4-300 K, typiquement de l'ordre de 10 %. Nos échantillons ont des valeurs de capacité de l'ordre de 20 pf - 100 pf, ce qui correspond à des variations de 2 - 10 pf pour ΔC . La capacité variable de 25 à 70 pf permet d'équilibrer des variations de capacités :

$$\Delta C = 25 \text{ pf à } 70 \text{ pf} \times \frac{n}{10}$$

où n dépend de la prise du 1/2 secondaire choisie .

Elle doit être suffisamment stable pour compenser des variations de 10^{-3} pf et avoir des pertes faibles ; à cet effet les électrodes ont été réalisées en acier et la capacité placée dans une enceinte où l'on peut faire le vide. La tangente de l'angle de perte de la capacité est inférieure à 10^{-5} à 1 kHz, cela conduit à des corrections négligeables sur la mesure. En effet, si D est la tangente de l'angle de perte de la capacité, cela équivaut à une conductance supplémentaire $G = DC\omega$ branchée sur la prise $\frac{n}{10} V$ du 1/2 secondaire, soit une conductance apparente $G = DC\omega \frac{n}{10}$. Ce terme correspond à une erreur dans la détermination de la tangente de l'angle de perte de l'inconnue $\delta_x = \Delta \frac{C}{C} \frac{n}{10}$. On voit donc que l'on a intérêt à adopter la valeur de n la plus petite. Il est nécessaire que les pertes de la capacité



variable soit inférieure à 10^{-5} pour qu'elle n'introduise que des erreurs négligeables dans les pertes mesurées dans la plupart des cas.

III.1.2. Variation de température

La mesure de la température est faite à partir d'une résistance de platine dont la tension est appliquée en déviation horizontale de la table traçante (fig. 2). La capacité est placée dans une canne que l'on introduit dans un vase d'hélium de 25 litres, la variation de température est obtenue de façon rudimentaire en plongeant plus ou moins la canne dans le vase d'hélium jusqu'à ce qu'elle soit en contact avec l'hélium liquide.

Le point important est de s'assurer que l'écart de température entre la résistance de platine et l'échantillon est négligeable, il suffit pour cela de comparer les enregistrements entre la montée et la descente qui ne doivent pas présenter d'écart notable. Typiquement pour des vitesses de l'ordre de 10 K/mn, on n'observe pas de différence notable entre la descente en température et la montée.

Il faut signaler un autre phénomène important : on observe presque toujours durant la montée en température un supplément de pertes à des températures de l'ordre de 250 K - 300 K, ce phénomène nettement dépendant du temps ne peut pas être attribué à un mécanisme de pertes dipolaires. C'est la manifestation évidente d'un mécanisme hors d'équilibre, qui se traduit par un pic que l'on ne retrouve pas si l'on fait des mesures en stabilisant longuement la température. Ce phénomène n'est pas reproductible en intensité, ou du moins nous n'avons pas réussi à trouver les conditions pour le rendre reproductible.

Par contre, les enregistrements obtenus à la descente en température, ne présentent jamais ce pic et sont conformes à ce que l'on obtient pour des courbes de pertes relevées à l'équilibre thermique. Sur la figure 3, nous donnons un exemple d'un tel enregistrement sur du téflon. Le pic autour de 200 K correspond à une relaxation diélectrique associée à un mécanisme dipolaire. L'écart important entre les courbes de montée et de descente de l'ordre de 10 K, provient d'une variation en température trop rapide qui ne permet pas de garder l'équilibre thermique entre l'échantillon et le thermomètre. Pour le téflon le phénomène apparaît entre 250 K et 300 K. Des résultats similaires ont été obtenus sur du polyéthylène (figure 4) ; sur certains enregistrements non représentés, ce "pic" atteint des valeurs de

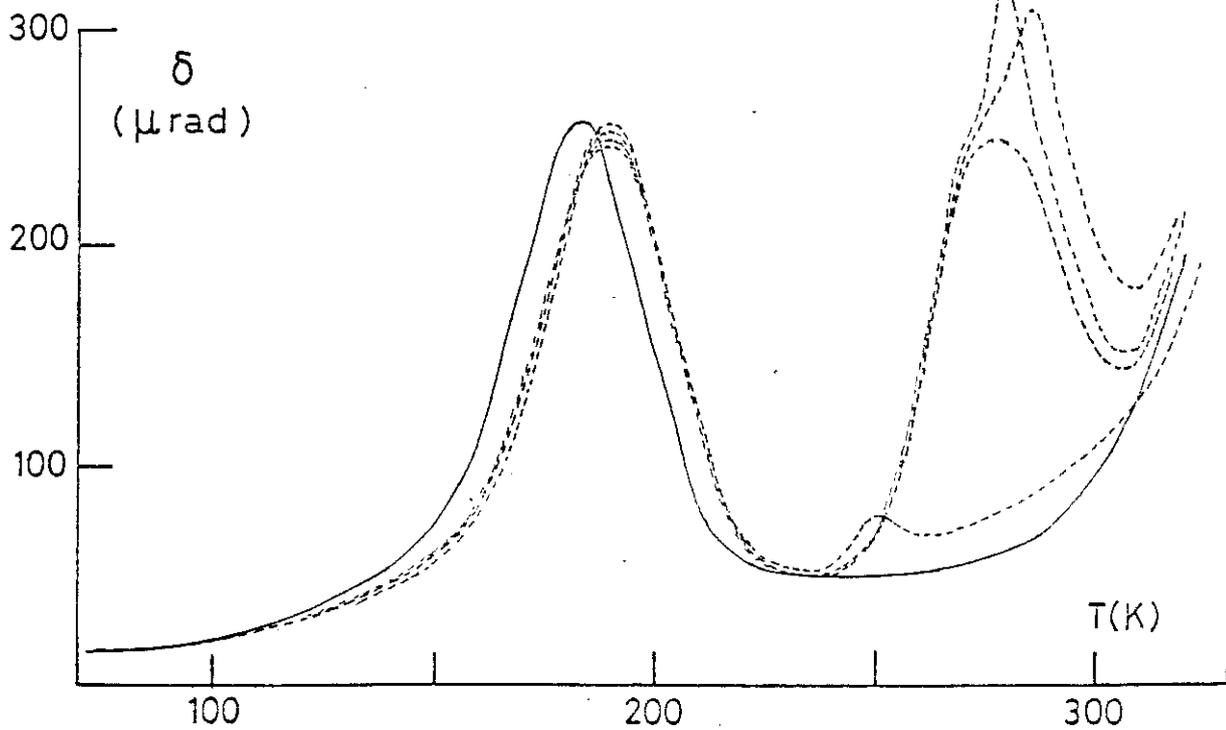


Figure 3 : Relevé des pertes diélectriques d'un échantillon de téflon à 1 kHz.

— température décroissante
--- température croissante

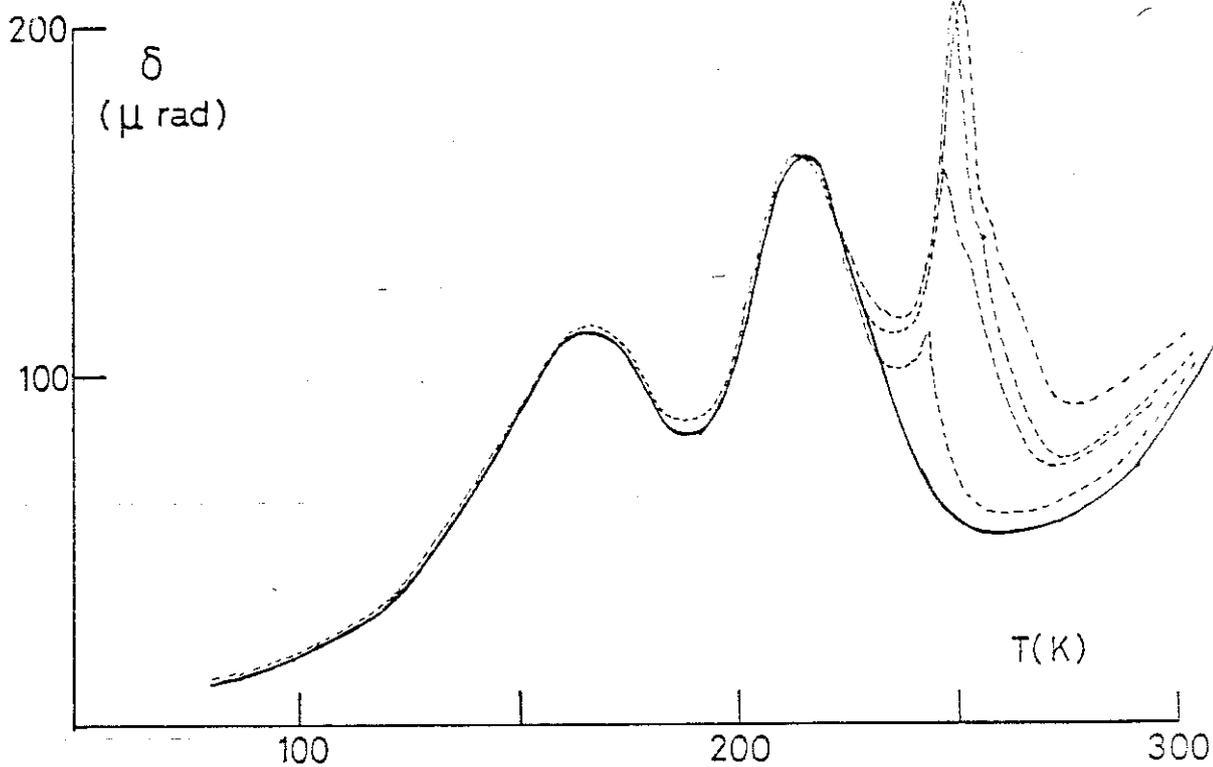


Figure 4 : Pertes diélectriques d'un polyéthylène basse densité à 1 kHz.

— température décroissante
--- température croissante

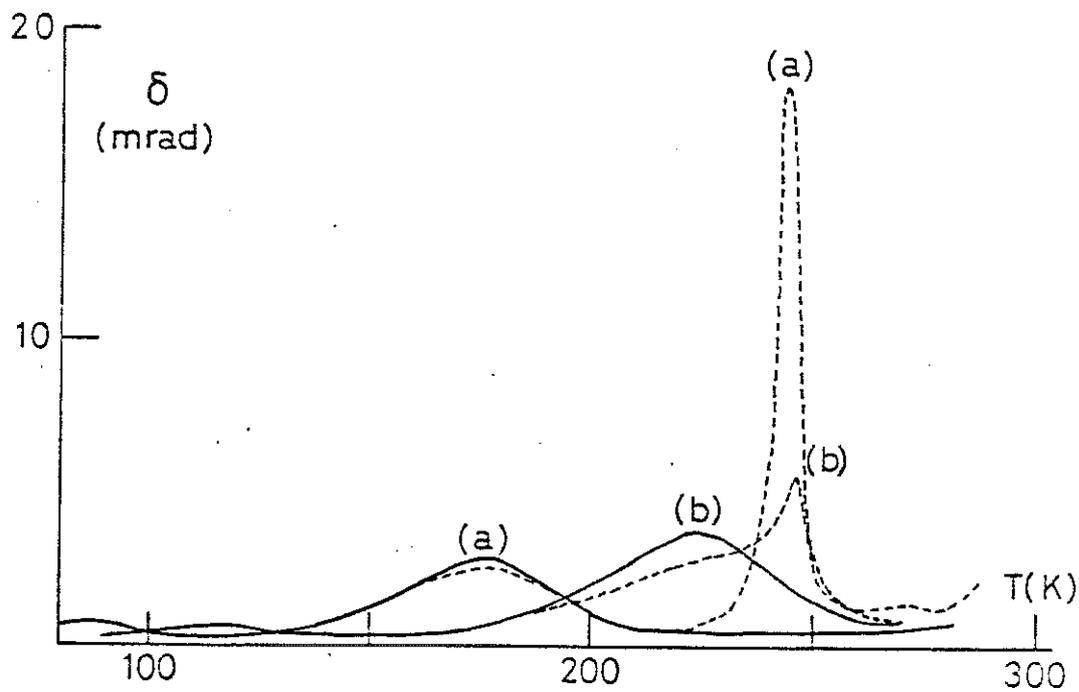


Figure 5a : Isochrone de perte du pentachlorophénol (a) 28 Hz (b) 12 kHz

— température décroissante

--- température croissante

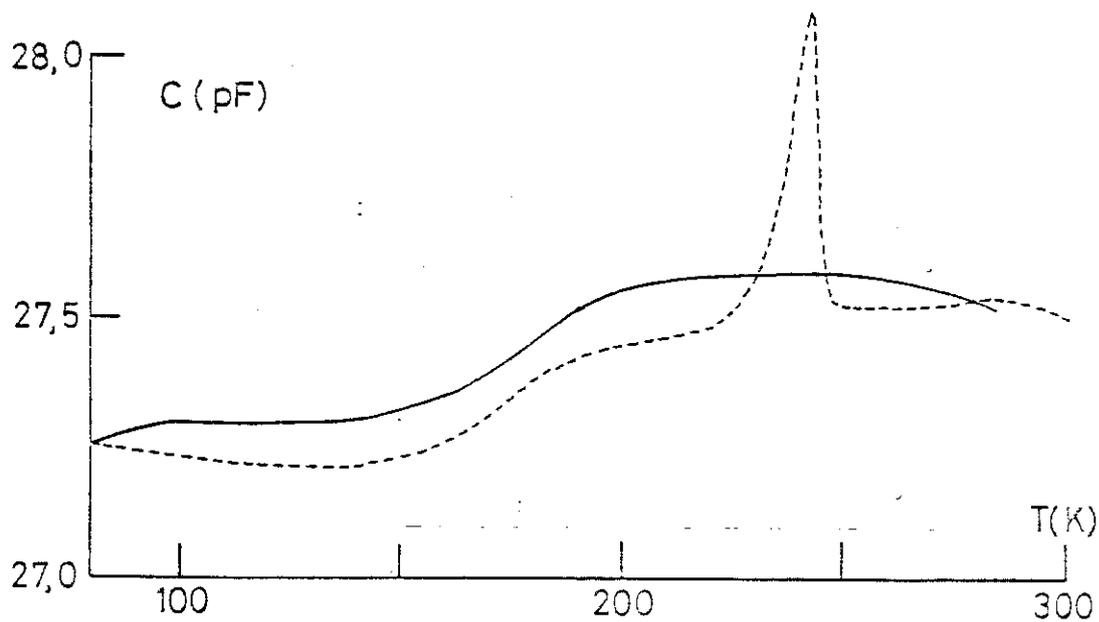


Figure 5b : Isochrone de capacité du pentachlorophénol à 28 Hz.

— température décroissante

--- température croissante

perte de l'ordre de 10 fois le maximum du pic de relaxation dipolaire à plus basses températures. Avec d'autres échantillons où les mesures ont été relevées sur des pastilles obtenues par compression d'une poudre, par exemple le pentachlorophénol (figure 5), le phénomène d'augmentation des pertes s'accompagne d'une variation analogue de la capacité alors qu'il n'y a pas de différence notable dans le cas du polyéthylène et du téflon.

Nous avons essayé de placer des anneaux de garde sur une capacité au téflon, pour voir s'il s'agissait d'un phénomène de surface. Effectivement l'enregistrement (figure 6) présente une nette réduction du phénomène qui existe cependant légèrement ; cela pourrait être attribué au fait que les anneaux de garde sont loin d'être parfaits, ils sont difficiles à réaliser avec notre géométrie de capacité et nous avons dû nous résoudre à utiliser de la peinture argent, ce qui est loin d'être l'idéal à cause de la mauvaise adhérence de la peinture sur le téflon. Il faut toutefois se garder de conclusions hâtives : on constate en effet sur la figure 3, une absence de pic pour un des enregistrements faits sans anneaux de garde.

L'origine du phénomène pourrait être due à des charges piégées en surface (ou en volume) pendant la descente, qui se libéreraient à la remontée en température acquérant ainsi une certaine mobilité qui expliquerait l'excédent de pertes diélectriques. Mais, on ne peut que spéculer sur l'origine exacte, et une étude plus complète nécessiterait l'enregistrement du courant pendant la descente et pendant la montée lorsque la capacité est court-circuitée sur un électromètre.

Les conditions de variations de température dans lesquelles nous nous plaçons, quoique plus rapides, sont analogues à celles adoptées dans les techniques des courants de dépolarisation thermostimulés (de l'ordre de $1^{\circ}\text{C}/\text{mn}$) (1) (2). Les différents auteurs signalent des résultats non reproductibles lorsqu'ils opèrent avec des échantillons non métallisés (3), ce qui indique que le contact métal-polymère joue un rôle important. Il serait donc intéressant de vérifier si le phénomène se produit ou ne se produit pas, dans notre cas, avec un échantillon métallisé. Nos mesures diélectriques à basses températures sont toujours effectuées sur des échantillons non métallisés, en conformité avec des études antérieures (1.9) qui ont montré que la métallisation introduit des pertes supplémentaires dues à des micro-décharges dans le matériau.

Le mode opératoire adopté, découle donc de ces quelques remarques :
les courbes isochrones sont toujours relevées à la descente en température
et les échantillons ne sont pas métallisés.

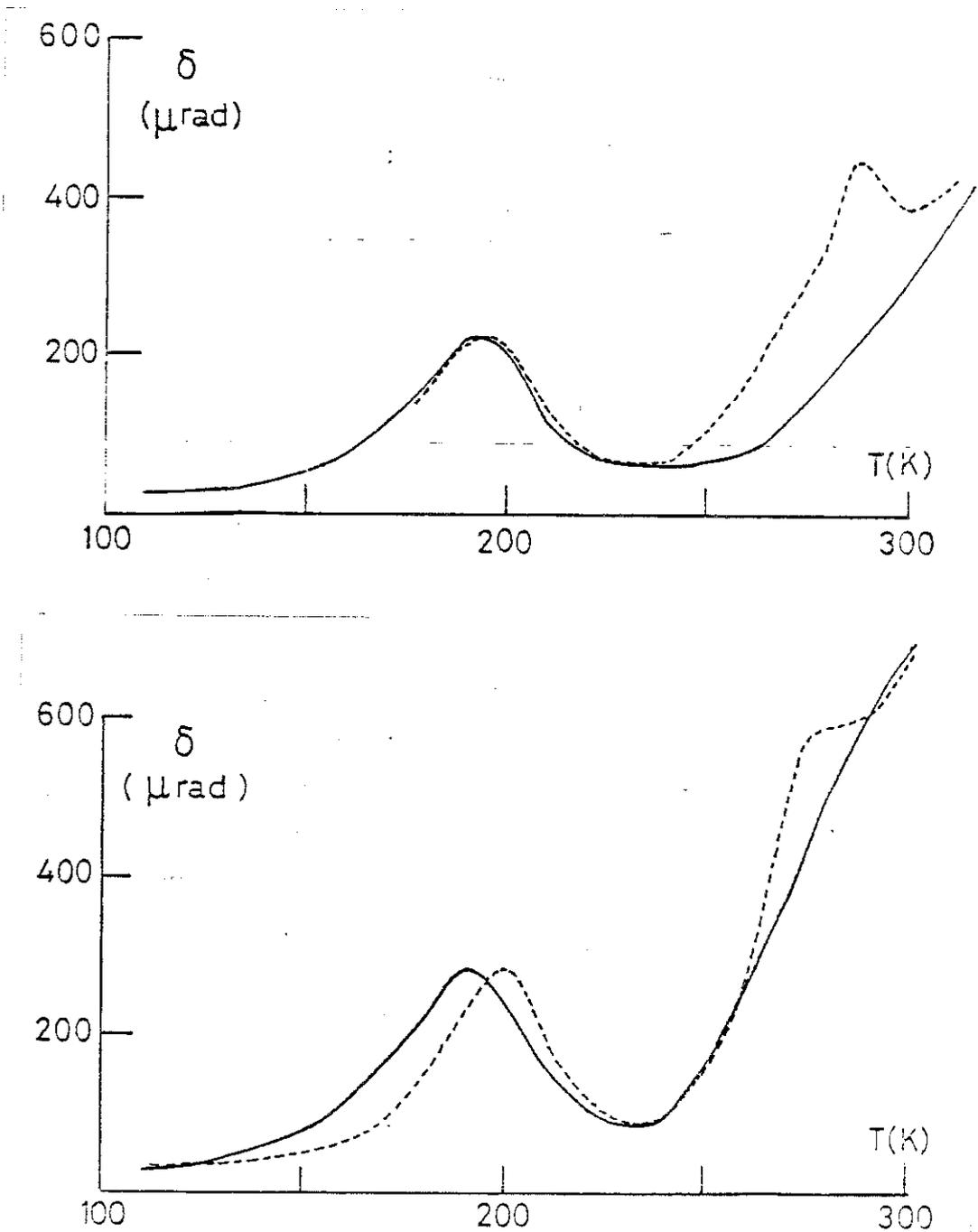


Figure 6 : Pertes diélectriques d'un téflon.

haut : échantillon sans anneaux de garde (2,2kHz)

bas : échantillon avec anneaux de garde (2,2 kHz)

— température décroissante

--- température croissante

III.2. DISPOSITIF DE RELEVÉ DE MESURES DIELECTRIQUES ISOTHERMES

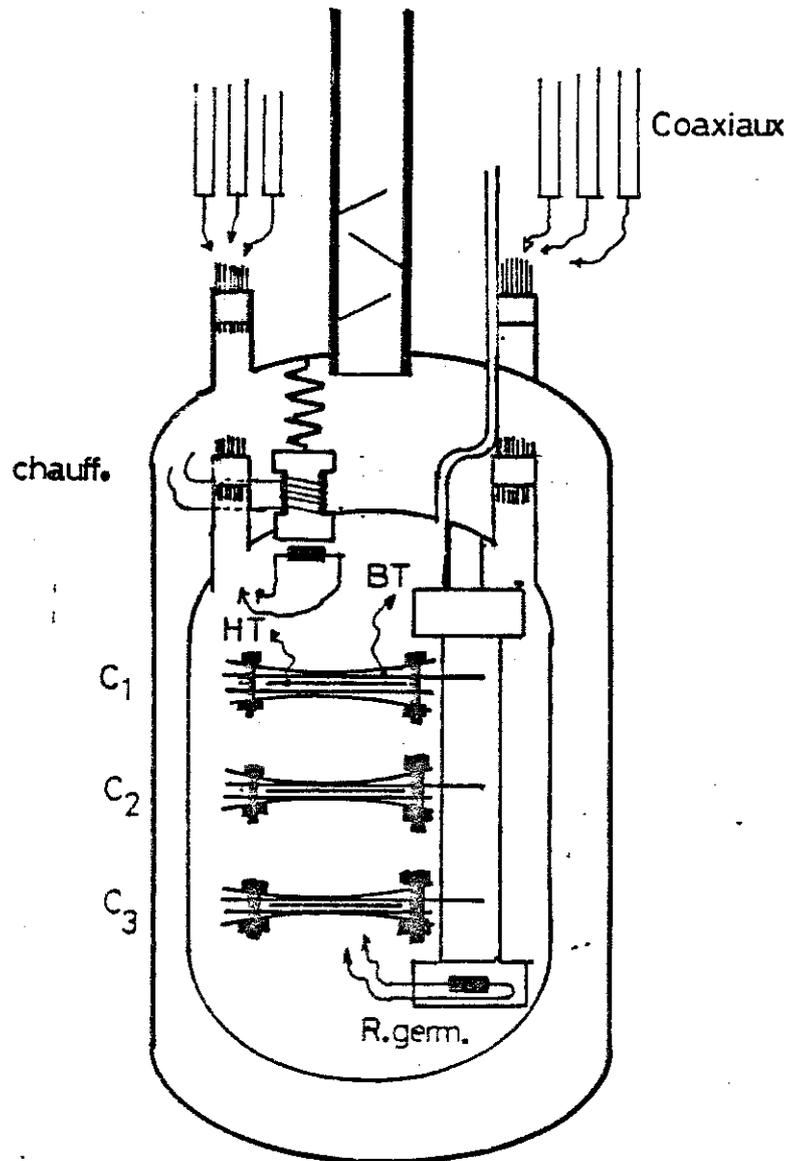
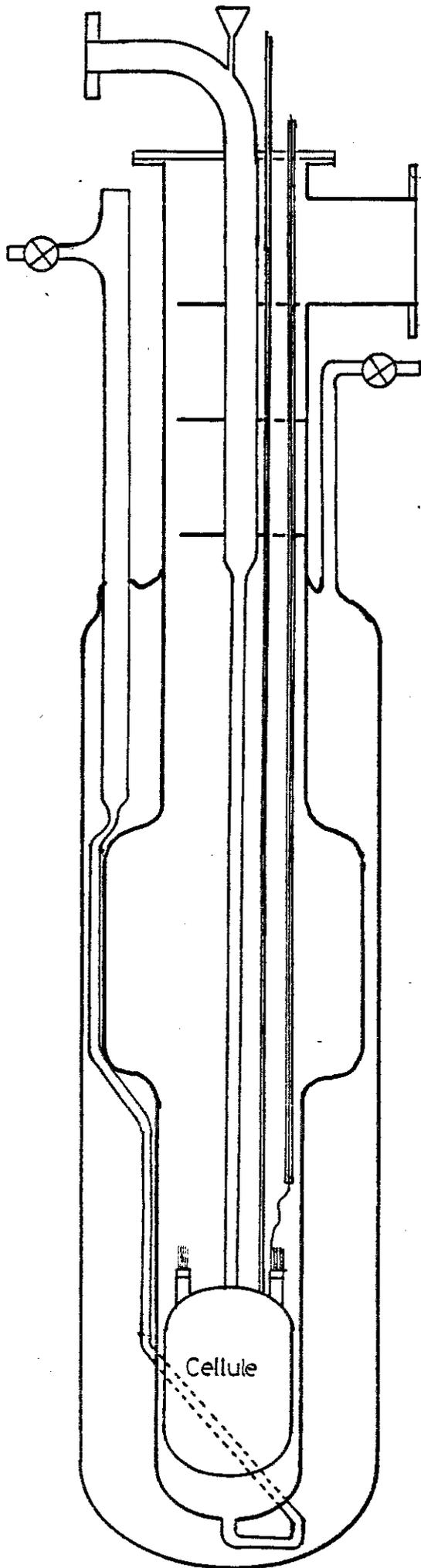
Nous décrivons ici une cellule utilisée pour faire des relevés de mesures diélectriques isothermes, à différentes températures entre l'hélium liquide et l'azote liquide. Le schéma général de cette cellule qui offre la possibilité de mesurer trois échantillons en même temps, est donné sur la figure 7.

Les capacités à mesurer sont placés dans l'enceinte intérieure d'une cellule à deux parois. Du gaz d'échange est introduit dans la partie intérieure, tandis que l'on établit le vide secondaire entre les deux parois isolant thermiquement l'enceinte intérieure du bain d'hélium. Une fuite thermique constituée par un fil de cuivre permet d'amener l'enceinte intérieure à la température de l'hélium liquide. Un enroulement de chauffage placé au niveau de la fuite thermique à l'extérieur de l'enceinte de mesure permet de faire varier et de réguler la température entre 4 et 77 K. La mesure de température se fait par l'intermédiaire d'une résistance platine ou d'une résistance de germanium.

Bien que ce montage donne une excellente stabilité en température et un temps de mise à l'équilibre réduit, il n'en demeure pas moins que le temps total de manipulation est allongé par la mise en oeuvre du montage (montage des échantillons et refroidissement de l'ensemble) et que ce dispositif n'est pas compétitif, de ce point de vue, avec les mesures effectuées dans des cannes plongées directement dans une bouteille d'hélium. Il permet toutefois de disposer d'un volume plus grand et surtout de mesurer simultanément plusieurs échantillons.

La technique de fabrication des capacités est la même que celle employée avec les autres montages. Lorsque la matrice dans laquelle on introduit le produit à étudier est un polymère (polyéthylène, polypropylène, ...) on réalise à partir du film, un double condensateur plan à électrodes d'indium, maintenu entre deux plaques de duralumin serrées par des ressorts. Lorsque le produit est dilué dans un liquide (paraffine, décaline, ...), on utilise un condensateur variable à air de 15 pF ; celui-ci est placé dans un petit récipient rempli avec le liquide.

Figure 7 : Cellule de mesure diélectrique
à T variable.



REFERENCES

1. J. VAN TURNHOUT "Thermally Stimulated Discharge of Electreto"
Topics in Applied Physics : Electrets Vol. 33, Editor : G.M. SESSLER
Springer-Verlag (1980)
2. Topics in Applied Physics : "Thermally stimulated relaxation in solids",
Vol. 37. Editor : P. BRAUNLICH, Springer-Verlag.
3. J. VANDERSCHUEREN. Communication au Meeting 1980 de la "Dielectric
Society" : La spectroscopie de relaxation diélectrique:science, technologie
et application (Aussois 1980).

Rapid low-temperature dielectric studies

J le G Gilchrist and R Isnard†

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
CNRS, BP 166X, 38042 Grenoble Cédex, France

Received 1 June 1978, in final form 24 August 1978

Abstract Experimental arrangements are described which have enabled the following measurements to be made without siphoning liquid helium into a cryostat: capacitance and loss with a transformer bridge from 4.2 to 350 K (4.2–50 K accurately and also 25–350 K less accurately but more rapidly); and loss only at 4.2 K from 10 kHz to 10 MHz.

1 Introduction

Dielectric studies down to liquid helium temperatures may be rewarding enough to appeal to certain laboratories which as yet have no liquid helium handling facilities but which may, for example, have excellent facilities for the preparation and analysis of polymers or other organic substances. In a low-temperature physics laboratory, rapid methods usefully supplement experiments in which a few carefully selected samples are studied in detail.

The methods we are using to make rapid, economical dielectric studies of polymers and glasses are described briefly. They use a 25 l liquid helium storage vessel with a 22 mm diameter neck. This allows at least a week of full-time careful use before refilling. The dielectric films or plates to be studied are generally mounted in a double sandwich configuration with a central (HT) electrode and an outer (LT) electrode, usually both of indium, and are clamped between Duralumin plates with beryllium-copper leaf springs. The absolute accuracy obtainable with such mountings is limited by the irregular gap resulting from imperfect dielectric-electrode contacts. We find that this error (less than 5% for low-dielectric-constant materials at least 100 μm thick) is often an acceptable price to pay for the possibility of mounting and demounting the sample once or many times, rapidly and without deterioration. One or other of the following arrangements is used.

2 First arrangement

The capacitor under investigation is mounted at the end of two rigid screened conductors, which are equipped with spacers and slide down a stainless steel tube of 20 mm inside diameter, 21 mm outside diameter and 1 m length. The tube is closed and evacuated, then helium exchange gas (130–1300 Pa, 1–10 Torr) is introduced before lowering it gradually into the liquid helium. After 5–10 min the capacitor has reached 4.2 K and its dielectric spectrum may be taken with a transformer ratio-arm bridge. The whole process including assembly of the capacitor, cooling, measurement, removal from the liquid helium vessel, return to room temperature and capacitor disassembly need take no more than 30 min plus the measurement time itself. This has enabled us to study one particular feature of the dielectric spectra of polyethylenes during the course of thermal oxidation and vacuum annealing treatments

† Also with Laboratoire d'Electrotechnique, INP Grenoble.

Apparatus and techniques

(Gilchrist 1977) and following various chemical and other treatments (Gilchrist 1978).

When provided with a platinum resistance thermometer the same arrangement may be used to record an isochronal plot (at a chosen frequency) of loss as a function of temperature from about 25 K upwards. The platinum thermometer is connected to a current source and the potential leads to the X of an X-Y recorder. The transformer bridge is balanced so far as capacitance is concerned but the quadrature (loss) side is left unbalanced and the signal, instead of being nulled, is phase-sensitively detected and fed to the Y of the recorder. In practice, though not in principle, it is also necessary to connect a small variable capacitor in parallel with or in opposition to the unknown, and to drive it with a motor fed by a signal derived from the bridge, so as to act as a servo-mechanism keeping the bridge capacitances in balance. This satisfactorily nulls the irregular capacitance variations resulting mainly from the different thermal contractions and dilatations of the dielectric and its electrodes.

The capacitor is subjected to the required temperature programme by gradually lowering the tube into a fluid such as liquid helium, nitrogen or hot water. Figure 1 reproduces

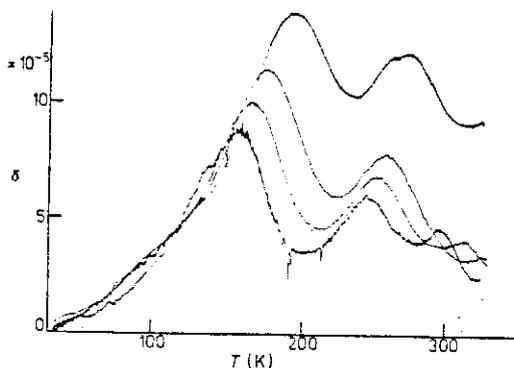


Figure 1 X-Y recorder tracings representing isochronal plots of the dielectric loss factor of low-density polyethylene as a function of temperature at 120 Hz (lowest curve) 1.2 kHz, 12 kHz and 120 kHz (highest curve). The tracings in fact represent 'quadrature' bridge unbalance signal as a function of platinum resistance, but these vary almost linearly with loss factor and with temperature.

recordings obtained while cooling a low-density polyethylene capacitor from the temperature of hot water to that of liquid helium in about 20 min. The method is less accurate than point-by-point balancing of the bridge but the essential features of the spectrum are clearly reproduced (cf Pechhold and Stoll 1970).

3 Second arrangement

As illustrated in figure 2 the capacitor is mounted in a calorimeter chamber of 21 mm outside diameter, and thermally grounded only via a high thermal resistance. A carbon resistance thermometer and a small heating coil are linked thermally to the capacitor, but behind an electrostatic screen. They are used in conjunction with a commercially available temperature regulator. The time required to use this arrangement is approximately 2 h plus the duration of the measurements. Most of the 2 h is required to allow the capacitor assembly to cool from room temperature to 4.2 K. This is

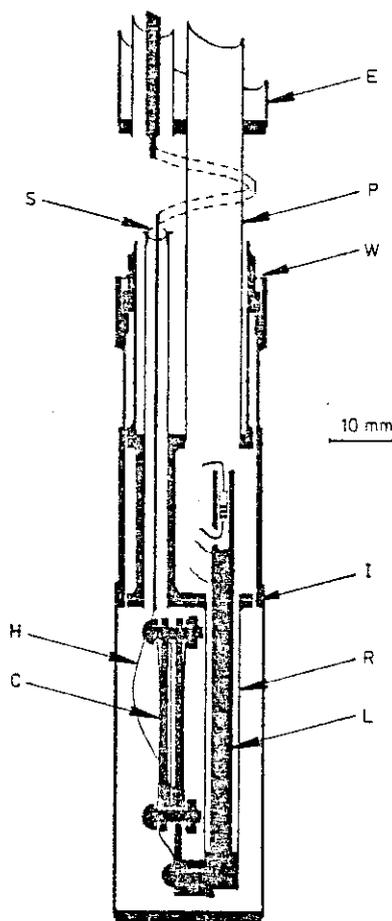


Figure 2 The capacitor C under investigation is connected via a thermal link L (a copper rod) to a carbon resistor and a heating coil. It is also connected via a thermal resistance R (a lead-coated copper-nickel tube) to a heat sink but may be electrically insulated from the rest of the calorimeter by a thin polyester disc I. The AC lead, like the thermometry leads (not shown), is exposed to the liquid helium before entering the calorimeter via a glass-metal seal S, and takes the form of a superconducting strip H which is soldered to the central electrode of C. The calorimeter is sealed with Wood's metal W and evacuated via pumping tube P. The envelope tube E contains helium exchange gas.

much longer than with the first arrangement due to the absence of helium exchange gas in the calorimeter. The calorimeter is evacuated with a rotary pump before cooling. There are two distinct modes of use.

In the first case it will be seen that the arrangement is simply a miniaturised version of the calorimetric apparatus for dissipation measurement developed by Vincett (1969), Phillips (1970) and Carson (1973). For the mode of operation described by these authors the capacitor assembly does not need to be insulated and the disc I should be omitted. The temperature regulator is adjusted so the capacitor assembly is several tens of millikelvins above the helium bath, which requires a current such as to dissipate several microwatts in the heating coil. The measurement of the heating current with and without an alternating voltage on the capacitor determines the dissipation in the latter and hence the dielectric loss factor. Whereas transformer bridges become inaccurate above 10 kHz and unusable above about 100 kHz the calorimetric method may be used to cover the range from 10 kHz to

Apparatus and techniques

10 MHz. For 1–10 MHz, however, two precautions must be taken: the current must be supplied to the capacitor via a thin superconducting strip (we use Nb_3Sn) and the voltage across the capacitor cannot be equated to the voltage which would be recorded at the high-temperature end of the tube, 1 m distant. Our solution is to measure the voltage at the end of a rigid coaxial line similar to the one which goes down the tube and connected in parallel with it. The digital voltmeter, which is calibrated up to 10 MHz, presents a load of approximately 40 pF when switched on, and is in parallel with a supplementary capacitor, for example 20 pF if the capacitor under investigation is 60 pF. We have used this arrangement (Gilchrist 1978) to study the high-frequency loss peak discovered by Carson (1973) in oxidised polyethylene. Neither sensitivity nor accuracy was impaired by the miniaturisation of the calorimeter.

The second operational mode is for accurate measurements with the transformer bridge over the range 4.2–50 K or so, the upper limit for carbon thermometry. To obtain 25 K (for example) approximately 20 mW are dissipated in the heating coil (i.e. 5000 times more than in the first operational mode for the calorimetric measurements). The insulating disc 1 is

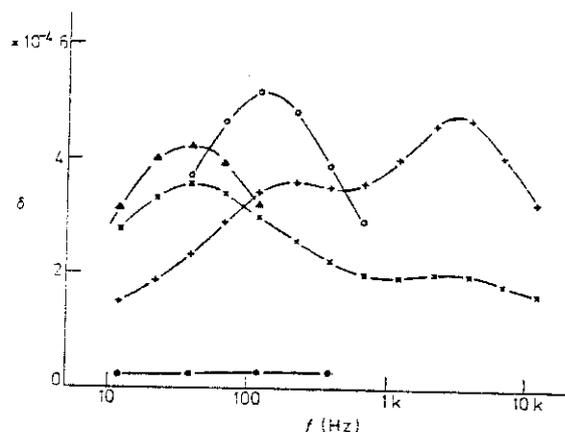


Figure 3 Isothermal plots of the dielectric loss factor of oxidised polyethylenes (C_2D_4)_n. \blacktriangle 21.5 K; \circ 26.7 K after boiling in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, and \bullet after treatment with KOH; \times 50 K after boiling in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$, and $+$ after further boiling in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

now required and a second coaxial line (not shown in figure 1) connects to the LT electrode and capacitor assembly. From time to time a calibrated Ge resistance thermometer may be connected across the terminals of the capacitor to check its temperature as a function of carbon resistance value. We have used this operational mode to investigate the spectrum of oxidised polyethylenes including poly(C_2D_4), and found a new relaxation attributable to hydrogen (deuterium) tunnelling. Figure 3 shows some of the results which have been verbally reported elsewhere (Gilchrist 1978). As at 4.2 K, the bridge could always be balanced to six or seven significant figures, which indicates a sufficient thermal stability.

4 General remarks

We have described two methods of dielectric loss measurement depending on totally different principles. It is of greatest value to employ the two together as a check on possible errors. We have also used each method for temperatures 1.3–4.2 K by inserting the appropriate tube into a pumpable helium

Dewar instead of the storage vessel. As an alternative, Richardson and McClintock (1978) have recently described a tube, to be inserted in a storage vessel, which may be pumped down to 1 K. Such an arrangement should be very suitable for dielectric measurements with a bridge.

References

- Carson R A J 1973 Low-temperature dielectric relaxation in polyethylene
Proc. R. Soc. A **332** 255–68
- Gilchrist J le G 1977 Oxidised polyethylene as a paraelectric
J. Phys. Chem. Solids **38** 509–16
- Gilchrist J le G 1978 Low-temperature dielectric spectrum of thermally oxidised polyethylene
J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. in the press
- Pechhold V W and Stoll B 1970 Zur theorie der dielektrischen relaxation in polyäthylen
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **74** 887–96
- Phillips W A 1970 Low-temperature dielectric relaxation in polyethylene and related hydrocarbon polymers
Proc. R. Soc. A **319** 565–81
- Richardson L J and McClintock P V E 1978 A miniature continuously filled ^4He cryostat
Cryogenics **18** 109–11
- Vincett P S 1969 Calorimetric measurement of very low dielectric loss at low temperatures
J. Phys. D: Appl. Phys. **2** 699–710

INTRODUCTION

Les résultats expérimentaux que nous présentons dans ce rapport ont été obtenus à l'aide d'un appareil à ultrasons de fréquence 1,5 Mc. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de polymères de différents poids moléculaires et de différentes structures. Les résultats sont présentés dans les chapitres suivants.

- IV -

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats expérimentaux sont présentés dans ce chapitre. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de polymères de différents poids moléculaires et de différentes structures. Les résultats sont présentés dans les chapitres suivants.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans ce chapitre. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de polymères de différents poids moléculaires et de différentes structures. Les résultats sont présentés dans les chapitres suivants.

INTRODUCTION

Les résultats expérimentaux que nous présentons dans cette partie se rattachent à l'étude des molécules polaires par des méthodes diélectriques (1). C'est un vaste sujet, étudié en général par des mesures hautes fréquences à température ambiante. Nous nous proposons ici, d'aborder le domaine des basses températures où dominent les mécanismes d'effet tunnel que nous avons présentés dans la deuxième partie et d'illustrer ceci sur des exemples de molécules très simples qui permettent une interprétation sans ambiguïté.

La dépendance en fréquence de la constante diélectrique et des pertes offre un moyen direct d'évaluation de la vitesse à laquelle les dipôles moléculaires se réorientent sous l'action d'un champ électrique. Dans le cas simple des molécules rigides, le processus consiste en une réorientation autour d'un axe perpendiculaire à la direction du moment dipolaire de la molécule, à laquelle correspond un temps de relaxation τ_{mol} . Lorsque le dipôle appartient à une structure moléculaire non rigide, différents mécanismes peuvent contribuer à la relaxation dipolaire et l'on observe alors au moins une relaxation partielle τ_{int} . La littérature ne manque pas d'exemples où les deux processus apparaissent de façon plus ou moins résolus. Dans les cas favorables le mode intramoléculaire est caractérisé en terme de vitesse de relaxation, enthalpie d'activation (hauteur de barrière), moment dipolaire.

Toutefois, de telles études sont limitées par le fait que la relaxation intra-moléculaire est détectable seulement si τ_{mol} est inférieur à τ_{int} . Dans le cas contraire, la molécule se réoriente plus vite que ne change la configuration interne ; elle se comporte alors comme une molécule rigide et l'on n'observe qu'un seul temps de relaxation. A température ambiante, lorsque l'on étudie ces molécules en phase liquide ou en solution dans des solvants non polaires et de faible viscosité, on mesure couramment des temps de relaxation de l'ordre de la dizaine de picosecondes, rendant impossible l'observation de processus intra-moléculaires plus lents. C'est pourquoi il est intéressant d'étudier ces molécules dispersées dans

une matrice amorphe, non polaire, et présentant une haute viscosité.

La température apparaît aussi comme une variable privilégiée pour ramener les vitesses de relaxation dans une gamme de fréquence accessible par une technique de pont de capacité, permettant ainsi une meilleure exploration en fréquence.

La molécule de phénol et ses dérivés présentent le maximum d'avantages pour ce genre d'études. Tout d'abord, cette molécule est certainement la plus simple des molécules polaires non rigides : elle possède un seul degré de liberté interne qui autorise la rotation du groupement hydroxyle dans un environnement de symétrie C_{2v} décrit par le modèle du double puits de potentiel. D'autre part, aux basses températures, les relaxations se situent dans un domaine de fréquence facilement accessible comme nous l'avons suggéré dans la première partie. Enfin, il est possible de trouver une grande variété de phénols substitués symétriquement en position ortho 2,6 ou méta 3,5 ou para 4, dont l'étude permet la corrélation des paramètres caractéristiques de cette relaxation avec les propriétés de ces molécules en modifiant l'environnement de l'hydroxyle.

Les phénols présentent cependant un inconvénient, ces molécules ont une tendance naturelle à s'associer par liaison hydrogène. Il peut être difficile de les obtenir sous forme monomoléculaire ; les relaxations sont alors sensibles à la présence d'impuretés dipolaires ou possédant un système d'électrons π capable de donner des liaisons hydrogène intermoléculaires. Toutefois, les interactions intermoléculaires sont fortement diminuées dans au moins deux cas : Lorsque l'hydroxyle est protégé de façon stérique par des groupements volumineux substitués de façon symétrique en position ortho, ou bien lorsque les groupements ortho sont capables de donner des liaisons hydrogène intramoléculaires avec l'hydroxyle, diminuant ainsi la possibilité de liaison intermoléculaire. Dans le deuxième cas, l'hydroxyle doit, pour se réorienter, casser sa liaison avec le groupement situé dans une des positions ortho et se lier avec l'autre. Ce processus conduit à des hauteurs de barrière beaucoup plus importantes que dans le premier cas, il se produira donc pour une température donnée

à une fréquence plus basse, et pour une fréquence donnée à une température plus élevée. Ces relaxations sont beaucoup plus difficiles à identifier, car elles se produisent dans un domaine de température et de fréquence où l'on peut trouver des relaxations imputables à des réorientations de l'ensemble de la molécule.

Nous diviserons cette partie en trois chapitres. A cause de la remarque faite ci-dessus, il paraît nécessaire de présenter quelques résultats sur une molécule rigide de la taille des phénols ; nous avons choisi le 1, 2 dichlorobenzène, et cela constitue le premier chapitre. Les autres chapitres seront exclusivement consacrés à la relaxation intramoléculaire de l'hydroxyle. Dans le deuxième chapitre, nous aborderons les phénols sous forme diluée et concentrée ; en séparant parmi les relaxations observées dans les phénols sous forme diluée celles qui s'interprètent par un mécanisme d'effet tunnel, de celles qui s'interprètent par un mécanisme d'activation thermique. Le dernier chapitre sera consacré aux relaxations dans les alcools.

OUVRAGES GENERAUX

- C.J.F. BÖTTCHER and P. BORDEWIJK
Theory of electric polarization (vol. I, II)
Elsevier scientific publishing company (1978).

- N.E. HILL, W.E. VAUGHAN, A.H. PRICE, M. DAVIES
Dielectric properties and molecular behavior Van nostrand reinhold
company, London ((1969).

- H. FRÖHLICH
Theory of Dielectrics
Oxford at the Clarendon press, second edition (1958).

- IV.1 -

LES MOLECULES RIGIDES

IV.1.1. INTRODUCTION

Les molécules rigides ont été souvent étudiées en phase liquide ou en solution dans un liquide polaire de faible viscosité (1). Dans le cas de molécules de forme ellipsoïdale ayant un moment dipolaire dirigé suivant un axe de l'ellipsoïde, on observe, conformément à la théorie de F. Perrin (2) un seul temps de relaxation. Par contre, quand on étudie ces molécules en solution dans des milieux non polaires de grande viscosité, tel qu'un matériau amorphe au voisinage de la température de transition vitreuse, il apparaît souvent deux zones de dispersion.

Ces résultats sont analogues à ce que l'on obtient dans les matériaux amorphes en mesures diélectriques ou viscoélastiques (3). La relaxation la plus lente est située dans un domaine de température immédiatement au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g), on l'appelle relaxation primaire ou α . L'autre relaxation située au-dessous de la température de transition vitreuse est dite relaxation β , elle a souvent été associée à un mécanisme intramoléculaire (4).

Des études très détaillées ont été réalisées sur ce sujet par Johari et al. (5,6,7) pour montrer que ce comportement est caractéristique de la phase amorphe. Il choisit pour cela des molécules rigides polaires, dissoutes dans un milieu constitué de molécules rigides et non polaires, refroidi au voisinage de sa température de transition vitreuse. Les résultats montrent clairement l'existence de deux temps de relaxation, prouvant ainsi que la relaxation β n'est pas nécessairement due à un mécanisme intramoléculaire. La relaxation primaire a un temps de relaxation qui évolue suivant une loi de type W.L.F. où l'énergie d'activation augmente fortement lorsque l'on se rapproche de la transition vitreuse ; elle semble s'interpréter correctement en suivant la théorie de Debye pour les molécules sphériques (ou généralisé au cas de molécules ellipsoïdales par F. Perrin) dans laquelle le temps de relaxation $\tau = (4\pi a^3/kT) \eta$ dépend de la viscosité η du milieu.

Par contre, la relaxation secondaire pose de sérieuses difficultés et l'interprétation qu'il donne, suivant laquelle elle serait associée à la transition vitreuse, ne paraît pas satisfaisante à la vue des quelques résultats que nous avons obtenus et que nous présentons ci-après.

IV.1.2. UN EXEMPLE DE RELAXATION DE MOLECULE RIGIDE :

Le 1,2 Dichlorobenzène

Nous avons étudié cette molécule, choisie pour sa taille voisine de celle des phénols. Le 1,2 dichlorobenzène a été dispersé dans différents milieux non polaires, amorphes ou semicristallins, qui offrent l'avantage d'avoir des températures de transition vitreuse extrêmement différentes. Il s'agit de la décaline avec un T_g de l'ordre de 135 K (7), du polyéthylène basse densité et d'une paraffine ayant des T_g mal déterminés mais que l'on peut estimer à environ 200 - 250 K (8), et enfin le polystyrène qui a la température de transition vitreuse la plus élevée avec 370 K (8).

Le 1,2 dichlorobenzène a été introduit dans le polystyrène en laissant tremper l'échantillon dans une solution de 1,2 dichlorobenzène dans l'heptane à 5 % en poids pour le polystyrène et 10 % pour le polyéthylène. La solution dans la décaline a une concentration de $4,2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l, et celle dans la paraffine liquide de $5,7 \cdot 10^{-2}$ Mol/l.

Nous avons représenté sur la figure 1 les isochrones à 12 kHz pour une variation de température de 50 K à 270 K. L'isochrone de la solution dans la décaline est tout à fait conforme aux résultats obtenus par Johari, avec un maximum principal autour de 143 K et un épaulement aux environs de 100 - 105 K. Cette figure montre que tous les échantillons contenant à des concentrations diverses de l'o dichlorobenzène présentent une relaxation autour de 100 K. On trouve un maximum à 95, 100, 105 K pour respectivement le polystyrène, la paraffine et le polyéthylène basse densité. Les différents autres pics où épaulements observés sur ces courbes s'expliquent bien en les comparant avec la figure 2. Ils correspondent tous à des zones de dispersion qui existent aussi dans les produits "purs". Dans l'échantillon de polyéthylène, on retrouve la relaxation dite " γ " du polyéthylène (170 K). Pour le polystyrène la zone de relaxation secondaire apparaît au voisinage de 200 K. Les deux autres produits liquides à température ambiante présentent une importante relaxation au passage de la transition vitreuse que l'on retrouve aussi sur les produits de départ.

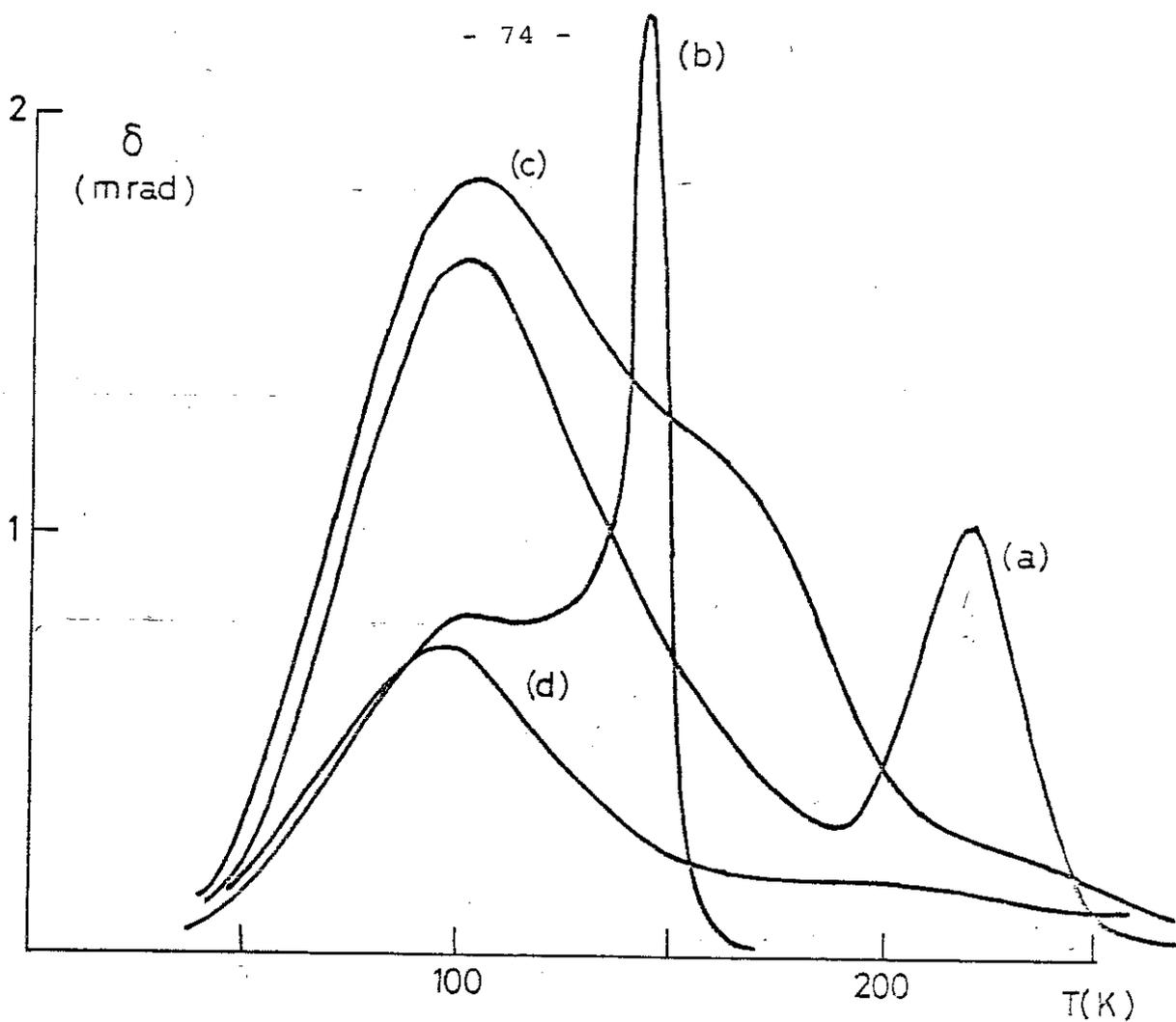


Figure 1 : Isochrones de pertes $f : 12$ kHz du 1,2 dichlorobenzène dilué dans différents milieux.

(a) paraffine, (b) décaline, (c) polyéthylène basse densité
(d) polystyrène.

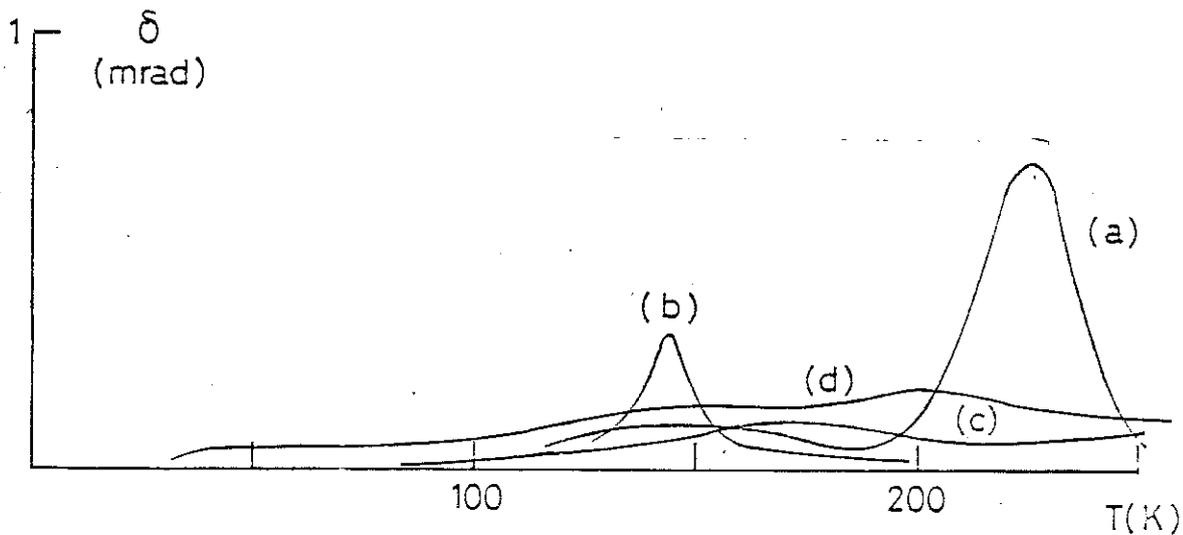


Figure 2 : Isochrones de pertes $f = 12$ kHz.

(a) paraffine, (b) décaline, (c) polyéthylène basse densité,
(d) polystyrène.

Les maximums des différentes isochrones pour le pic de l'o.dichlorobenzène dans le polystyrène sont reportés sur le diagramme d'activation de la figure 3. A titre de comparaison, nous avons tracé les points obtenus par Davies et Swain (9) à partir d'isothermes.

Dans la plage de température considérée, la variation est à peu près linéaire et peut se décrire avec une énergie d'activation de 1330 cm^{-1} .

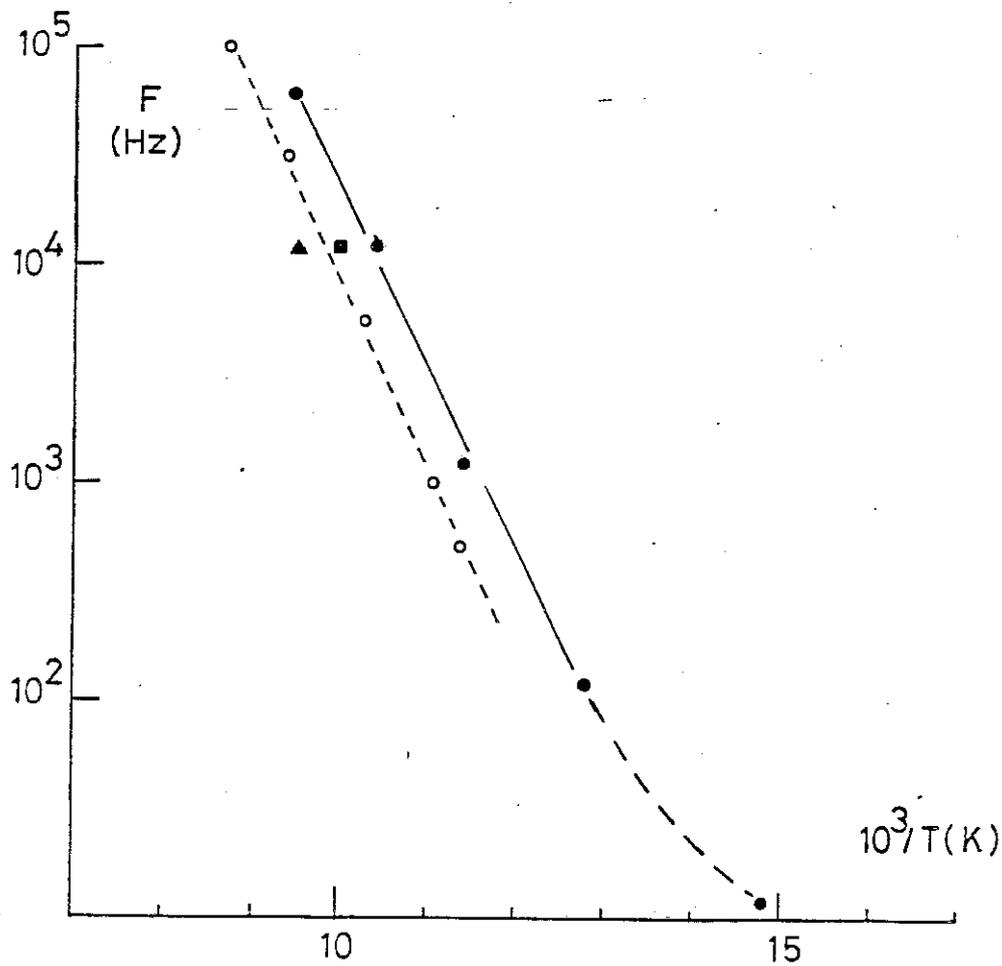


Figure 3 : Diagramme d'activation.

- 1,2 dichlorobenzène dans du polystyrène
- idem (9)
- 1,2 dichlorobenzène dans la paraffine
- ▲ 1,2 dichlorobenzène dans du polyéthylène basse densité.

IV.1.3. CONCLUSIONS

Les conclusions que l'on peut tirer sont de deux ordres, d'une part au niveau de la relaxation primaire et d'autre part au niveau de la relaxation secondaire.

La relaxation primaire nous intéresse peu dans ce travail et nous n'avons pas essayé de faire une étude systématique. Cependant, il semble que les résultats que l'on trouve dans la littérature ne répondent pas à un certain nombre de questions. S'il apparaît qu'elle est une manifestation évidente de la transition vitreuse, le mécanisme par lequel la molécule est impliquée dans cette transition n'est pas clair.

Les études ont été réalisées avec des concentrations très élevées de molécules dissoutes, si bien que la température de transition vitreuse varie pour un même solvant d'un échantillon à l'autre, rendant difficile la comparaison pour deux molécules de taille différente.

Par contre, il semble difficile d'interpréter la relaxation à plus basse température comme une relaxation secondaire caractéristique de la transition vitreuse. La figure 1 montre que la température à laquelle se produit la relaxation secondaire dépend peu du milieu, et il n'y a pas de corrélation entre la température de transition vitreuse du milieu et la température à laquelle se produit cette relaxation.

Il semblerait plus probable que la deuxième relaxation soit une réorientation d'une molécule isolée piégée dans une cavité suffisamment grande pour qu'elle puisse tourner. La relaxation primaire correspondrait à des mouvements d'entités de taille plus grande que la molécule isolée. Néanmoins, ce genre de résultat ne constitue qu'une première approche et demanderait des études plus qualitatives pour déterminer par exemple la variation de l'intensité de la relaxation en fonction de la température et de la concentration.

Le point essentiel est la position en température du maximum de cette relaxation et son énergie apparente d'activation. Dans les études suivantes sur les phénols nous verrons que des relaxations de type intramoléculaire associées au mouvement de l'hydroxyle dans certains phénols substitués, se produisent dans ce domaine de température et même au-dessus, avec des valeurs d'énergie d'activation tout à fait comparables. C'est-à-dire qu'il faut être extrêmement prudent avant d'associer telle relaxation à un hydroxyle.

REFERENCES

1. C.J.F. BÖTTCHER and P. BORDEWIJK
Theory of Electric Polarization (Vol II)
Elsevier Scientific Publishing Company (1978).
2. F. FERRIN
"Mouvement Brownien d'un ellipsoïde (1) dispersion diélectrique
pour les molécules ellipsoïdales"
J. Phys. Radium 5 (1934), 497-511.
3. G. WILLIAMS, D.C. WATTS
"Multiple dielectric relaxation processes in amorphous polymers as a
function of frequency, temperature and applied pressure"
In : Dielectric properties of polymers, Edited by F.E. Karasz, Plenum
Press New York (1972) p. 17-44.
4. N.G. McCRUM, B.E. READ, and G. WILLIAMS
"Anelastic and dielectric effects in polymeric solids"
Wiley, New York (1967).
5. G.P. JOHARI, M. GOLDSTEIN
"Viscous liquids and the glass transition. II. Secondary relaxations
in glasses of rigid molecules"
J. Chem. Phys. 53 (1970), 2372-2388.
6. G.P. JOHARI, M. GOLDSTEIN
"Molecular mobility in simple glasses"
J. Phys. Chem. 74 (1970), 2034-2035.
7. G.P. JOHARI, C.P. SMYTH
"Dielectric relaxation of rigid molecules in supercooled decalin"
J. Chem. Phys. 56 (1972), 4411-4418.

8 . Polymer Handbook (Second Edition)

J. Brandrup and E.H. Immerguts editors J. Wiley (1975).

9 . M. DAVIES, A. EDWARDS

"Dielectric studies of mobility of polar molecules in polystyrene"

Trans. Faraday Soc. 63 (1967), 2163-2176.

- I V , 2 -

LES PHENOLS

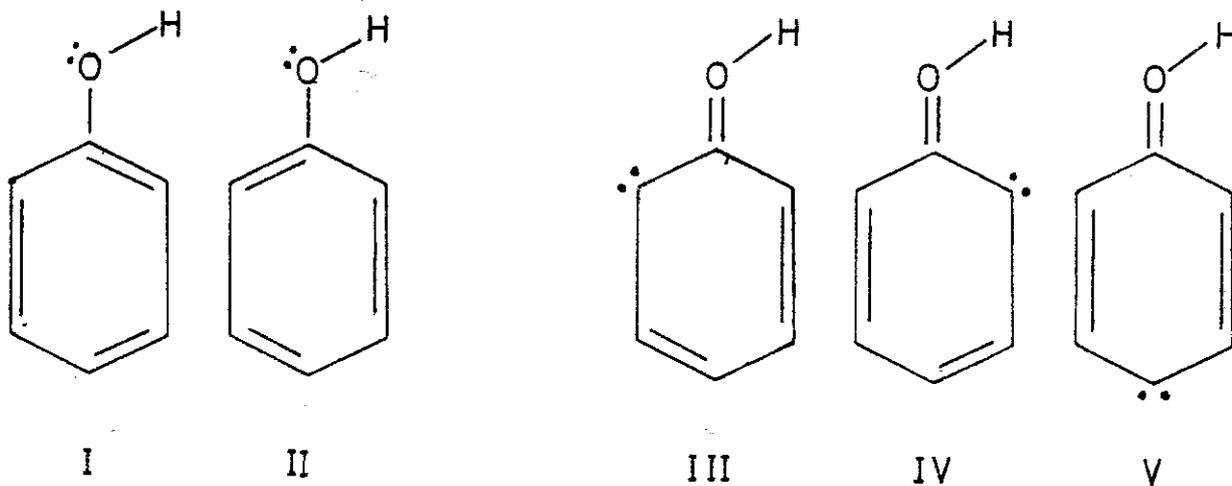
Après un bref exposé général des propriétés du phénol et des phénols substitués, nous présentons sous forme d'une publication les résultats obtenus en mesure diélectrique sur les phénols dilués, que nous complétons par des résultats sur d'autres phénols possédant des liaisons hydrogène intramoléculaires.

La quatrième partie est consacrée à une publication sur des relaxations diélectriques de phénols sous forme concentrée, où nous montrons la différence entre le cas où la relaxation est influencée essentiellement par des interactions intermoléculaires et le cas où il s'agit d'une relaxation gouvernée par un processus d'effet tunnel dont le principal paramètre est le paramètre de couplage tunnel (Δ_0) déduit des propriétés de la molécule isolée. Enfin, nous terminons ce chapitre par une communication présentée à ICMC Non-Metallic Materials at low temperature II (Genève Août 1980), dans laquelle les aspects pratiques des résultats sur les phénols sont abordés ; en particulier les pertes dues aux antioxydants de cette famille.

IV.2.1. GENERALITES SUR LES MOLECULES DE PHENOLS

IV.2.1.1. La molécule de phénol

La molécule de phénol est plus généralement les molécules dérivées du benzène ont été très largement étudiées dans le passé et les principaux résultats sont connus depuis très longtemps (1). Les propriétés chimiques de la molécule s'expliquent à partir de sa structure ; celle-ci est considérée comme un état de résonance entre diverses formes décrites par différents schémas de valence possibles. L'oxygène dans le cas des phénols (et plus généralement lorsque l'atome adjacent au carbone benzénique possède au moins une paire d'électrons non liés), peut donner une paire d'électrons au noyau aromatique par hybridation des orbitales p de l'oxygène et des orbitales π du noyau. L'état de la molécule se décrit en ajoutant aux schémas I, II de résonance de la molécule de benzène, les schémas III, IV, V dans lesquels la liaison C-O à un caractère de double liaison.



Ce modèle explique au moins qualitativement les propriétés chimiques de la molécule de phénol. La diminution de la densité électronique au niveau de l'oxygène favorise l'ionisation du proton et donne ainsi au phénol un caractère plus acide que dans les alcools aliphatiques. De même, l'augmentation

de la densité électronique en position ortho et para, accroît la réactivité de ces positions au détriment des positions méta⁽²⁾. D'autre part, le caractère partiel de double liaison de la liaison CO impose que dans les configurations d'énergie minimale, le proton soit situé dans le plan du noyau aromatique.

Les mesures spectroscopiques ont fortement contribué à la connaissance de cette molécule. Les premières mesures réalisées dans l'infra-rouge ont permis d'étudier la vibration de l'hydroxyle autour de 3600 cm^{-1} . Avec le développement des techniques le domaine de fréquence s'est étendu jusqu'aux micro-ondes. Le spectre micro-onde du phénol est celui d'une molécule possédant un degré de liberté interne, elle peut être considérée comme étant composée d'un squelette rigide (le radical phényle possédant la symétrie C_{2v}) sur lequel est greffé un rotor (l'hydroxyle de symétrie C_s) capable de tourner autour d'un axe de symétrie du squelette et possédant un moment d'inertie petit devant celui du squelette.

Les premières mesures ont été faites par Kojima (3) en 1959 et la théorie développée par Quade (4). On peut retirer deux sortes d'informations d'un tel spectre. Tout d'abord, dans l'approximation de la molécule rigide, la détermination des différentes constantes d'inertie montre que le défaut d'inertie ($\Delta = I_c - I_a - I_b$) a une valeur faible et donc que la configuration d'équilibre de la molécule est plane. D'autre part, de nombreux doublets indépendants de J, observés dans le spectre, permettent de déterminer le doublet de l'état fondamental de torsion ($\Delta_0 = 56 \text{ MHz}$).

A partir de ces données la barrière de potentiel à la torsion peut être calculée en supposant une structure pour C-OH, et une variation sinusoidale du potentiel $V(\alpha) = \frac{V_2}{2} (1 - \cos 2\alpha)$. La torsion pure est régit par l'équation de Schrödinger une dimension :

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \Psi + \frac{V_2}{2} (1 - \cos 2\alpha) \Psi = E \Psi$$

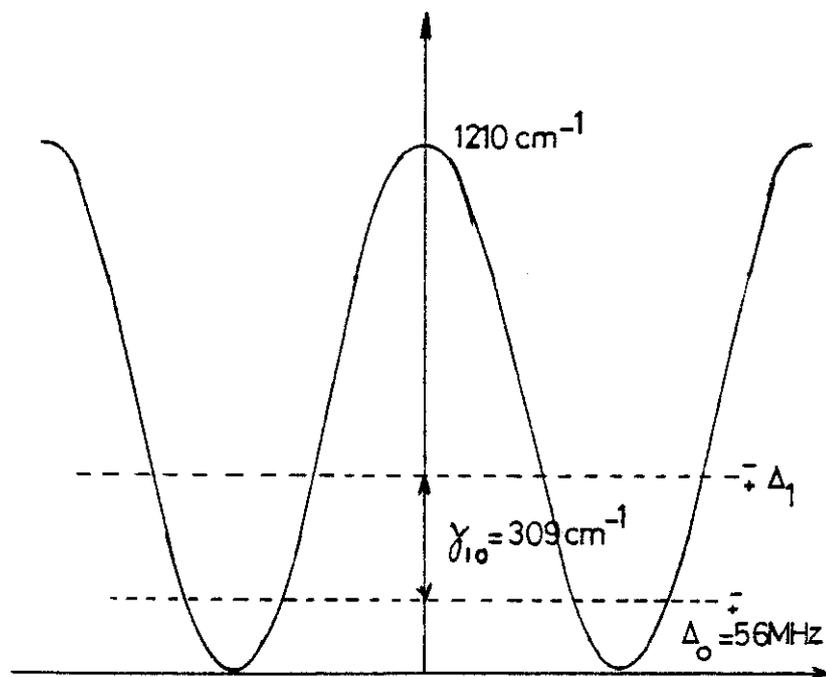
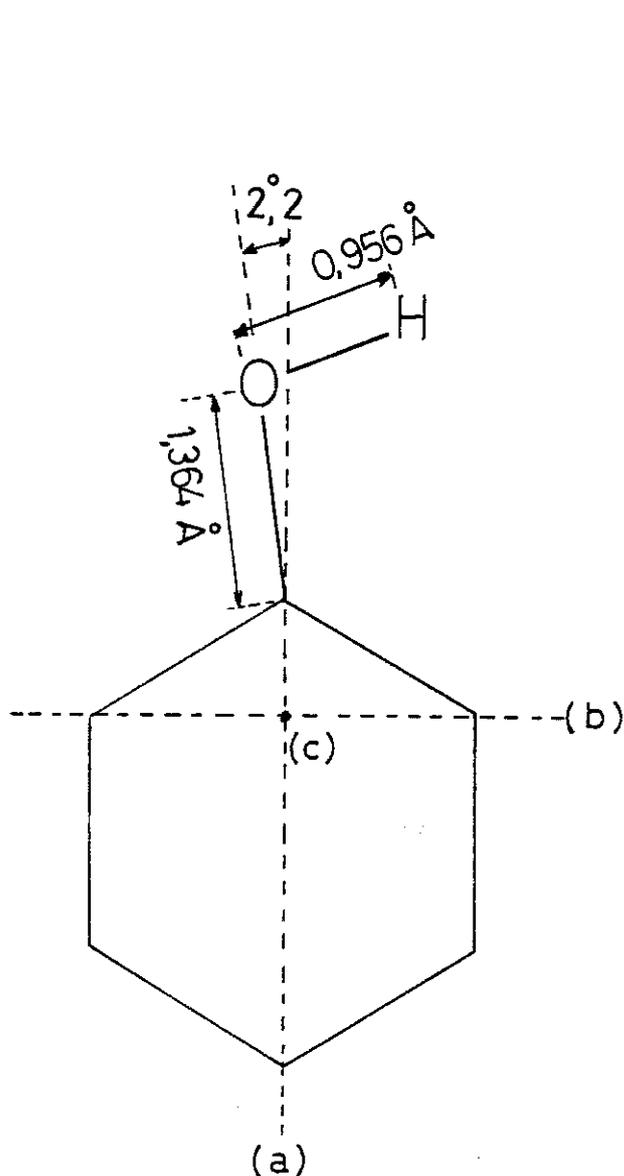
(I est le moment d'inertie réduit)

Celle-ci se ramène à une équation de Mathieu après changement de variable $\alpha' = \frac{\pi}{2} + \alpha$.

$$-\frac{d^2}{d\alpha'^2} \Psi(\alpha') + s \cos^2 \alpha' \Psi(\alpha') = b(\alpha')$$

avec $s = \frac{V_2}{\hbar^2/2I}$ et $b = \frac{E}{\hbar^2/2I}$

Pederson et al (5) ont déterminé la structure la plus probable grâce à l'étude des différentes espèces monodeutérées. Ils proposent $CO = 1,364 \text{ \AA}$, $OH = 0,956 \text{ \AA}$, $\angle COH = 109^{\circ},0$, et $2,2$ comme valeur de l'angle entre CO et l'axe a . Cette structure conduit à un moment d'inertie par rapport à l'axe a , qui est aussi l'axe de rotation, de $1,25 \times 10^{-47} \text{ kg.m}^2$, soit une valeur de 23 cm^{-1} pour $h^2/2I$.



Les niveaux excités de l'état de torsion se déduisent du spectre infra-rouge lointain (6) (7), en particulier l'écart entre le fondamental et le premier excité est de 309 cm^{-1} , la hauteur de barrière correspondante est de 1213 cm^{-1} .

IV.2.1.2. Les phénols substitués

Les principales propriétés décrites pour les phénols se retrouvent qualitativement pour les différents phénols substitués de façon symétrique. Le potentiel dans lequel l'hydroxyle se déplace, garde son caractère de double puits symétrique, mais la hauteur de barrière est modifiée. Celle-ci est la résultante de plusieurs effets possibles lorsque l'on ajoute des substituants en position ortho, méta ou para :

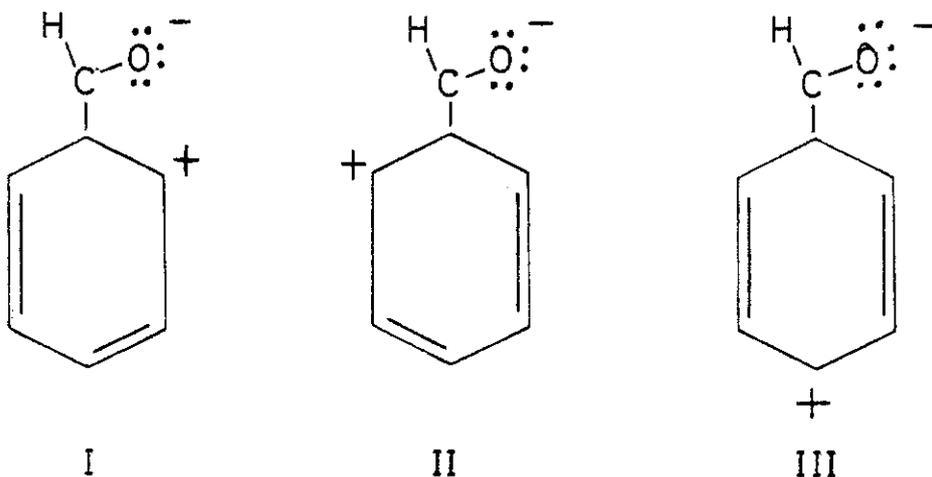
1) L'effet stérique. Les groupements volumineux en position ortho ont tendance à rejeter le proton hors du plan et donc doivent entraîner une diminution de la conjugaison de l'oxygène et du noyau aromatique. Ce terme pourrait être introduit en ajoutant un terme supplémentaire dans le potentiel :

$$V(\alpha) = \frac{V_4}{2} (1 + \cos 4\alpha)$$

2) L'effet inductif. Il apparaît lorsque le groupement de substitution est plus ou moins électronégatif que l'hydrogène. Cela se traduit par une modification de la densité électronique en particulier en position para ou ortho.

3) L'effet de mésomérie. Il modifie aussi la densité électronique en position para et ortho, comme le montre les formules de résonance écrites pour le phénol, et masque très souvent l'effet inductif.

Il faut donc distinguer deux types de groupements ⁽¹⁾ : ceux qui, comme l'hydroxyle du phénol donnent des électrons au noyau aromatique, tel que CH₃, F, Cl, Br, I, NH₂ ; et ceux qui au contraire peuvent prendre des électrons au noyau tel que -C(=O)_{OH}, -C(=O)_H, -NO₂. Dans ce cas, on observe une diminution de la densité électronique en position ortho et para suivant des schémas du type :



Selon cette analyse la hauteur de la barrière des phénols substitués sera très profondément affectée par des substitutions en position 2, 6, 4 et peu influencée par des substitutions méta.

La comparaison des phénols substitués en position para est un moyen tout indiqué pour étudier l'effet de mésomérie. La substitution en position para d'une molécule de phénol de groupements tels que CH_3 , Cl , Br , ... qui sont, comme l'hydroxyle donneurs d'électrons, entraîne une diminution de la conjugaison de l'hydroxyle et donc diminue la hauteur de la barrière. La substitution de groupements accepteurs d'électrons comme $\text{C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{>} \\ \text{OH} \end{matrix}$, $-\text{NO}_2$, ... accroît au contraire la conjugaison de l'hydroxyle et augmente la hauteur de barrière.

L'explication de "l'effet ortho" est beaucoup plus délicate puisqu'il est la résultante d'un effet de mésomérie, d'un effet stérique, et aussi de la possibilité de liaison d'un groupement ortho fortement électronégatif avec l'hydroxyle par liaison hydrogène intramoléculaire.

Une autre conséquence importante de la modification de la densité électronique par effet inductif ou par effet de mésomérie est la variation du moment dipolaire. Il ne peut plus être considéré comme étant la somme des moments dipolaires de chaque constituant de la molécule ; entraînant par là une limitation au concept de moment dipolaire d'un groupe qui ne peut pas être isolé de la distribution électronique totale (8).

REFERENCES

1. L. PAULING, The nature of the chemical bond. Cornell University press, Ithaca, New York. (Third Edition 1960).
2. H.H. JAFFE and M. ORCHIN, Theory and applications of ultraviolet spectroscopy, J. Wiley, New York (1962).
3. T. KOJIMA, "Potential barrier of phenol from its microwave spectrum" J. Phys. Soc. Japan 15 (1960), 284-287.
4. C.R. QUADE, "Internal rotation in completely asymmetric molecules. III. Theory for molecules with twofold potential barriers". J. Chem. Phys. 47 (1967), 1073-1090.
5. T. PEDERSON, N.W. LARSEN, L. NYGAARD, "Microwave spectra of the six mono-deuteriophenols. Molecular structure, dipole moment, and barrier to internal rotation of phenol". J. Mol. Structure 4 (1969), 59-77.
6. H.D. BIST, J.C.D. BRAND and D.R. WILLIAMS. "The vibrational spectrum and torsion of phenol", J. of mol. spectroscopy 24 (1967), 402-412.
7. N.W. LARSEN and F.M. NICOLAISEN, "Far-infrared gas spectra of phenol, 4-fluoro-phenol, thiophenol and some deuterated species : barrier to internal rotation". J. of mol. struc. 22 (1974), 29-43.
8. N.E. HILL, W.E. VAUGHAN, A.H. PRICE, M. DAVIES, "Dielectric properties and molecular behaviour", Van Nostrand Reinhold Company, London (1969).

IV.2.2. :

Chemical Physics 52 (1980) 97-110
 © North-Holland Publishing Company

DIELECTRIC RELAXATION OF DILUTED PHENOLS BY INTERNAL ROTATION

R. ISNARD*, G. FROSSATI, J. GILCHRIST and H. GODFRIN

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S., 38042 Grenoble-Cedex, France

Received 20 March 1980

Phenol, twenty-one phenol derivatives, two phenol-OD derivatives and three thiophenols all exhibit dielectric relaxations at low temperatures in dilution in hydrocarbon media. The relative relaxation rates throughout the series correlate well with published microwave and far-infrared spectroscopic data. The rates vary slowly with temperature up to about 40 K and thereafter rapidly. From the variation of the relaxation strength of 4-methyl-2,6-di-tert-butyl phenol between 3.5 mK and 750 mK the tunnel-splitting of the ground torsional state is found to take values ranging from 100 MHz to 800 MHz. At the lowest temperatures the mean relaxation rate (but not the relaxation strength) has an unexplained field dependence in remarkably small ac measuring fields.

1. Introduction

Phenol has long been studied by infrared spectroscopy and it has long been known that its molecule tends to be planar on account of a coupling between the unbonded p electrons of the oxygen and the π electrons of the benzene ring which gives the C-O link something of a double-bond character [1]. The same is true of many substituted phenols [2]. In fact the phenol molecule may be regarded as consisting of a rigid C_s top (the hydroxyl group) attached to a rigid C_{2v} frame (the phenyl group). If α is the dihedral angle between the oxygen coordination triangle and the ring, the molecule has two equivalent conformations with $\alpha = 0$ and $\alpha = \pi$, and this causes the 56 MHz splitting of the ground torsional state, as witnessed by numerous microwave doublets of 112 MHz splitting [3]. The conformational potential is fairly accurately of the form $V_2 \sin^2 \alpha$ with $V_2 \approx 1200 \text{ cm}^{-1}$ [4, 5]. On account of the permanent dipole moment of the order of 1.5 D directed at

a wide angle from the axis of rotation, phenol and its derivatives exhibit dielectric relaxations corresponding to hindered internal rotations in addition to relaxations arising from reorientation of the entire molecules. Davies and Meakins [6] first resolved and identified these two relaxations for a phenol derivative (2,4,6-tri-tert-butyl phenol) in solution in a non-hydrogen-bonding solvent (decalin). Their work was followed by several other microwave absorption studies on phenols in decalin or cyclohexane solution at temperatures above 200 K [7-10] as well as in aromatic solvents in pure crystalline form.

Meanwhile, Thomas and King [11] noticed that polyethylene treated with the antioxidant "ethyl 330" had a dielectric relaxation in the kilohertz range at 4.2 K. The molecule of "ethyl 330" (also known as "ionox 330") contains three 2,6-di-tert-butyl phenol groups and it was subsequently found that 2,6-di-tert-butyl phenol (DBP) and its derivatives all relax at liquid helium temperature when diluted in suitable non-dipolar media such as polyethylene, polypropylene and paraffin [12, 13]. 4-methyl-2,6-di-tert-butyl phenol (MDBP) is representative

* Also Laboratoire d'Electrotechnique, Institut National Polytechnique de Grenoble, France.

of this class of compounds and as an antioxidant is habitually added to a wide variety of organic products commonly being known as BHT (butylated hydroxy toluene). MDBP and related antioxidants interrupt free-radical-propagated oxidation reactions by allowing their hydroxy hydrogens to be abstracted leaving stable phenoxy free radicals. This feature, the stability of the radicals, has also led to the intensive study of MDBP by ESR and other magnetic resonance techniques [14–16]. The essential feature of interest at liquid helium temperature was the hindered rotation of the 4-methyl groups. The motions of the tert-butyl groups and their methyls only become significant above 77 K, as witnessed by recent proton-spin relaxation studies [17], which also revealed a significant participation of the hydroxy protons [18]. However, these were all studies of pure MDBP in powdered or monocrystalline form where interactions between the dipolar groups might be expected to influence the hydroxy proton motions.

Our present intention has been to study the dielectric relaxations of unassociated molecules at low temperatures. We report an experimental investigation of phenol, many of its derivatives and several thiophenols, all of them diluted in hydrocarbon media and at temperatures below 100 K, where there are reasonable grounds for attributing all relaxations to internal rotations, and regarding the reorientation of entire molecules as highly improbable. In discussing the relaxation rates we shall refer to the phonon-assisted tunnelling model which has already served to describe many low temperature relaxation phenomena including OH group reorientations in alkali halide crystals [19] and also in polyethylene [20]. Five sections, sections 3 to 7, deal with five different classes of phenol derivatives. Each section contains an account of the experimental results and discussion. The longest deals with DBP and its derivatives. The dielectric loss data are presented in terms of loss angle δ . $\delta \ll 1$ rad always, and to experimental accuracy it may be equated to $\tan \delta$, $\epsilon''(f)/\epsilon'(f)$ or to $\epsilon''(f)/\epsilon'(\infty)$, where $\epsilon'(\infty) \approx 2.2$ for the hydrocarbon media.

2. Sample preparations and experimental methods

The phenols were all obtained commercially (see appendix) and were used without further purification. They were either diffused into a polymer film or dissolved in a solvent liquid at room temperature. The use of a polymer suggested itself because of Thomas and King's [11] experiment. In fact it is not new, and was used by Jakobsen and Brasch [21] for their far-infrared studies, and proved to be a particularly effective way of obtaining unassociated phenol molecules. We would take an additive-free polymer film of 100–150 μm thickness and immerse it in a heptane solution of the phenol for a few hours at 30–50°C. Afterwards we would clamp it between indium electrodes. Alternatively, we would prepare a phenol solution and pour it into a recipient containing an air-spaced capacitor. Viscous paraffin (Merck, product 7160) was the preferred solvent in that case. CCl_4 and heptane were unsatisfactory, doubtlessly because of segregation when they crystallised upon cooling. The solutions had some obvious advantages over the polymer films but our method of using them is open to criticism because there was no allowance for the differential contractions of the dielectric and electrode system upon cooling. They provided much valuable information but whenever possible we used both solutions and polymers to confirm doubtful or unexpected results.

The experimental methods were described recently [22]. Most of the time we used a transformer capacitance bridge between 10 Hz and 10 kHz, and used the pure solvent or polymer whenever necessary as a reference capacitor.

3. 2,6-di-tert-butyl phenol and derivatives

The general features of the dielectric loss curves at 1.5–4.2 K are already known [11–13, 23]. The $\delta(\log f)$ curves of loss angle as a function of $\log(\text{frequency})$ are fairly symmetrical but much broader than a Debye dispersion, the

area under a curve being nearly twice the area under a Debye curve of the same peak loss, δ_m . As T increased from 1.5 to 4.2 K the curves translated upwards in frequency and the relaxation strength increased by about 10% [23]. These features do not seem to differ appreciably from one DBP derivative to another or depend notably on the polyolefin or paraffin medium. Now, we have followed the relaxation of one DBP derivative up to 67 K. This was 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy benzoic acid (DBP acid) which we studied at 7.0 mg mole/l in paraffin, the solubility being aided by the addition of a trace of *n*-butanol. Above 4.2 K, δ_m increased by a further 10% while the $\delta(\log f)$ curve continued to shift to higher frequencies but remained much the same shape. In the other direction we followed the relaxation of MDBP down to 3.5 mK in a dilution refrigerator.

3.1. MDBP below 1 K

We used a poly-4-methyl-1-pentene film containing about 40 mg mole/l of MDBP as estimated from the order of magnitude of the dielectric loss. The capacitor was placed in the mixing chamber of the refrigerator. As thermometers we used CMN (mutual inductance), platinum (χ and T_1 by pulsed NMR at 250 kHz) and a Pomeranchuk cell as described by Frossati et al. [24]. The loss isotherms are shown in fig. 1. We recorded the corresponding capacitance variation data. The main feature is a marked dependence of relaxation strength on temperature, especially around 10–30 mK. In this region the data also became notably voltage-dependent with fields of the order of 1 kV/m. With increasing voltages the loss curves became broader and flatter and the mean relaxation rate shifted to higher frequencies while the relaxation strength (\propto area under loss curve) remained virtually unchanged. Superposition of a dc bias of 9 V (≈ 70 kV/m) had no discernible effect on the 11 mK loss curve at any ac voltage level. It is unlikely that dissipation caused a significant rise of sample temperature with ac voltage because this would have resulted primarily in an increased relaxation strength.

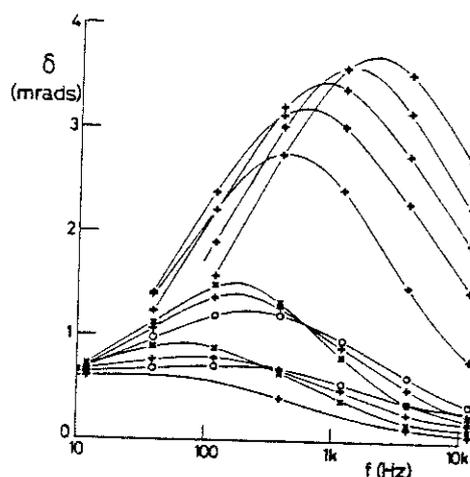


Fig. 1. Loss angle (milliradians) of a poly-4-methyl-1-pentene film containing MDBP as a function of frequency at different sample temperatures and measuring voltages. \times 25 mV, $+$ 100 mV, \circ 250 mV across the 130 μm sample thickness. Temperatures were 3.5 mK (lowest curve), 6.5 mK and 11 mK (each at three voltages), 36.5 mK, 108 mK, 222 mK, 390 mK and 750 mK (highest peak).

There was some evidence of possible sample heating due to measuring voltage at 3.5 mK and below, and with fields exceeding 1 kV/m, but the voltage effect at 6.5 mK and 11 mK requires some other explanation. We note that if $p_0 = 2$ D and $E = 1$ kV/m, $p_0 E \ll kT$ since $k^{-1} p_0 E \approx 0.4$ mK.

Although this is the first time we report such an effect in detail, this is not the first time we observe it. We earlier studied oxidised polyethylene containing hydroperoxide groups but reported and used only $E \rightarrow 0$ data, while noting that the response became field dependent in fields of the order of 10 kV/m [25]. The nature of that field dependence was in fact the same as in the present case except that the temperatures and the fields there involved were both about ten times greater.

3.2. Loss peaks and relaxation strengths

Comparison of the different relaxation strengths at 4.2 K showed that the loss curves were generally of a similar shape, so we took

δ_m , which could be ascertained more readily, to be sufficiently representative. First we studied MDBP in paraffin as a function of concentration, c . δ_m was fairly accurately proportional to c between 400 $\mu\text{g mole/l}$ and 40 mg mole/l , but $c^{-1}\delta_m$ tended to fall off outside these limits (see fig. 2). We understood this to mean that the relaxation was due to unassociated MDBP molecules and that the fall-off was due to intermolecular coupling of a dipole-dipole or hydrogen bonding type. At low concentrations this would be with impurities or the container walls and at high concentrations self-association of MDBP. We investigated these effects by deliberately adding impurities to a 4 mg mole/l solution. 3% of benzene reduced δ_m by 11% and 3% of isoamyl acetate reduced it by 70%. Thus the impurity with a permanent dipole had the more drastic effect, but the symmetrical π -bonded molecule also made a noticeable impression. The relaxation of MDBP dissolved in a viscous polystyrene-paraxylene mixture was weak, and in dibutyl sebacate there was no discernible relaxation at all [13]. These results differ remarkably from the room-temperature microwave absorption data. For example 2,4,6-tri-tert-butyl phenol relaxed almost as strongly (though twice as slowly) in dioxane as in decalin [7] and MDBP relaxed normally in paraxylene solution at 25°C [8].

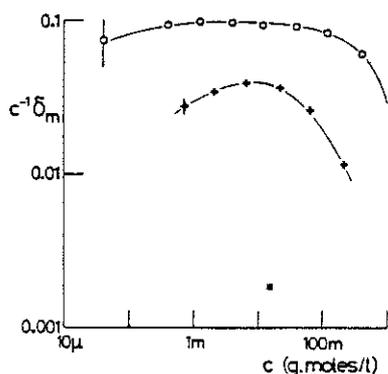


Fig. 2. Ratio of loss peak, δ_m (radians) to concentration c (g mole/l) of three phenol derivatives in solution in paraffin. \circ MDBP at 4.2 K, + 2,3,6 tri-chlorophenol at 77 K, \times 3-pentadecylphenol at 4.2 K.

We examined DBP and three other derivatives (2,4,6-tri-tert-butyl phenol, "DBP acid" and "ethyl 330") in paraffin in the middle concentration range and found the same $c^{-1}\delta_m$ value as for MDBP, of 0.093 ± 0.003 radians per (g mole/l). DBP in decalin (cis and trans mixture) solution also had $c^{-1}\delta_m = 0.093$ rad (g mole/l) $^{-1}$. We also compared $c^{-1}\delta_m$ for different antioxidants at supposedly known concentrations in polymers. Our own data on seven samples were within a factor 2 of 0.093 rad (g mole/l) $^{-1}$ but Thomas and King's [11] were lower and Yano's [23] higher. Altogether, we may summarise by stating that $c^{-1}\delta_m$ is of the order of 0.1 rad per (g mole/l) for a variety of solvents and over a fairly wide temperature range. If at temperature T all the DBP-type molecules participated freely we should have found a relaxation strength of $\frac{1}{3}(\epsilon_0 k T)^{-1} n p_0^2$. Putting $p_0^2 = 3.15 \text{ D}^2 [(1.5 \text{ D})^2$ enhanced by the Lorentz factor for a hydrocarbon medium] and replacing n (m^{-3}) by c (g mole/l) this becomes $50 T^{-1} c$. In fact we found a relaxation strength of approximately $1.8 \pi \epsilon \delta_m$ or (with $\epsilon = 2.2$) $1.2 c$, which suggests that practically all DBP molecules were participating at $T \approx 40$ K and upwards but at lower temperatures only a fraction of them were. Intermolecular interactions were doubtlessly responsible for this. Disturbing the two-fold symmetry of the potential function $V(\alpha)$ they presumably caused $V(0)$ and $V(\pi)$ to differ randomly by an amount V_1 , where V_1 had a distribution width of about 60 cm^{-1} . Very roughly, those DBP molecules for which $V_1 < 2kT$ would participate effectively in the relaxation at temperature T .

3.3. Relaxation rates

For a given DBP derivative in a given medium, the mean relaxation rate or frequency, f_m , of the peak δ value did not depend noticeably on concentration. First we mention how f_m of DBP itself at 4.2 K depended on the medium. In high density polyethylene, poly-1-butene, viscous paraffin, polypropylene, decalin and poly-4-methyl-1-pentene the peak appeared

at 1.45 kHz, 2.9 kHz, 3.1 kHz, 3.95 kHz, 4.0 kHz and 7.5 kHz [13], respectively (value for polypropylene amended). We can understand this variation in terms of the phonon-assisted-transition model, assuming that one-phonon processes dominate, as usual for $T \leq 4.2$ K, and that the dipolar group can be regarded as an elastic "point-dipole" in an elastic continuum. Then the relaxation rate should vary as $\rho^{3/2} \gamma^{-5/2}$, where ρ is the density and γ an appropriate elastic modulus [20]. Using the 4.2 K Young's modulus data of Crissman et al. [26] we compared the variation of f_m with $\rho^{3/2} \gamma^{-5/2}$ and found a distinct correlation (fig. 3).

Secondly, we report the effects of different substituent groups at the para- or 4-position of the DBP. As table 1 shows, the alkyl groups increased the 4.2 K relaxation rate by a factor of 2 or 3 but the carboxyl group decreased it quite remarkably.

Our third and fourth parameters were the temperature and the hydroxy hydrogen isotope. The remarkable effects of changing these are shown in fig. 4. Around 4.2 K the deuteration shift factor was of the order of 10^4 , thus one or other peak was necessarily out of the experimental range and its position had to be found by extrapolation. For the temperature study we had to choose protonated samples with relatively low relaxation rates (medium and para-

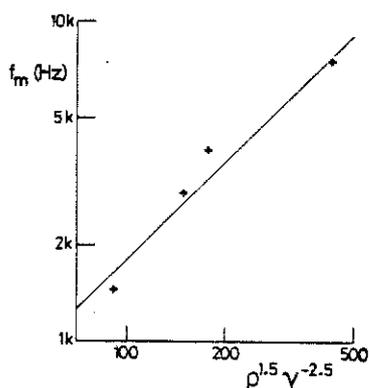


Fig. 3. Frequency loss peak of DBP in different polyolefins at 4.2 K as a function of polyolefin macroscopic properties. ρ denotes the density in kg m^{-3} and γ , Young's modulus in GN m^{-2} .

substituent) and a deuterated sample with a relatively high relaxation rate. The curves in fig. 4 are therefore closer together than would be the curves of strictly comparable DBP-OH and DBP-OD sample preparations. We deuterated the MDBP sample by recrystallising it from methanol- CH_3OD solution. We afterwards recrystallised some MDBP from CH_3OH solution and verified that in that case its relaxation curve was unaltered.

The f_m values increased rather slowly with temperature up to 40 K (up to 30 K for MDBP-OD) then increased rapidly. It looks as though a new relaxation mechanism is operative above 40 K (or 30 K). We suggest that the dominant relaxation mechanism below 40 K (30 K) is phonon-assisted tunnelling between the substates of the ground torsional state but that above 40 K (30 K) torsionally excited states are involved. According to Jakobsen and Brasch [21] the first torsionally excited states of DBP-OH and DBP-OD are at 280 cm^{-1} and 210 cm^{-1} , respectively. As we stated above, the deuteration shift factor between comparable DBP-OH and DBP-OD samples would be

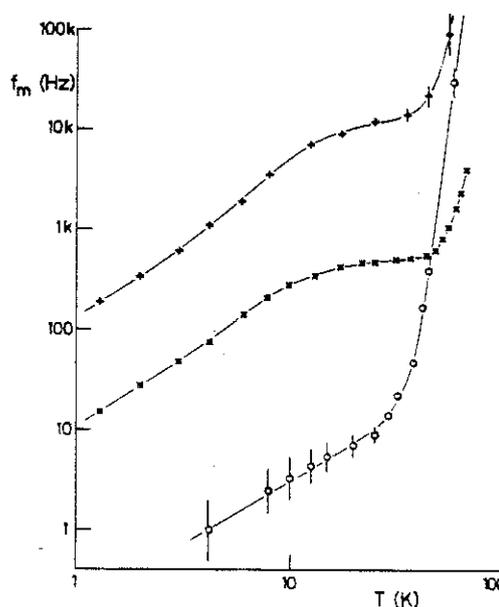


Fig. 4. Loss-peak frequencies as functions of temperature: + DBP in high-density polyethylene, x "DBP acid" in parafin, o MDBP-OD in polypropylene.

Table 1
Frequencies ($\pm 10\%$) of loss peaks of DBP and derivatives in different media at 4.2 K. The figures in brackets are the ratios f_m (derivatives)/ f_m (DBP)

Derivative		Medium		
name	para-substituent group	viscous paraffin	high density polyethylene	low density polyethylene
DBP	-H	3.1 kHz	1.45 kHz	1.3 kHz
MDBP	-CH ₃	11 kHz [3.5]	3.8 kHz [2.6]	5.6 kHz [4.3]
2,4,6-tri-tert-butyl phenol	-C(CH ₃) ₃	7.3 kHz [2.35]		
ethyl 330	-CH ₂ - 	6.8 kHz [2.2]	2.8 kHz ^{a)} 2.9 kHz ^{b)} [2.0]	3.3 kHz 3.5 kHz [2.6]
ionox 220	-CH ₂ - 			3.0 kHz [2.3]
irganox 1076	-(CH ₂) ₂ -  -O-C			2.6 kHz [2.0]
DBP acid		80 Hz [0.026]		

^{a)} Ref. [11]. ^{b)} Ref. [23].

approximately 10^4 near 4.2 K. Above 30 K this factor starts to decrease very appreciably. In the case of 2,4,6-tri-tert-butyl phenol we know [7] that at room temperature it is only 1.2 ± 0.4 , or in other words the relaxation time increases by only $(20 \pm 40)\%$.

3.4. Analysis of low temperature data

As we mentioned the areas under the $\delta(\log f)$ curves are nearly twice the areas under Debye curves of the same δ_m . Viewing this as due to a statistical spread of relaxation rates we took $\delta(\log f)$ of DBP in paraffin at 4.2 K and decomposed it into a set of ten Debye curves centred at equal intervals of $\log f$ extending from $f = 4^{-4}f_m$ to 4^5f_m where $f_m = 3.1$ kHz. From this we extracted a (geometric) mean relaxation rate of $2\pi \times 4.6$ kHz and a standard deviation of $[\langle(\ln \tau^{-1})^2\rangle - (\langle \ln \tau^{-1} \rangle)^2]^{1/2} = 1.94$ which corresponds to a factor of 7.0 in τ^{-1} . In the one-phonon regime generally valid below 4 K [20]

$$\tau^{-1} \approx 2\pi^{-1}h^{-4}\rho^{3/2}\gamma^{-5/2}b^2\Delta_0^2kT, \quad (1)$$

where Δ_0 is the splitting of an undisturbed molecule with $V_1 = 0$ and b is an elastic coupling parameter[‡]. ρ and γ are macroscopic properties of the medium as we have already mentioned but in fact γ is more likely to be a shear modulus than Young's modulus. Expression (1) allows for interaction with two transverse phonon modes. Anyway the spread of τ^{-1} values is attributable to a spread of Δ_0 or b or most probably both. Δ_0 of MDBP can be estimated independently from the data below 1 K. The splitting of any particular molecule is $(\Delta_0^2 + V_1^2)^{1/2}$ and its effective dipole moment $(\Delta_0^2 + V_1^2)^{-1/2}V_1p_0$ [20] and from these the relaxation strength can be readily calculated as a function of temperature either for fixed Δ_0 or for a dis-

[‡] Our definitions of Δ_0 and b , in keeping with recent usage, differ from Phillips' [20] by a factor two, and an erroneous extra π factor has been removed.

tribution of Δ_0 (as in ref. [25]). This we did and fitted the data as in fig. 5. The better fit was obtained by assuming a Δ_0 distribution corresponding to the τ^{-1} distribution of the DBP relaxation we analysed. The (geometric) mean value of Δ_0 for the MDBP is then 14 mK or 290 MHz and its standard deviation factor is $(7.0)^{1/2}$. The corresponding b value is $\approx 500 \text{ cm}^{-1}$ or 60 meV.

3.5. Comparison with existing data

The present data are a logical extrapolation to lower temperatures of the observations of Davies and Meakins [6] and Gough and Price [7] on 2,4,6-tri-tert-butyl phenol in decalin solution. At 20°C the relaxation strength was as expected for a dipole of 1.5 D while f_m was approximately 30 GHz and its temperature variation was described by an activation energy, E_a , of $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ which is the approximate value of V_2 as evaluated below in section 8. If $f_m = f_0 \exp(-E_a/kT)$, the pre-exponential factor f_0 is 4 THz which is the order of magnitude of the torsional frequency γ_{01} . This simple activation law is certainly not valid all the way down to 60 K because there it would predict $f_m \approx 200 \text{ Hz}$ instead of $\approx 200 \text{ kHz}$ as found for DBP. At 60 K and perhaps up to $\approx 200 \text{ K}$ the dominant relaxation mechanism doubtless involves tunnelling transitions between the

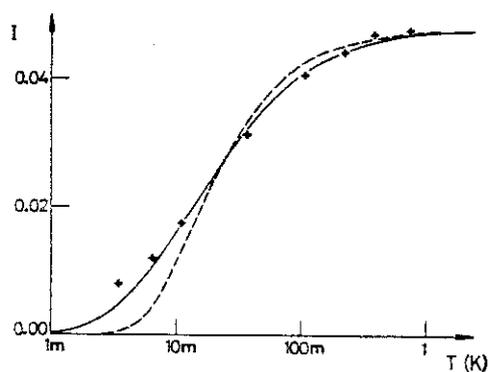


Fig. 5. Relaxation strength of MDPE in poly-4-methyl-1-pentene as a function of temperature. The dashed curve is a fit for a fixed tunnel splitting of 16 mK and the continuous curve a fit for a distribution of Δ_0 values.

substates of the lowest torsionally excited states. Gough and Price [7] also studied the 4-formyl derivative of DBP. They were unable to identify its phenolic-group relaxation but deduced that this must have been blocked probably on account of changes in the C-O bond caused by the mesomeric effect of the formyl group. Possibly the blocking was also partly due to self-association of solute molecules, but the present work indicates that a para-substituent carboxyl group has a mesomeric effect of the type suggested, since the "DBP acid" relaxed much more slowly than DBP (table 1) corresponding to a V_2 value of the order of 1250 cm^{-1} rather than 1000 cm^{-1} .

4. Other 2,6-di-alkyl phenols and their derivatives

2,6-dimethyl phenol ("DMP"), like DBP had a fairly symmetrical loss curve $\delta(\log f)$ covering an area about twice that of a Debye curve of the same peak value. Like the "DBP acid" we followed its loss peak between 1 K and 60 K and found that over this range δ_m increased by 20–30%, while so far as we could ascertain the shape of the curve did not change significantly. The ratio $c^{-1}\delta_m$ was lower than for DBP and never exceeded 0.03 rad per (g mole/l). It was also more concentration dependent and impurity dependent. Addition of 3% of benzene to DMP in paraffin caused δ_m to decrease by 20%, and 1.4% of isoamyl acetate by 96%. From 1 K to 60 K DMP relaxed more slowly than DBP by a factor between 5 and 10. Fig. 6 shows $f_m(T)$ of DMP in high-density polyethylene and in paraffin. The two curves came together near 40 K. In paraffin, f_m remained unchanged at $2.2(\pm 0.1) \text{ kHz}$ between 18 K and 40 K.

The effect of 4-methyl substitution on DMP was the same as on DBP, an upwards shift of relaxation rate. At 4.2 K in paraffin, f_m increased from 380 Hz (DMP) to 1.1 kHz (2,4,6-trimethyl phenol). Meta-substitution had the opposite effect. f_m decreased to 270 Hz [2,3,6-trimethyl phenol]. $c^{-1}\delta_m$ of the unsym-

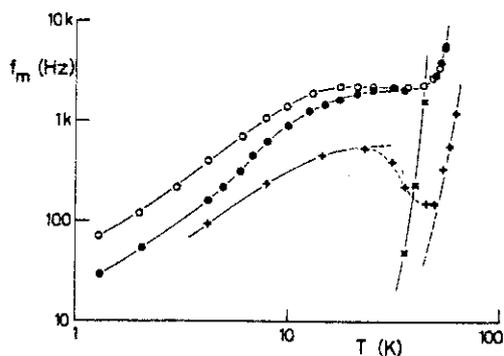


Fig. 6. Loss-peak frequencies as functions of temperature: ● DMP in high density polyethylene, ○ DMP in paraffin, + pentafluorophenol in paraffin, × pentafluorothiophenol in paraffin.

metrical 2,3,6-trimethyl phenol did not differ appreciably from $c^{-1}\delta_m$ of DMP or of 2,4,6-trimethyl phenol. On the other hand, an ortho-unsymmetrical derivative, 2-tert-butyl-6-methylphenol had $c^{-1}\delta_m \approx 0.002$ only and even this could well have been due to DBP and DMP impurities. The two conformations of 2-tert-butyl-6-methyl phenol differ in free energy at room temperature by about 400 cm^{-1} [27].

The relaxation of 2,6-diisopropyl phenol was intermediate in both strength and frequency between those of DBP and DMP. In the paraffin solution at 31 mg mole/l and at 4.2 K we found $c^{-1}\delta_m = 0.031$ and $f_m = 2.0 \text{ kHz}$.

5. 2,6-di-halo-phenols and their derivatives

The $\delta(\log f)$ curves of the 2,6-di-halo-phenols were again of roughly the same shape, enclosing an area twice that of a Debye curve of the same δ_m value. The relaxations were orders of magnitude slower and we mainly observed them at 77 K. $c^{-1}\delta_m$ was concentration and impurity dependent. A typical example of the concentration dependence is shown in fig. 2. We understand this as for the MDBP except that there was no distinct concentration range where the molecules could be regarded as virtually all unassociated. In the case of 2,4,6-trichlorophenol (*s*-TCP), addition of 3% of ben-

zene to its paraffin solution caused δ_m to drop by 36%, and addition of 1% of isoamyl acetate, by 80%. We also found that it was necessary to store the products in a dessicator prior to use. The f_m values at 77 K in paraffin are listed in table 2. f_m values in polyethylene or polypropylene were not significantly different. The chlorinated and brominated phenols behaved very similarly. Para- and meta-halo substitution, respectively, increased and decreased f_m without significantly changing $c^{-1}\delta_m$. There is a striking correlation between relaxation time and first torsional excitation energy γ_{01} , together with V_2 . From one halo-phenol derivative to another, $\ln(f_m)$ varies more than $(-\gamma_{01}/kT)$ but not so much as $(-V_2/kT)$.

It was not possible to follow the loss peaks of the halo-phenols over a wide temperature range, but it was possible to estimate roughly how the relaxation rate behaved down to liquid helium temperature by extrapolation. Fig. 7 shows isochronal loss plots for *s*-TCP and it seems that $f_m(T)$ must look rather like $f_m(T)$ of DBP and DMP, with the characteristic plateau from about 18 K to 40 K where it would take a value near 5 Hz. Over the limited temperature ranges where we could follow them the f_m 's of *s*-TCP-OH and *s*-TCP-OD are shown as a conventional Arrhenius plot in fig. 8. The "*s*-TCP-OD" prepared by recrystallisation from

Table 2

Frequencies ($\pm 10\%$) of loss-peaks of the halo-phenols in paraffin at 77 K, together with first torsional excitation energies γ_{01} ($\pm 2 \text{ cm}^{-1}$) and V_2 barrier ($\pm 20 \text{ cm}^{-1}$) as given by Denisov and Sheikh-Zade [37]

	f_m (Hz)	γ_{01} (cm^{-1})	V_2 (cm^{-1})
2,3,6-trichlorophenol	23		
pentachlorophenol	27	407	2070
2,6-dichlorophenol	36	401	2010
2,6-dibromophenol	39		
2,4,6-tribromophenol	80	395	1960
2,4,6-trichlorophenol ("s-TCP")	100	393	1935
pentafluorophenol	> 10 k		1280 ^{a)}

^{a)} Ref. [28].

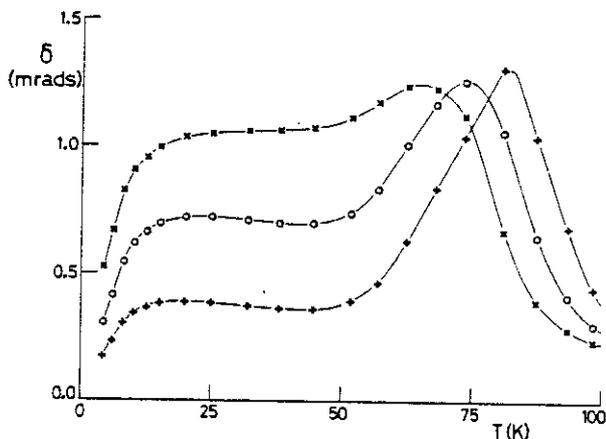


Fig. 7. Loss isochrones (δ in milliradians) of 2,4,6-trichlorophenol in polypropylene at: \times 12 Hz, \circ 39 Hz, $+$ 120 Hz.

CH_3OD , was of doubtful isotopic purity so we may have underestimated the isotope shift. Even so, we are clearly observing a transition region between tunnelling-dominated relaxation rates, and thermal-activation dominated rates, the latter less critically dependent on isotopic mass. The straight line corresponds to an

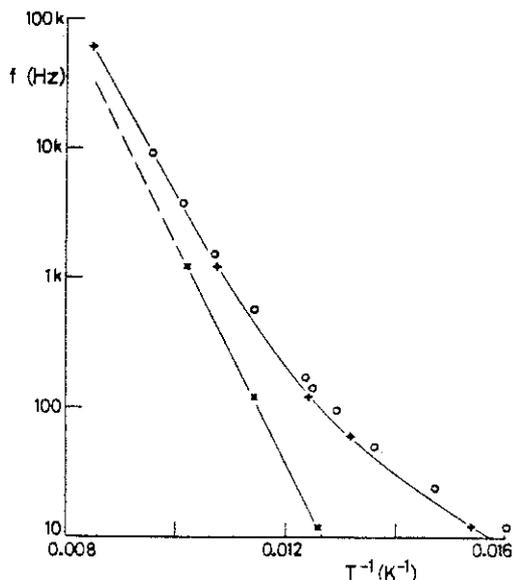


Fig. 8. Arrhenius plot of loss peaks of 2,4,6 trichlorophenol: \circ in high density polyethylene (isotherms), $+$ in paraffin (isochrones); \times 2,4,6 trichlorophenol-OD in paraffin (isochrones).

“activation energy” of 1330 cm^{-1} for *s*-TCP-OD, which is lower than V_2 but much higher than γ_{01} , the latter being near 300 cm^{-1} [28]. A similar transition region was observed for the visco-elastic relaxation of poly-methyl-methacrylate by internal rotation of a methyl group [29]. It seems that the dominant relaxation mechanism of the 2,6-dihalo phenols around 77 K must involve a rate-determining step other than thermal excitation to the first torsionally excited doublet, yet not complete thermal excitation over the barrier. This could either be a phonon-assisted transition between the first torsionally excited doublet states, or thermal excitation to higher torsional levels.

Alone amongst the phenol derivatives we studied, pentafluoro-phenol exhibited two distinct low temperature relaxations. Our sample was 99% pure, so impurities were unlikely to have been responsible. First we examined a paraffin solution at 34 mg mole/l and found a single loss peak which grew from $90\text{ }\mu\text{rad}$ at 4.2 K to $460\text{ }\mu\text{rad}$ at 54.8 K while $f_m(T)$ was non-monotonic (see fig. 6). A subsequent examination of a polypropylene sample at 26.6 K revealed two just-resolved loss peaks, the stronger one out of range below 10 Hz and the weaker one in the interval 100 Hz–1 kHz. Further studies to elucidate the origins of the two relaxations have been inconclusive so far. The pentafluorophenol must be particularly prone to associate by intermolecular hydrogen bonding, since the O-H...F bond is capable of being very strong yet intramolecular bonding of pentafluorophenol is apparently weak. The lower temperature relaxation could well be due to unassociated molecules with $V_2 \approx 1280\text{ cm}^{-1}$ [30] and the higher temperature relaxation to an associated species.

6. Phenol and ortho-unsubstituted derivatives

In sections 3–5 we reported relaxations of phenols substituted on the two benzene-ring sites adjacent to the hydroxy group. It is well-known that the substituents reduce the tendency of the molecules to associate either by causing a

steric hindrance (tert-butyl groups) or by providing intramolecular hydrogen bonding (halogens) and so reducing the tendency to form inter-molecular hydrogen bonds. We, therefore, expected the relaxations of phenol and its ortho-unsubstituted derivatives to be relatively weak and in fact found them so, as exemplified by the 3-pentadecyl phenol point in fig. 2. To record them reasonably accurately we had to work well beyond the absolute accuracy of the transformer bridge ($\approx 10 \mu\text{rad}$ in loss angle) and approach the limit of its sensitivity ($\approx 0.1 \mu\text{rad}$). We worked with matched pairs of polypropylene samples, one doped with phenol and one undoped. We cooled them together to 4.2 K and balanced the bridge with one then the other at each frequency. We also examined a solution of 3-pentadecyl phenol in paraffin, then the pure paraffin in the same recipient afterwards, but this was a distinctly less recommendable procedure than the concurrent study of a matched pair of samples. Fig. 9 shows the 4.2 K loss isotherms of phenol, para-cresol (4-methyl phenol) and 3-*n*-pentadecyl phenol. They are of the usual shape. 4-methyl substitution had the usual effect of increasing f_m . In this case f_m changed from 150 Hz to 460 Hz, a factor of 3.1 (cf. 2.9 for DMP and 3.5 for DBP). The 3-*n*-pentadecyl phenol sample was of low purity so its f_m value of 270 Hz is perhaps not to be taken seriously. We examined two different *m*-cresol samples of differing purity and in each case found $f_m = 160$ Hz, very near the phenol value. These results correlate roughly with the γ_{01} values of 312 cm^{-1} , 309 cm^{-1} , 298 cm^{-1} for *m*-cresol, phenol and *p*-cresol [21], respectively. We also examined polypropylene containing ortho-cresol. In spite of the lack of symmetry of this molecule the relaxation was stronger than of phenol or the other cresols, though weaker than DMP. This supports the notion that the energy difference between the cis and trans isomers is less than for 2-tert-butyl-6-methyl phenol [27]. At 290 Hz (4.2 K) the f_m value was also intermediate between those of phenol (150 Hz) and DMP (380 Hz), just as the γ_{01} value [21] is intermediate.

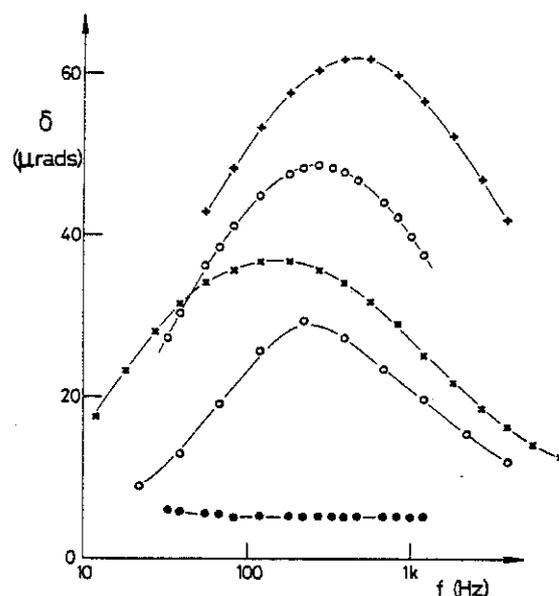


Fig. 9. 4.2 K loss isotherms (δ in microradians); \times phenol in polypropylene, $+$ para-cresol in polypropylene, \circ 3-pentadecylphenol in polypropylene (upper curve) and at 16 mg mole/l in paraffin (lower curve), all after subtraction of the undoped polypropylene or paraffin losses; \bullet one of the undoped polypropylenes as determined with the transformer bridge and its internal standard capacitors.

7. Thiophenols

We expected the thiophenol relaxations to be more readily observable than the phenol relaxations on account of the reduced tendency of these molecules to associate by hydrogen bonding. Their tendency to associate at all in solution was only fairly recently reported [31]. Also, in spite of the increased moment of inertia resulting from the longer S-H bond we expected them to relax faster on account of their much lower potential barriers [32, 33]. These expectations were confirmed since thiophenol and para-thiocresol in polypropylene had fairly symmetrical but very broad 4.2 K loss curves with $\delta_m = 1600 \mu\text{rads}$, $f_m = 900$ Hz for thiophenol (cf. $37 \mu\text{rad}$, 150 Hz for phenol) and $\delta_m = 880 \mu\text{rad}$, $f_m = 45$ kHz for *p*-thiocresol (cf. $62 \mu\text{rad}$, 460 Hz for *p*-cresol). The areas under the $\delta(\log f)$ curves between 10 Hz and 10 MHz were about three times the areas under Debye

curves of equal δ_m , but the losses were still very appreciable at the extremities of the 6-decade experimental range. This implies a wider spread of relaxation rates than for phenol and its derivatives, which can be understood in view of the less directional character of the sulphur coordination. The thio-molecules would be more liable to deformation by their polypropylene environments.

We also examined pentafluorothiophenol at 26 mg mole/l in paraffin. In shape the $\delta(\log f)$ curves were like those of the phenols rather than thiophenol and *p*-thiocresol, with $\delta_m \approx 350 \mu\text{rad}$ and $f_m(T)$ as shown in fig. 6. The molecule therefore relaxed much more slowly than thiophenol which is consistent with the notion that intra-molecular S-H...F hydrogen bonding is appreciable and increases V_2 to a value comparable to that of phenol [34].

8. Comparison of the differently substituted phenols

In comparing the relaxation rates of the different phenols and drawing conclusions from them with the aid of expression (1), there is some uncertainty about whether τ^{-1} changes because of Δ_0 or b or both since it varies as

$\Delta_0^2 b^2$. However, there are reasonable grounds for supposing that b may vary only within narrow limits though Δ_0 may change by three orders of magnitude. This is true, for example, of the set of hydroxyl doped alkali halides KCl, RbCl, KBr, RbBr and RbI for which, according to Kapphan [35], a quantity analogous to Δ_0 ranges from $\approx 1 \text{ GHz}$ to $\approx 50 \text{ kHz}$ while the analogue of b was found to remain between 10^4 and $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (1 eV and 2 eV). We would most confidently expect to find similar b values for molecules of similar morphology, and in particular for molecules differing only isotopically. With this in view we drew up table 3 to show the order-of-magnitude correlation between the relaxation rates and the spectroscopic data. The f_m values were observed or deduced by extrapolation, making allowance for the medium if other than paraffin. Δ_0 and γ_{01} values for thiophenol, phenol and phenol-OD are as quoted by Larsen and Nicolaisen [32] using data of Bist et al. [36] and others already cited. We completed the list of γ_{01} values with data of Jakobsen and Brasch [21] and Denisov and Sheikh-Zade [37], and added for Δ_0 of DBP the range of values we found for MDBP reduced proportionately to $f_m^{1/2}$. Now the theory of the internal rotation of molecules such as phenol was developed [38, 39] and applied [5, 40] in parallel with the spectroscopic studies.

Table 3

Order-of-magnitude correlation between relaxation rates and spectroscopic data. Δ_0 is the splitting of the ground torsional state, γ_{01} the first torsional excitation energy and V_2 the potential barrier

	Experimental data			Deduced values			
	f_m (Hz) (4.2 K, paraffin)	Δ_0 (MHz)	γ_{01} (cm^{-1})	$\hbar^2/2I$ (cm^{-1})	V_2 (cm^{-1})	Δ_0 (MHz) from Mathieu's equation	Δ_0 (MHz) from f_m ratios
thiophenol	700	820	90.9	9.74	266.7	(820)	135
DBP	3.1 k	60-420	280	(23.00)	1013	171	290
diisopropyl phenol	2.0 k		280	(23.00)	1013	171	230
DMP	380		295	(23.00)	1115	96	100
phenol	120	56	309.0	23.00	1213	(56)	(56)
2,6-dichlorophenol	≈ 0.2		401	(23.00)	1967	1.55	≈ 2
DBP-OD	≈ 0.3		210	(12.53)	996	1.55	≈ 2.5
phenol-OD		0.22	236.3	12.53	1243	(0.22)	

Although incorrect in principle [39], the reduction of the problem to Mathieu's equation in fact seems to be a rather good approximation [32] so we quoted the values of $\hbar^2/2I$ and V_2 obtained in this way for thiophenol, phenol and phenol-OD from the Δ_0 and γ_{01} data. For the di-ortho-substituted phenols we took the same $\hbar^2/2I$ then used γ_{01} with the tabulated solutions to Mathieu's equation to deduce V_2 and Δ_0 . In fact I in $\hbar^2/2I$ is a reduced moment of inertia involving the whole molecule but the correction is small and I may reasonably be supposed to represent the moment of the OH(OD) group attached to an infinite inertial frame. In the last column of table 3 we listed the Δ_0 values obtained by assuming that in every case b took the same value as of phenol so that $\Delta_0 \approx f_m^{1/2}$. With the possible exception of thiophenol the two lists of Δ_0 values are clearly correlated. It is particularly remarkable that the existing spectroscopic data alone could have enabled us to predict the four-decade deuteration shift of the relaxation time of DBP. Using the same argument we would estimate that the f_m value of phenol-OD, if ever measurable, would be 120 Hz reduced by 65000 or approximately 2 mHz. The case of DBP requires one further comment. The Δ_0 range 60–420 MHz corresponds to $V_2 = (1000 \pm 160) \text{ cm}^{-1}$ which presumably expresses the extent of the intermolecular perturbations to V_2 . To complete the comparative study we would recall that Tay et al. [41] studied the dielectric loss of 4 methyl 2,6-dinitrophenol in a polyethylene matrix over a frequency range similar to ours. The relaxation attributed to -OH rotation appeared in the neighbourhood of 200 K with $f_m \approx 5 \text{ kHz}$. At that temperature, $c^{-1}\delta_m \approx 0.07 \text{ (g mole/l)}^{-1}$, the $\delta(\log f)$ curve was three times broader than a Debye dispersion curve, and the activation energy was 3000 cm^{-1} . This suggests a much higher V_2 value than for 2,6-dichlorophenol or any other phenol studied here. 2,6-dinitrophenol is expected to have a stronger intramolecular hydrogen bond than 2,6-dichlorophenol on account of a more favourable bond length [42].

9. Conclusions

We have reported a set of low temperature relaxations covering a wide spectrum, and found that they correlate well with published microwave and infrared spectroscopic data. Most low temperature dielectric relaxations reported previously involved dipoles in a symmetrical crystalline environment, the hydroxyl-doped alkali halides being typical. The present relaxations involved dipoles in a symmetrical molecular environment while at low enough temperatures the surrounding medium could be regarded as no more than an amorphous elastic continuum with a certain tendency to randomly perturb the conformational potential of the phenol molecules. Possibly this view is inadequate for the 20–40 K temperature range where the relaxation rates tend to become independent of T . In this region of shorter-wavelength dominant phonons the interaction of a phenol molecule with its environment probably requires a different description.

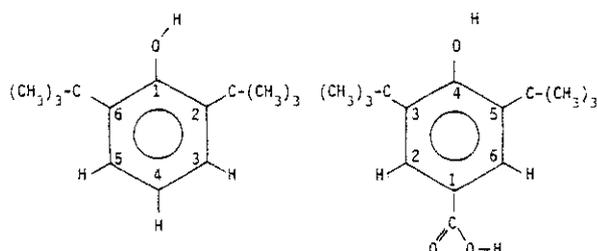
The study of one phenol derivative in a dilution refrigerator yielded a distribution of splittings Δ_0 with a variance doubtless determined by intermolecular interactions but a mean value close to the expected value. Around $kT \approx \Delta_0$ there was an unexplained dependence of mean relaxation rate on ac measuring field for surprisingly low field values. This requires a general explanation valid for phenols and other dipoles. It is possibly relevant also to point out that Golding et al. [43] very recently reported a remarkable photon echo effect from a polyethylene-insulated coaxial cable. We can surmise that the effect may have been due to the presence of a DBP-type anti-oxidant, especially as the relevant time constant, T_1 , of 3 ms at 15 mK is consistent with the data presented here in section 3 (figs. 1 and 3).

Finally, we have obtained some new information on the intermolecular hydrogen bonding tendencies of the substituted phenols in solution. The dielectric relaxation appears to be sensitive to interaction between DBP and benzene, even though this interaction would be

expected to be very weak and has hitherto generally been thought to be negligible.

Appendix

The following table gives the sources and stated purities of the phenols used, in the order they are mentioned in the text. The formulae of the first two illustrate the numbering of the ring carbons:



2,6-di-tert-butyl phenol ("DBP")	F purum, $\geq 97\%$
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzoic acid ^{a)}	F purum
4-methyl 2,6-tert-butyl phenol ("MDBP")	F purum, $> 98\%$
2,4,6-tri-tert-butyl phenol	F purum
1,3,5-trimethyl 2,4,6 tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy benzyl) benzene ("ethyl 330")	b)
2,6-dimethyl phenol ("DMP")	P
2,6-diisopropyl phenol	A tech., 90%
2,4,6-trimethyl phenol	A 99%
2,3,6-trimethyl phenol	A 99.5%
2-methyl-6-tert-butyl phenol	F pract.
2,3,6-trichlorophenol	F purum
pentachlorophenol	M 98%
2,6-dichlorophenol	F purum, $\geq 97\%$
2,6-dibromophenol	F purum
2,4,6-tribromophenol	F pract., $> 98\%$
2,4,6-trichlorophenol ("s-TCP")	F pract., 97%
perfluorophenol	M 99%
phenol	P purum
paracresol	P
3-n-pentadecyl phenol	A tech.
metacresol	P
metacresol	M 98%
orthocresol	M 98%

thiophenol	P
parathiocresol	A 98%
perfluorothiophenol	A tech., 80%

^{a)} "DBP acid"; this was made more soluble in paraffin by adding a trace of *n*-butanol.

^{b)} Kindly supplied by Mr. W. Reddish of ICI, Plastics Division, England.

A Aldrich (Aldrich - Europe, Beerse, Belgium).

F Fluka, Buchs, Switzerland.

M Merck, Darmstadt, West Germany.

P Prolabo, Paris, France.

References

- [1] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 58 (1936) 94.
- [2] N.A. Puttnam, J. Chem. Soc. (1960) 5100.
- [3] T. Kojima, J. Phys. Soc. Jap. 15 (1960) 284.
- [4] T. Pedersen, N.W. Larsen and L. Nygaard, J. Mol. Struct. 4 (1969) 59.
- [5] E. Mathier, D. Welti, A. Bauder and Hs.H. Günthard, J. Mol. Spectr. 37 (1971) 63.
- [6] M. Davies and R.J. Meakins, J. Chem. Phys. 26 (1957) 1584.
- [7] S.R. Gough and A.H. Price, Trans. Faraday Soc. 61 (1965) 2435.
- [8] M.D. Magee and S. Walker, J. Phys. Chem. 74 (1970) 2378.
- [9] J. Kraft, S. Walker and M.D. Magee, J. Phys. Chem. 79 (1975) 881.
- [10] A. Camacho-Beltran and G. Klages, Z. Naturforsch. A 32A (1977) 1512.
- [11] R.A. Thomas and C.N. King, Appl. Phys. Letters 26 (1975) 406.
- [12] J. le G. Gilchrist, Cryogenics 19 (1979) 281.
- [13] J. le G. Gilchrist, Dielectric Materials, Measurements and Applications (Conf. publication 177) London, IEE (1979) 211.
- [14] S. Clough and F. Poldy, J. Chem. Phys. 51 (1969) 2076.
- [15] S. Clough and J.R. Hill, J. Phys. C: Solid St. Phys. 8 (1975) 2274.
- [16] P. Beckmann and S. Clough, J. Phys. C: Solid St. Phys. 11 (1978) 4055.
- [17] P.A. Beckmann, C.I. Ratcliffe and B.A. Dunnell, J. Magn. Reson. 32 (1978) 391.
- [18] P. Beckmann, J. Magn. Reson. 36 (1979) 199.
- [19] U. Bosshard, R.W. Dreyfus and W. Kañzig, Phys. Cond. Matter 4 (1965) 254.
- [20] W.A. Phillips, Proc. Roy. Soc. (London) A 319 (1970) 565.
- [21] R.J. Jakobsen and J.W. Brasch, Spectrochimica Acta 21 (1965) 1753.

- [22] J. le G. Gilchrist and R. Isnard, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 12 (1979) 28.
- [23] O. Yano, T. Kamoshida, S. Sekiyama and Y. Wada, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 16 (1978) 679.
- [24] G. Frossati, H. Godfrin, B. Hébral, G. Schumacher and D. Thoulouze *Physics at ultralow temperatures*, ed. T. Sugawara (The Physical Society of Japan, Tokyo, 1978) p. 294.
- [25] G. Frossati and J. le G. Gilchrist, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 10 (1977) L-509.
- [26] J.M. Crissman, J.A. Sauer and A.E. Woodward, *J. Polym. Sci. A 2* (1964) 5075.
- [27] K.U. Ingold, *Can. J. Chem.* 40 (1962) 111.
- [28] J.H.S. Green and D.J. Harrison, *J. Chem. Thermodyn.* 8 (1976) 529.
- [29] J. Williams, E. Shohamy, S. Reich and A. Eisenberg, *Phys. Rev. Letters* 35 (1975) 951.
- [30] J.H.S. Green, D.J. Harrison and W. Kynaston, *Spectrochim. Acta A* 28 (1972) 33.
- [31] J.G. David and H.E. Hallam, *Spectrochim. Acta* 21 (1965) 841.
- [32] N.W. Larsen and F.M. Nicolaisen, *J. Mol. Struct.* 22 (1974) 29.
- [33] W.J.E. Parr and T. Schaefer, *J. Magn. Reson.* 25 (1977) 171.
- [34] T. Schaefer and W.J.E. Parr, *Can. J. Chem.* 57 (1979) 1421.
- [35] S. Kapphan, *J. Phys. Chem. Solids* 35 (1974) 621.
- [36] H.D. Bist, J.C.D. Brand and D.R. Williams, *J. Mol. Spectr.* 24 (1967) 402.
- [37] G.S. Denisov and M.I. Sheikh-Zade, *Opt. Spekt.* 41 (1976) 1080 [in Russian, English transl. *Opt. Spectr.* 41 (1976) 636].
- [38] C.R. Quade 1967, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 1073.
- [39] A. Bauder, E. Mathier, R. Meyer, M. Ribeaud and Hs. H. Günthard, *Mol. Phys.* 15 (1968) 597.
- [40] N.W. Larsen, E. Mathier, A. Bauder and Hs.H. Günthard, *J. Mol. Spectr.* 47 (1973) 183.
- [41] S.P. Tay, J. Kraft and S. Walker, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 303.
- [42] F. Iwasaki, M. Sato and A. Aihara, *Acta Crystallog. B* 32 (1976) 102.
- [43] B. Golding, J.E. Graebner and W.H. Haemmerle, *Phys. Rev. Letters* 44 (1980) 899.

IV.2.3. RELAXATION DIELECTRIQUE DE QUELQUES PHENOLS PRESENTANT DES LIAISONS HYDROGENE INTRAMOLECULAIRES

Les mesures diélectriques sur les relaxations de l'hydroxyle dans les phénols possédant des liaisons hydrogène intramoléculaires ont été abordées dans le paragraphe précédent avec quelques résultats sur les halophénols. Nous allons les compléter par des résultats sur d'autres phénols ayant des groupements électronégatifs situés en position ortho. Ce type de liaison intramoléculaire est en général plus faible que ce que l'on rencontre dans les liaisons intermoléculaires. Il est probable, d'après Baker (1), Dearden ou Forbes (2) que de telles liaisons hydrogène faibles ou modérées sont essentiellement de nature électrostatique, les effets de transfert de charge pouvant être négligeables. Ces liaisons ont souvent été étudiées en spectroscopie pour caractériser leurs forces.

Lorsqu'une liaison hydrogène intervient entre un groupement donneur de proton et un groupement accepteur, il est bien connu que plusieurs effets sont généralement trouvés dans la région infra-rouge (3) :

1. La bande d'absorption due à la vibration OH est déplacée vers les basses fréquences, indiquant un affaiblissement de la liaison OH.
2. Le mode de déformation hors du plan, qui correspond dans le cas des phénols au mouvement de torsion de l'hydroxyle autour de la liaison C-O, est notablement augmenté.

L'étude du déplacement ($\Delta\nu_{OH}$) de la vibration de l'hydroxyle lié par liaison hydrogène par rapport à la vibration de l'hydroxyle libre, mesuré dans le phénol, est peut-être le meilleur moyen de caractériser ce type de liaison hydrogène. Il est important si l'on veut comparer les différentes valeurs, d'être conscient qu'il peut y avoir des effets d'association avec le solvant, comme l'a montré Bellamy et al (4) en étudiant le déplacement ν_{OH} de différents alkyl-phénols dans un très grand nombre de solvants. Par exemple, la vibration ν_{OH} du phénol en phase vapeur est de 3653 cm^{-1} (5), alors qu'en solution dans le tétrachlorure de carbone elle est réduite à 3617 cm^{-1} (4) ; mais l'ordre relatif n'est pas modifié et garde approximativement la même valeur comme le montre le tableau ci-dessous où l'on compare les déplacements en fréquence par rapport au phénol, de différents orthophénols en phase vapeur et en solution dans CCl_4 .

Vapeur (5) Ccl₄ (6)

O - Fluorophénol	18	18
O - Chlorophénol	70	61
O - Bromophénol	91	78
O - Iodophénol	115	105

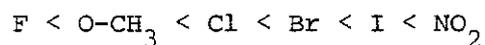
$\Delta\nu_{OH} \text{ cm}^{-1}$

La fréquence de vibration ν_{OH} doit être sensible à deux effets, d'abord à la liaison intramoléculaire ainsi que nous l'avons vu, mais aussi à l'acidité de l'hydroxyle. L'acidité du groupement OH est modifié par l'effet de mésomérie, qui change la densité électronique au niveau de l'oxygène lorsque l'on substitue des groupements donneurs ou accepteurs d'électrons en position ortho et para. L'importance relative des deux termes peut être jugée en comparant les déplacements ν_{OH} pour des phénols parasubstitués et des phénols orthosubstitués, ces valeurs sont reportées dans le tableau suivant. Il apparait très nettement que la liaison hydrogène intramoléculaire est la composante prédominante.

position substituant	Para (7)	Ortho (6)
F	+ 3	- 18
O - CH ₃	+ 4,5	- 52
Cl	- 2	- 61
Br	- 4	- 78
I	- 5	- 105
NO ₂	- 19	- 346

$\Delta\nu_{OH} \text{ cm}^{-1}$

La force de liaison intramoléculaire augmente donc dans l'ordre



On connaît déjà le comportement diélectrique du 2,6 dinitrophénol et du 2,6 dinitro-4 méthyl-phénol en solution diluée, d'après les résultats de Tay et al (8). Meakins (9) a aussi déterminé l'absorption diélectrique de tels phénols, mais de façon différente puisqu'il les étudie sous forme cristalline ; c'est-à-dire dans un cas où l'on doit tenir compte des liaisons intermoléculaires. On peut aussi signaler les mesures diélectriques hautes fréquences à température ambiante de Anthony et al (10) sur des halophénols dilués dans du benzène ; l'inconvénient de telles mesures provient essentiellement du fait que la relaxation de l'hydroxyle n'est pas séparée de la relaxation de l'ensemble de la molécule, si la séparation est possible, dans le cas du 2,6 Dibromophénol elle est impossible, dans le cas du 2,6 Dibromo-4-Nitro-phénol et du 2,6 Dicholoro-4-Nitrophénol.

IV.2.3.1. 2,6 Di-méthoxy-phenol (D.M.O.P.)

Le D.M.O.P. a été introduit dans le polyéthylène basse densité suivant la procédure habituelle en laissant tremper le polyéthylène dans une solution d'heptane et de D.M.O.P. Nous avons tracé les isothermes (figure 1) pour des températures comprises entre 80 K et 110 K, et différentes isochrones (figure 2). Le tracé des isothermes montre que la relaxation est relativement bien définie comme dans le cas des halophénols, et que l'intensité de la relaxation croît légèrement en fonction de la température, bien que probablement la plus grande partie de cette augmentation soit due aux pertes du polyéthylène de départ.

On peut estimer à 2 Hz - 5 Hz la valeur de la fréquence de relaxation à 77 K, en extrapolant la courbe de variation du temps de relaxation en fonction de la température (figure 9). Les valeurs limites correspondent à une variation linéaire de $\log f_m$ en fonction de $1/T$ et à une variation analogue à celle que l'on obtient pour le 2,4,6 trichlorophénol.

Un essai de deutération de l'échantillon a été tenté, pour attribuer de façon certaine la relaxation au groupement hydroxyle. L'essai s'est révélé infructueux : on a représenté sur la figure 3 les isothermes de l'échantillon "deuté", la forme des courbes est élargie mais la position du maximum ne permet pas de déceler un déplacement significatif de la fréquence. Cela peut être dû soit au fait que la deutération n'est pas faite, ce qui paraît douteux, puisque la procédure suivie est la même que celle adoptée pour le 2,4,6 tri-chloro-phénol, soit au fait que nous sommes dans un domaine où le temps de relaxation suit une loi d'activation thermique et où, comme le montre les mesures du T.C.P.-OD (IV,2,2) le déplacement en fréquence est réduit.

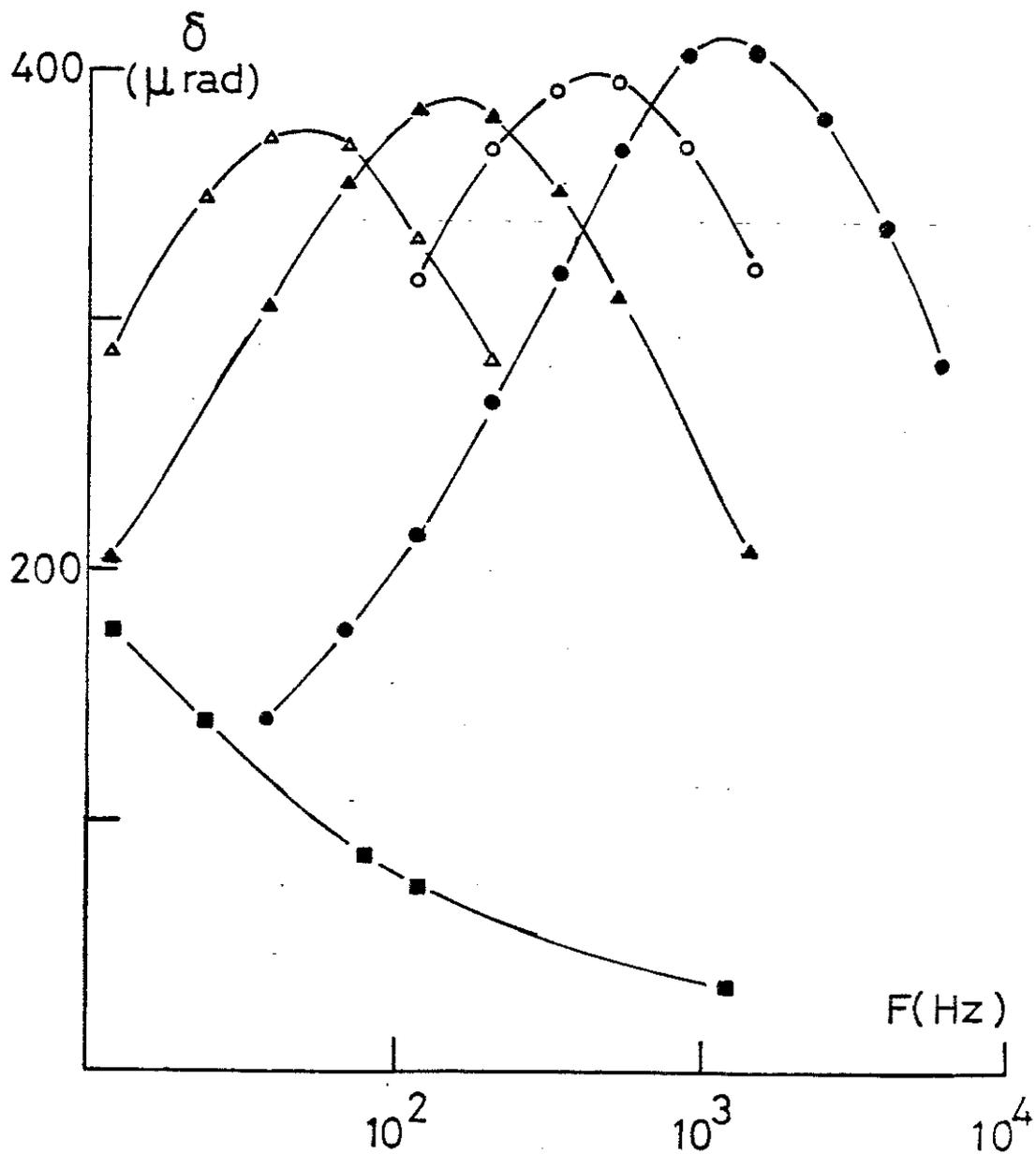


Figure 1 : Isothermes de pertes diélectriques du D.M.O.P. dans du polyéthylène basse densité.

- Δ T = 87,4 K
- \blacktriangle T = 93,4 K
- \circ T = 98,4 K
- \bullet T = 104,2 K
- \blacksquare T = 77 K

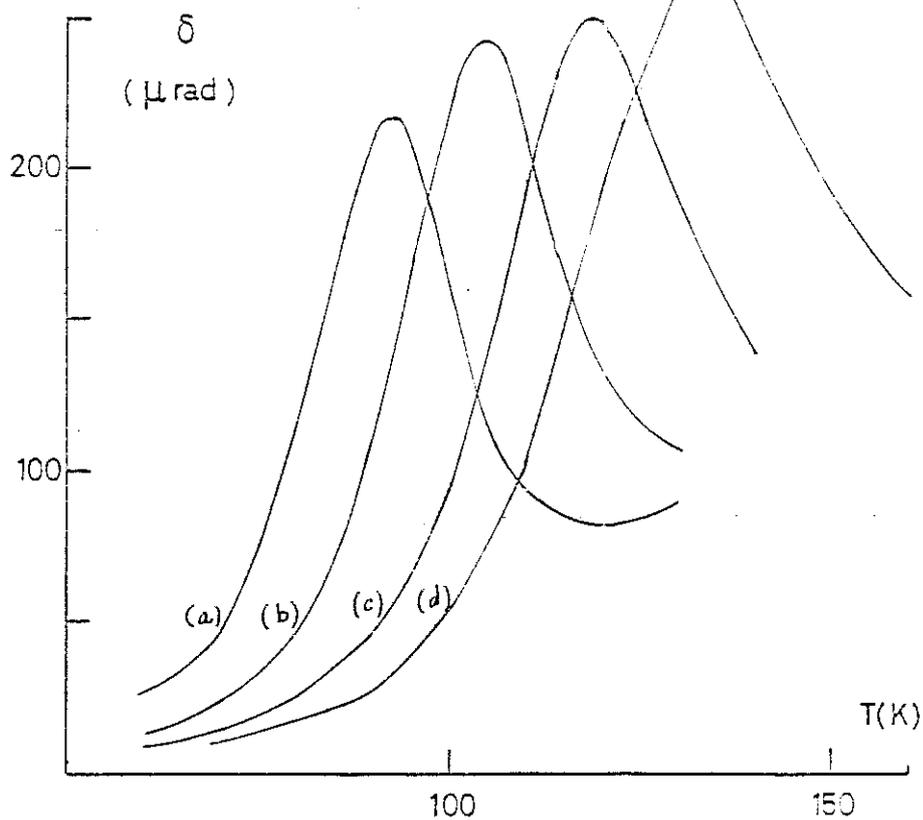


Figure 2 : Isochrones de perte du D.M.O.P. dans du polyéthylène basse densité (P.E.B.D.). (a) 0,12 kHz, (b) 1,2 kHz, (c) 12 kHz, (d) 60 kHz.

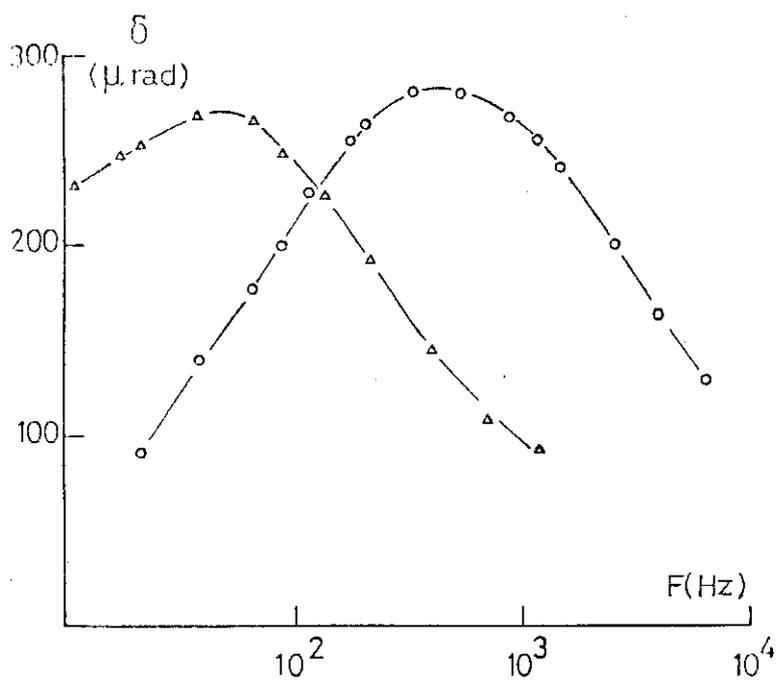


Figure 3 : Essai de deutération du D.M.O.P. dans P.E.B.D.

Δ T = 87,4 K

\circ T = 98,4 K.

IV.2.3.2. 2,6 di-iodo- 4 Nitrophenol (DI4NP)

Préparation : un essai de dissolution du DI4NP dans la décaline s'est révélé infructueux, le DI4NP soluble à chaud précipite à froid, et les mesures diélectriques ne permettent pas de mettre en évidence une relaxation diélectrique caractéristique. Aussi, nous avons essayé d'introduire le DI4NP dans une matrice de polyéthylène et de polystyrène.

L'échantillon de polystyrène a été préparé en laissant tremper le polystyrène dans une solution de méthanol et de D.I.4.N.P. à température ambiante pendant deux heures. Deux échantillons de polyéthylène ont été préparés d'une manière analogue en utilisant deux solvants différents, le benzène et le méthanol.

Résultats : Nous avons tracé les isochrones pour plusieurs fréquences. La faiblesse des pertes enregistrées est certainement liée à la difficulté de disperser le produit dans la matrice. Il est nécessaire d'opérer par comparaison, en particulier la comparaison d'un échantillon témoin de polystyrène avec du méthanol et de l'échantillon de polystyrène contenant le D.I.4.N.P. montre (figure 4) que le pic autour de 200 K ne peut pas être attribué au D.I.4.N.P., mais probablement au méthanol puisque l'on ne retrouve pas ce pic dans le polystyrène de départ. Nous n'avons probablement pas réussi à introduire le D.I.4.N.P. dans le polystyrène.

Par contre, les résultats des échantillons de polyéthylène paraissent concluants, malgré le faible niveau de perte obtenu. Ainsi que l'on peut le voir sur la figure 5, la relaxation observée autour de 110 K peut être attribuée sans ambiguïté au D.I.4.N.P. puisqu'elle n'existe pas dans le produit de départ, et qu'on la retrouve en utilisant deux solvants différents. L'écart de température entre les deux maximums est dû à la différence de fréquence : la comparaison de deux isochrones à la même fréquence montre que les maximums se situent à la même température pour les deux échantillons. Les maximums des différentes isochrones non représentés sur la figure 5 sont reportés sur le diagramme général d'activation de la figure 9.

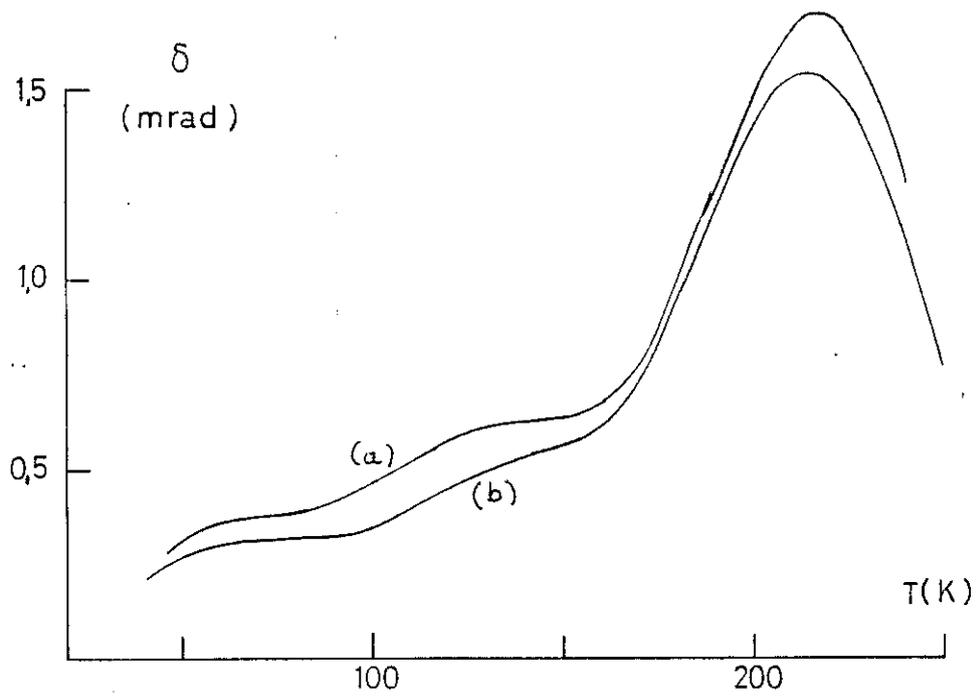


Figure 4 : Isochrones de perte 1,2 kHz.

- (a) Polystyrène + méthanol
- (b) Polystyrène + méthanol + D.I.4.N.P.

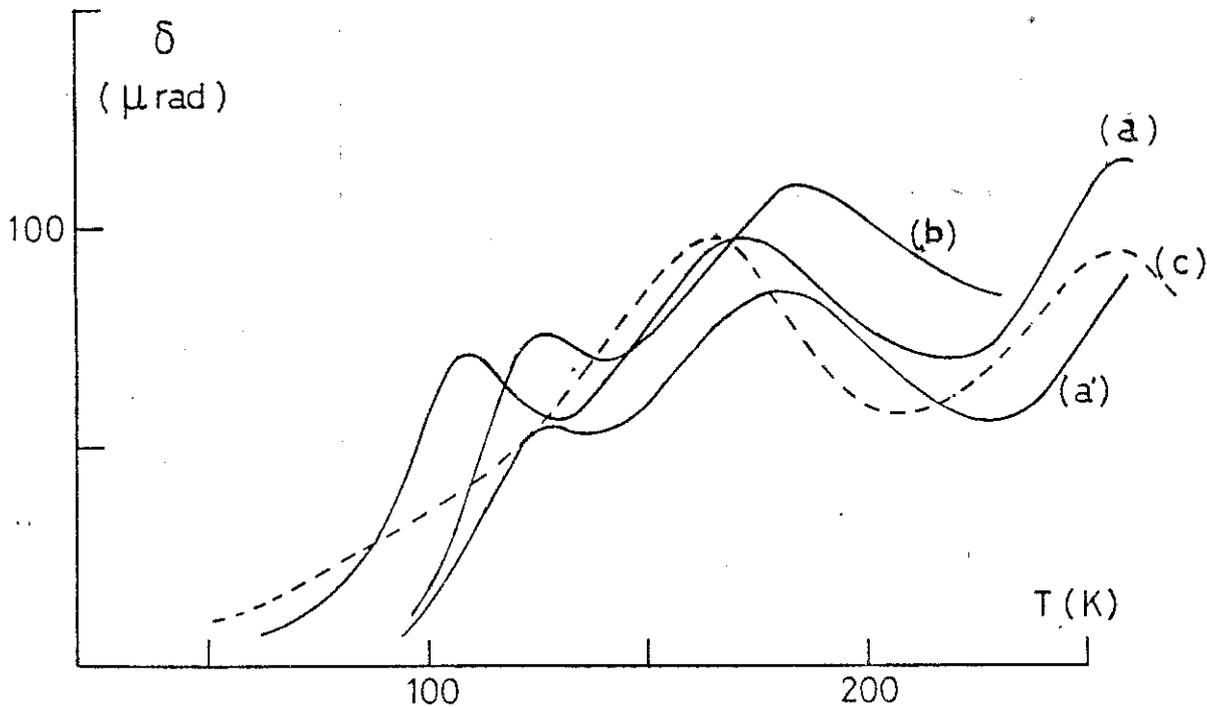


Figure 5 : Isochrones de perte

- (a) P.E.B.D. + Benzène + D.I.4.N.P. 1,2 kHz
- (a') P.E.B.D. + Benzène + D.I.4.N.P. 12 kHz
- (b) P.E.B.P. + Méthanol + D.I.4.N.P. 12 kHz
- (c) Pôlyéthylène basse densité (P.E.D.B.) 1,2 kHz.

IV.2.3.3. 2,4,6 Tris-(di-méthyl-amino-méthyl) phénol (T.D.M.A.M.P.)

Le T.D.M.A.M.P. est une molécule possédant plusieurs degrés de liberté internes, par conséquent il faut être prudent dans l'interprétation du spectre diélectrique. Nous avons tracé les isochrones pour différents matériaux contenant du T.D.M.A.M.P. : la décaline, le polyéthylène, le polystyrène.

Décaline :

L'isochrone à 12 kHz porté sur la figure 6 ne représente qu'un seul pic situé au voisinage de la température de transition vitreuse de la décaline. Ce pic est semblable à ce que l'on observe pour la décaline "pure", ou plus exactement, au pic de relaxation "α" associé à la transition vitreuse que nous avons relevé au chapitre IV.1., dans le cas de l'orthodichlorobenzène dissous dans la décaline. Le maximum de perte pour le T.D.P.A.M.P. est situé à 10 K au-dessus du maximum pour l'orthodichlorobenzène. Contrairement à ce dernier cas, il n'y a pas de relaxation "β" (ou sous-vitreuse) , ce qui semble confirmer ce que nous avons dit à ce moment-là, à savoir que cette relaxation est associée à la rotation de la molécule, mouvement rendu difficile dans le cas du T.D.M.A.M.P. par la présence de branches latérales importantes. On n'observe pas de relaxation liée au mouvement de l'hydroxyle.

Polystyrène

L'échantillon a été préparé par trempage du polystyrène dans une solution à 10 % de T.D.P.A.M.P. dans l'heptane. Différentes isochrones ont été tracés (figure 7), les maximums sont donnés par le tableau suivant :

f	12 kHz	1,2 kHz	0,12 kHz
T _{max}	240 K	218 K	198 K

Ils se situent à des températures relativement élevés si l'on attribue cette relaxation à l'hydroxyle, bien qu'ils soient dans le domaine de température ou T_{αγ} et al ont identifié la relaxation de l'hydroxyle dans le 2,6 di-nitrophénol (8).

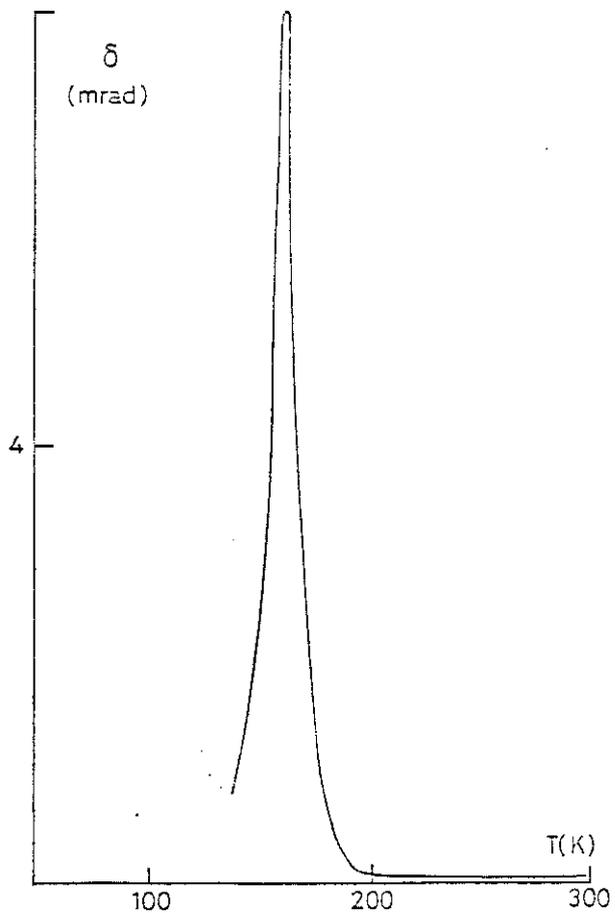


Figure 6 : Isochrone de perte
f = 12 kHz
Décaline + T.D.M.A.M.P.

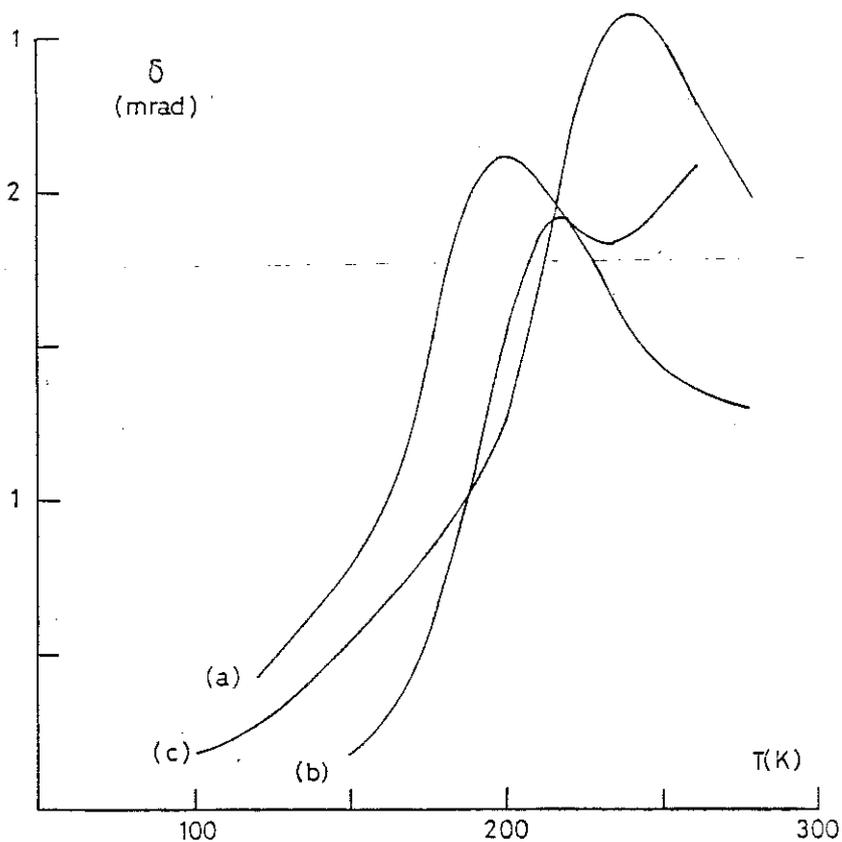


Figure 7 : Isochrones de perte
T.D.M.A.M.P. + Heptane + Polys-
tyrène
(a) 120 Hz
(b) 1,2 kHz
(c) 12 kHz

Polyéthylène

Le relevé des isochrones d'un échantillon de polyéthylène contenant du T.D.M.A.M.P. donne des résultats difficiles à interpréter comme on peut le voir sur la figure 8. Les isochrones présentent deux maximums du moins pour les fréquences les plus basses où les deux pics sont résolus. Le pic haute température semble difficilement attribuable à une relaxation interne du T.D.M.A.M.P. puisque l'on ne le retrouve pas dans le cas du polystyrène. Le pic à plus basse température pourrait être attribué à l'hydroxyle : il faudrait toutefois expliquer l'écart important de l'ordre de la dizaine de degrés entre les positions des pics dans le polyéthylène et dans le polystyrène.

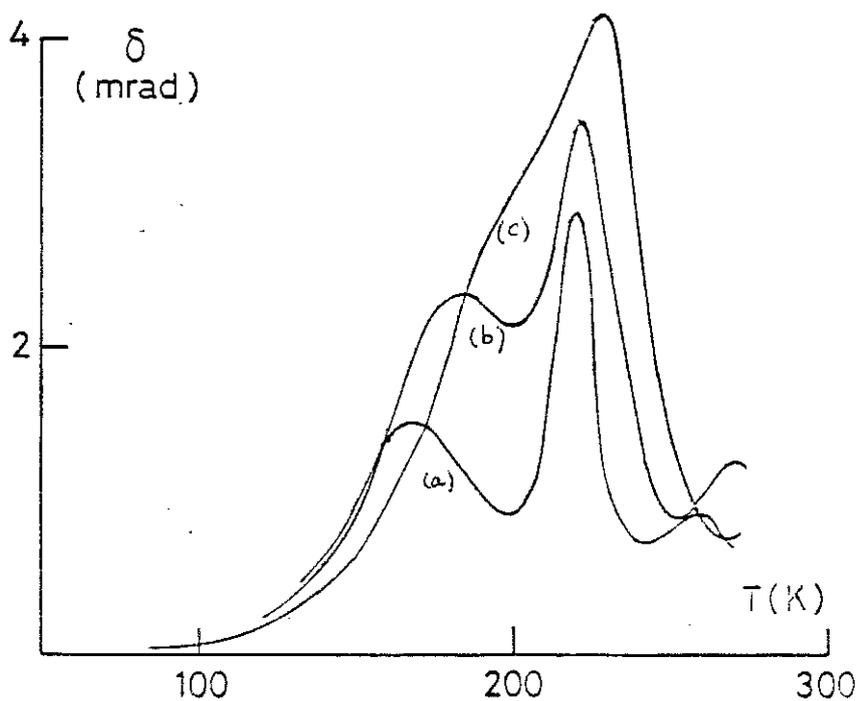


Figure 8 : Isochrones de pertes T.D.M.A.M.P. dans du polyéthylène basse densité.

(a) 12 Hz, (b) 120 Hz, (c) 1,2 kHz.

IV.2.3.4. Comparaison des différents phénols

Les résultats obtenus en mesures diélectriques peuvent s'interpréter en comparant les fréquences de relaxation des différents phénols ; nous ferons la distinction entre les phénols disubstitués en position ortho et les phénols possédant aussi un groupement en position para. Les variations des fréquences de relaxation de ces produits sont reportées sur le diagramme d'activation de la figure 9. Les processus de réorientation qui obéissent à un phénomène d'activation thermique dans le domaine classique, sont décrits par des lois du type :

$$\tau = ST^n \exp \frac{\Delta H}{RT}$$

où H est l'enthalpie d'activation par mole ; plusieurs valeurs de l'exposant n ont été proposées : n = 0 (Arrhénius), n = - 1 (Eyring), n = - $\frac{1}{2}$ (Bauer). L'écart entre ces lois est généralement difficile à mettre en évidence, puisque la variation en Tⁿ du facteur préexponentiel est masqué par le facteur exponentiel ; c'est pourquoi nous utiliserons un diagramme simple de type Arrhénius, plutôt que le diagramme d'Eyring adopté traditionnellement par les physico-chimistes.

Dans le domaine de fréquence accessible, les relaxations de ces phénols se produisent dans une zone de température allant de la température de l'azote liquide à des températures de l'ordre de 250 K. Les variations des temps de relaxation suivent approximativement des lois d'activation thermique ; seuls les halophénols qui relaxent aux températures les plus basses permettent de mettre en évidence un écart à la loi d'activation thermique, montrant la transition entre un mécanisme d'effet tunnel et un mécanisme d'activation thermique.

Les phénols 2,6 disubstitués

On dispose des mesures sur les dichlorophénol, dibromophénol, diméthoxyphénol, et des mesures sur le dinitrophénol de Tay et al (8). Il ressort de la comparaison des courbes que les relaxations des halophénols sont très voisines (39 Hz pour le chlore et 36 Hz pour le brome à 77 K) ; l'écart est beaucoup plus grand pour le diméthoxyphénol (2-5 Hz à 77 K) : la relaxation attribuée à l'hydroxyle du 2,6 dinitrophénol se

produit à des températures nettement plus hautes, comme on devait s'y attendre compte tenu de la liaison hydrogène plus forte entre l'hydroxyle et le groupement NO_2 . On peut constater que si l'on essaie de classer les liaisons hydrogène suivant la valeur du temps de relaxation, on aboutit à un ordre différent de celui que l'on obtient à partir de la variation de la fréquence de la vibration de l'hydroxyle ($\Delta\nu_{\text{OH}}$).

$\Delta\nu_{\text{OH}}$	O - CH ₃ < Cl < Br < NO ₂
$\tau_{\text{diel.}}$	Br < Cl < O-CH ₃ < NO ₂

Ce qui aurait tendance à prouver que la liaison hydrogène intramoléculaire n'est pas la seule responsable de la hauteur de la barrière de potentiel.

Les phénols 2,4,6 trisubstitués :

L'étude de ces phénols possédant un groupement supplémentaire en position para, fait apparaître que le temps de relaxation contrairement à $\Delta\nu_{\text{OH}}$ est très sensible à l'effet de mésomérie.

L'adjonction d'un chlore ou d'un brome en position para augmente sensiblement la fréquence de relaxation d'un facteur 2,8 pour le chlore et d'un facteur 2,1 pour le brome.

De la même façon on peut expliquer la position en fréquence de la relaxation du 2,6 di-iodo-4-nitro-phénol. La relaxation du 2,6 di-iodo-phénol n'a pas été étudiée, mais il est raisonnable de la situer dans le même domaine que le 2,6 di-chloro-phénol et le 2,6 di-bromo-phénol compte tenu que l'écart entre ces deux phénols est faible. On peut donc estimer que le groupement NO_2 diminue la fréquence de relaxation d'au moins un facteur 10.

Lorsque l'on s'élève en température, la difficulté d'interprétation augmente, il devient difficile d'écarter l'hypothèse d'une relaxation de l'ensemble de la molécule. En particulier, l'identification par Tay et al de la relaxation de l'hydroxyle du 2,6 di-nitro-phénol ne paraît pas évidente : d'après leurs valeurs, le 2,6 di-nitro-phénol relaxe plus vite à 200 K que le 2,6 di-nitro-4-méthyl-phénol ; ceci est contraire à ce que l'on observe sur d'autres phénols à basse température (IV.2.2.), et aussi

contraire à ce que laisserait supposer la possibilité d'hyperconjugaison du CH_3 et du noyau. Dans le même ordre d'idée, nous avons essayé de mesurer un 2,4,6 tri-nitro-phénol (acide picrique), qui devrait donner une relaxation à des températures encore plus élevées, en l'introduisant dans un polystyrène ; l'essai s'est révélé négatif.

Nos mesures sur le 2,4,6 tri-méthyl-amino-méthyl phénol sont aussi délicates à interpréter. L'attribution de cette relaxation à l'hydroxyle est plausible : l'azote du groupement $-\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ donne une liaison hydrogène forte, moins forte cependant que le groupement NO_2 , mais cette liaison peut être renforcée par le fait que l'azote n'est pas directement attachée au noyau benzénique ; ajouté à la présence du groupement para, ceci peut expliquer que la relaxation soit plus lente que pour le 2,6 di-nitro-phénol. On ne peut toutefois pas exclure la possibilité d'un autre mécanisme intramoléculaire comme la rotation des groupes $-\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$.

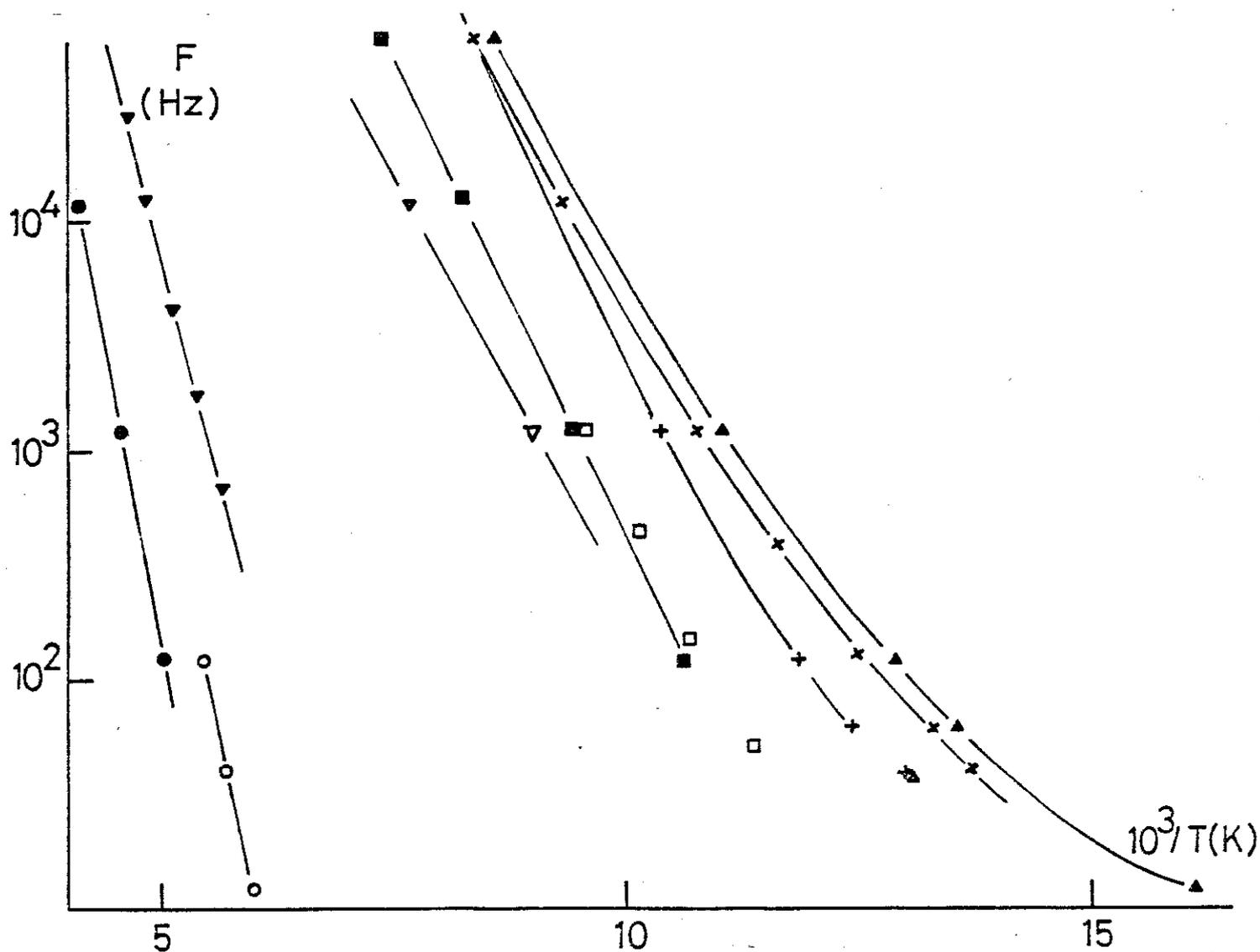


Figure 9 : Diagramme d'activation.

- T.D.M.A.M.P. dans du polystyrène
- T.D.M.A.M.P. dans du polyéthylène basse densité
- ▼ 2,6 dinitrophénol dans du polystyrène
- ▽ 2,6 di-iodo 4-nitrophénol dans du P.E.B.D.
- 2,6 di-methoxy-phénol dans P.E.B.D. (isochrones)
- ▣ 2,6 di-methoxy-phénol dans P.E.B.D. (isothermes)
- + 2,6 di-chlorophénol dans de la paraffine
- △ 2,6 di-bromophénol dans de la paraffine
- × 2,4,6 tri-chloro-phénol dans de la paraffine
- ▲ 2,4,6 tri-bromo-phénol dans de la paraffine.

REFERENCES

1. A.W. BAKER and W.W. KAEDING, "Intramolecular hydrogen bonding to halogens. II Interorbital repulsive interaction in O-halophenols". J. Am. Chem. 81 (1959), 5904-5907.
2. J.C. DEARDEN and W.F. FORBES, "The study of hydrogen bonding and related phenomena by ultraviolet light absorption : part V. Intramolecular hydrogen bonding in anilines and phenols". Can. J. Chem. 38 (1960), 1837 - 1851.
3. S.N. VINOGRADOV, R.H. LINNELL, Hydrogen bonding, Van Nostrand Reinhold Company (1971).
4. L.J. BELLAMY and R.L. WILLIAMS, "Solvent effects on the infra-red spectra of hindered phenols", Proc. Roy. Soc. A 254 (1960), 119-128.
5. TIEN SUNG LIN and E. FISHMAN, "Enthalpies of intramolecular hydrogen bonds of orthohalophenols and deuterated orthohalophenols in the vapour phase". Spectrochimica acta 23 A (1967), 491-500.
6. A.W. BAKER, A.T. SHULGIN, "Intramolecular hydrogen bonds to π Electrons and other weakly basic groups". J. Am. Chem. 80 (1958), 5359-5363.
7. A.W. BAKER, "Hydroxyl stretching frequencies and chemical reactivities of substituted phenols". J. Phys. Chem. 62 (1958), 744-747.
8. S.P. TAY, J. KRAFT and S. WALKER. "Hydroxyl relaxation in 2,6 dinitrophenol and 2,6-dinitro-4 methylphenol". J. Phys. Chem. 80 (1976), 303-307.
9. R.J. MEAKINS. "Dielectric absorption in phenols with intramolecular hydrogen bonds". Trans. Far. Soc. 51 (1955), 371 - 377.
10. A.A. ANTONY, F.K. FONG, C.P. SMYTH, "Microwave absorption and molecular structure in liquids. LVIII. The dielectric relaxations, infrared spectra and intramolecular hydrogen bonding of 2,6-dichloro-p-nitroaniline and four substituted phenols". J. Phys. Chem. 68 (1964), 2035-2039.

DIELECTRIC RELAXATION OF CRYPTO-PHENOLS BY INTERNAL ROTATION

R. ISNARD* and J. le G. GILCHRIST

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S., 38042 Grenoble-Cedex, France

Received 20 March 1980

The dielectric constant, ϵ , of 2,6-di-tert-butyl phenol and several of its derivatives as solids between 1.3 K and 300 K is determined. In each case ϵ has a maximum at a temperature between 100 K and 250 K. The higher the molar concentration of phenol the higher is the temperature of maximum dielectric constant and the more abrupt is the variation of $\epsilon(T)$ indicating increasingly cooperative behaviour, but no well-defined phase transition. Where observable, the relaxation data are also compared with those of diluted phenol derivatives. The distinction is shown between a case where relaxation strength is influenced primarily by intermolecular interactions and a case where it is influenced primarily by the tunnel-splitting of isolated molecules.

1. Introduction

2,4,6-tri-tert-butyl phenol (TBP) is one of two sterically hindered hydroxy compounds which were studied by Meakins [1] and found to exhibit particularly well defined dielectric relaxations in the crystalline state. Above 180 K, the dielectric dispersion was found to obey the Debye law with relaxation strength varying as T^{-1} , which is unusual in solids. It was attributed to hindered rotation of the hydroxyl groups. On account of the steric protection provided by the bulky tert-butyl groups the hydroxyls would be prevented from hydrogen bonding and would respond to an electric field virtually independently. On the other hand, at liquid nitrogen temperature the relaxation behaviour appeared to be more typical of a dielectric solid, the loss curve being appreciably broader than a Debye curve and the strength of the relaxation increasing with temperature. It was suggested that the compound had undergone a transition to a low temperature form, with a transition temperature somewhere between 77 K and 180 K. However, there was

no crystallographic evidence for such a transition and this still appears to be true. In fact there is very little crystallographic data altogether on 2,6-di-tert-butyl phenol (DBP) or its derivatives with the exception of 4-methyl-2,6-di-tert-butyl phenol (MDBP) [2, 3].

Our present purpose is to report a further study of the question by comparing the dielectric behaviour of TBP with that of DBP, MDBP and another DBP derivative, and comparing their behaviour in concentrated form with their behaviour in dilution.

2. Sample preparations and experimental methods

TBP, DBP and MDBP were obtained from Fluka, Switzerland. They were of "purum" quality and studied without further purification other than a period of storage in a desiccator. "Ionox 330" was kindly supplied by Mr. W. Reddish, ICI Plastics Division, UK. Its formula is 1,3,5-trimethyl-2,4,6 tris (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy benzyl) benzene. These four compounds are all solids at room temperature, but melt easily. Samples were prepared either by pressing them into pills and mounting them

* Also laboratoire d'Electrotechnique, Institut National Polytechnique de Grenoble, France.

between indium electrodes, or by melting them and filling a recipient containing an air-spaced capacitor. In neither case was there a "guard ring" between the two principal electrodes. We used a transformer capacitance bridge and cryogenic arrangements as described recently [4].

3. Experimental results

Each compound had a certain amount of dielectric dispersion in the frequency range 10 Hz–100 kHz and at low temperatures (1.3–60 K). For example, the imaginary permittivity $\epsilon''(\omega)$ of the ionox 330 rose to a peak of 0.0036 at 10 kHz and at 4.2 K. This was nevertheless very small compared with the temperature variation of the real permittivity ϵ' so the latter could be recorded at 10 Hz or a little higher and confidently treated as equivalent to the static dielectric constant. The same was true of the DBP and the MDBP, and their data are shown in fig. 1. In the case of MDBP the scale of the variation of $\epsilon(T)$ varied appreciably from one sample to another but otherwise the curves were generally of the same shape, so that, for example, the maximum of ϵ always occurred at

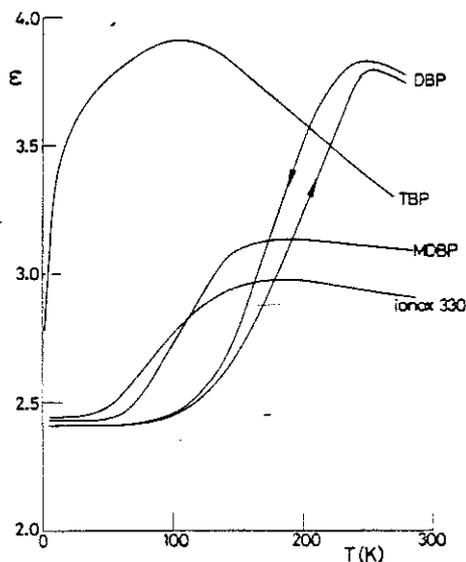


Fig. 1. Dielectric constants of 2,6-di-tert-butyl phenol (DBP) and three derivatives of DBP, in the solid state.

about the same temperature. Unlike the others, DBP exhibited a "hysteresis" with ϵ depending on the temperature and also on the phase of the thermal cycle. This was reproducible and not noticeably dependent on the rate of temperature cycling. It was apparently a surface effect arising from the absence of guard ring. Polymer samples exhibited similar effects and the curve obtained with decreasing temperatures more closely resembled the unique curve obtained when a guard ring was used.

Only TBP had high dielectric loss in the audio-frequency range at any sub-ambient temperature. The imaginary permittivity $\epsilon''(\omega)$ is shown as a series of isothermal curves in fig. 2. The loss peak appeared below 100 kHz near 60 K and we followed it down to 1.3 K, thus completing Meakins' data [1]. The 38.1 K and 1.3 K curves of $\epsilon''(\log \omega)$ are fairly symmetrical

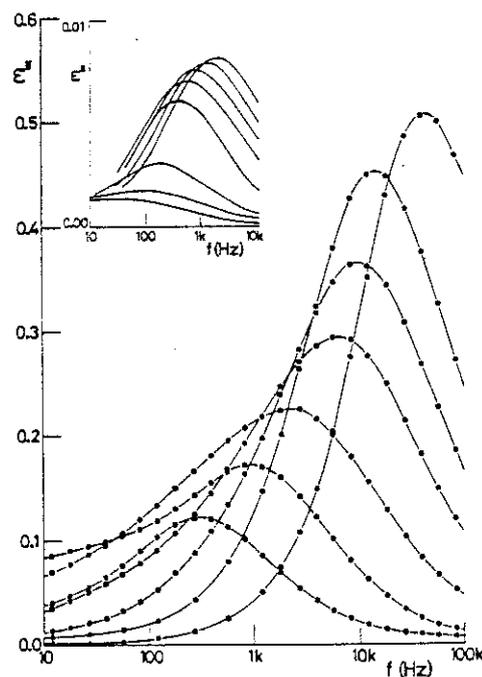


Fig. 2. Isothermal plots of the imaginary part of the permittivity of 2,4,6-tri-tert-butyl phenol (TBP) at 1.3 K (lowest peak), 4.2 K, 8.2 K, 15.0 K, 24.2 K, 38.1 K and 51.7 K (highest peak). Inset: the same of 4-methyl-2,6-di-tert-butyl phenol (MDBP) diluted in a poly-4-methyl-1-pentene matrix at 3.5 mK (lowest peak), 6.5, 11, 36.5, 108, 222, 390 and 750 mK (highest peak).

and appear to enclose $\approx 50\%$ more area than Debye curves with the same peak ϵ'' values. The 4.2 K and 8.23 K curves have pronounced asymmetry and enclose more than twice the area of Debye curves. Around 60 K the loss near 10 Hz was still very small, thus the real permittivity $\epsilon'(\omega)$ could still be equated to the static dielectric constant ϵ . At lower temperatures it was necessary to add a small correction term, estimated by an examination of the $\epsilon''(\omega)$ curves and application of the Kronig-Kramers relation. The resulting curve is shown together with the others in fig. 1.

The family of isothermal loss curves shown in fig. 2 is reminiscent of data we recently obtained for MDBP diluted in a saturated hydrocarbon polymer matrix at temperatures below 1 K [5]. These are recalled in the inset to fig. 2. We attributed the behaviour of the diluted MDBP to the fact that our temperature range covered the conditions $kT \ll \Delta_0$ to $kT \gg \Delta_0$, where Δ_0 is the tunnel-splitting of the ground torsional state of an isolated molecule. This explanation was readily acceptable in view of existing spectroscopic data which, as discussed in ref. [5], might have led us to predict $\Delta_0 \approx 320$ MHz, corresponding to a temperature of 15 mK, as close as possible to the mean value we in fact deduced from the relaxation data. Now the Δ_0 value of the TBP molecule can be reliably expected to be very similar to the Δ_0 value of the MDBP molecule, and is therefore well below the temperature range of the data for TBP of fig. 2. The latter therefore require a totally different interpretation. The fundamental difference between the two sets of data is illustrated with remarkable clarity when $\epsilon'(\omega)$ is plotted as a function of temperature for ω both higher and lower than the relaxation rate, as in fig. 3. In the case of the diluted MDBP, the variation of ϵ' is practically all on the high frequency side of the relaxation while the static dielectric constant is relatively temperature independent. In the case of the concentrated TBP the opposite is true.

It has previously been reported [5, 6] that the relaxation strengths of DBP derivatives diluted in hydrocarbon media tend to increase with

temperature between about 1.3 K and 60 K, although on a much smaller scale than the data of fig. 2 (main figure or inset). We also found [5] that at these temperatures the relaxation strength was markedly depressed by the presence of other dipolar or aromatic molecules, although the same is apparently not true closer to room temperature [7-9]. In table 1 we have collected some data relating to the temperature variation of the relaxation strengths of various samples at low temperatures. These do not constitute a thorough quantitative investigation but the general conclusion from them is clear. The peak value of ϵ'' at a given temperature is reasonably representative of the relaxation strength at that temperature insofar as the latter can be accurately estimated. When we are observing isolated molecules of DBP derivative in a saturated hydrocarbon matrix the relaxation strength tends to be almost temperature independent up to 60 K. On the other hand, the more tendency there is for the phenol derivative to associate with surrounding molecules, the more the relaxation strength tends to be reduced at the lowest temperatures and to rise

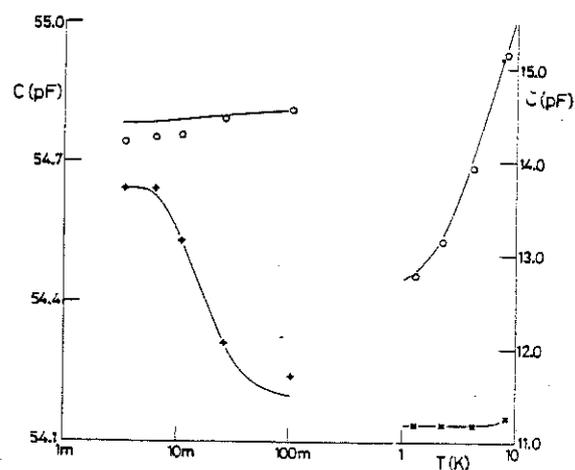


Fig. 3. Capacity variations corresponding to the data in fig. 2. + diluted MDBP at 12 kHz; x concentrated TBP at 82 kHz; the curves represent the behaviour at frequencies well above the relaxation. Where appropriate they pass through the experimental points and where necessary they represent an extrapolation. \circ both specimens at 12 Hz; the curves represent the behaviour well below the relaxation frequency.

Table 1

Summary of data on the temperature variations of peak $\epsilon''(\omega)$ values. The relaxation strengths, insofar as they can be accurately estimated, vary like ϵ''_m

Phenol	Matrix	Concentration (g mol/l)	Temperature range (K)	Change of ϵ''_m
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy benzoic acid ^{a)}	viscous paraffin	0.007	1.3-4.2	-2%
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy benzoic acid ^{b)}	viscous paraffin	0.007	4.2-63	11%
2,6-dimethyl phenol	viscous paraffin	0.036	1.3-4.2	0%
2,6-dimethyl phenol	viscous paraffin	0.036	4.2-56	23%
DBP	high density polyethylene	≈ 0.07	1.3-4.2	5%
DBP	high density polyethylene	0.07	4.2-44.6	35%
DBP	polystyrene		4.2-44.6	60%
2,6-dimethyl phenol	polystyrene		4.2-44.6	182%
TBP	TBP	3.29	1.3-4.2	41%
TBP	TBP	3.29	4.2-44.6	180%
2,4,6-trichlorophenol	high density polyethylene		80.9-95.5	7%
pentachlorophenol	pentachlorophenol	7.4	80.9-95.5	22%

^{a)} Made soluble by the addition of a little *n*-butanol.

steeply as a function of temperature. For example, 2,6-dimethyl phenol is liable to interact more strongly than DBP with aromatic polystyrene on account of the lesser steric protection of the hydroxyl group.

In addition to the results recorded in fig. 1 and in table 1 we found that crystalline 2,6-dimethyl phenol had little dielectric dispersion and the ϵ value of 2.6 between 4.2 K and 210 K. At 1.2 kHz, ϵ' rose to a peak of 2.9 at 270 K and ϵ'' to a peak of 0.64 indicating a strong relaxation which is far too slow to be attributable to hindered rotation of isolated hydroxyl groups. Crystalline 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy benzoic acid had a well-defined relaxation with peak $\epsilon''(\omega)$ of 0.012 at 20 Hz (at 8.0 K) and 0.011 at 1.4 kHz (at 44.6 K). This is much weaker than the TBP relaxation (fig. 2).

4. Discussion

We shall start with the expression for the polarizability, α , of an asymmetric double-potential-well system as derived by Stephens [10]. A similar expression was earlier derived by

Phillips [11]. According to Stephens

$$\alpha = \frac{1}{3} p_0^2 \left[\left(\frac{\Delta_A}{\Gamma} \right)^2 \frac{1}{kT} \operatorname{sech}^2 \left(\frac{\Gamma}{2kT} \right) + \left(\frac{2\Delta_0^2}{\Gamma^3} \right) \tanh \left(\frac{\Gamma}{2kT} \right) \right], \quad (1)$$

where we have written p_0 in place of $\frac{1}{2}\mu$ for the dipole moment parameter, $\frac{1}{3}$ in place of $\cos^2 \theta$, taking the mean square of the direction cosine, and $\Gamma = (\Delta_0^2 + \Delta_A^2)^{1/2}$ in place of Δ , the symbol Δ generally being used as Stephens uses Δ_A to denote the double-well asymmetry. For a perfectly isolated molecule of DBP, etc., Δ_A would be zero on account of the C_{2v} symmetry of the frame to which the hydroxyl group is attached. Non-zero values arise from intermolecular interactions. We shall primarily be concerned with the conditions $\Delta_0 \ll \Delta_A$ and $\Delta_0 \ll kT$. The second term of the expression can then be neglected and the first simplified by putting $\Gamma = \Delta_A$. Taking the simplest possible approximation for the dielectric constant, we shall write

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \epsilon_0^{-1} \sum \alpha,$$

where ϵ_∞ is the relative permittivity at high

frequencies and α is supposed to be enhanced by a Lorentz local field factor $\frac{1}{3}(\epsilon_\infty + 2)$. The sum is over unit volume. The Onsager expression might have been better. Its use would have led to moderately different expressions for ϵ but similar general conclusions. According to the simple expression, if there is a constant energy-density, n , of Δ_A (or Γ) values up to a cut-off at Δ_L , then

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{2}{3}(np_0^2/\epsilon_0) \tanh(\Delta_L/2kT). \quad (2)$$

If all the molecules have a given value of Δ_A which is temperature-independent, and their concentration is N , then

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{1}{3}(Np_0^2/\epsilon_0kT) \operatorname{sech}^2(\Delta_A/2kT). \quad (3)$$

This expression describes a smooth curve with a maximum at $kT \approx 0.65 \Delta_A$. On the other hand, if Δ_A is determined primarily by dipole-dipole interactions, we should expect a cooperative behaviour describable by making Δ_A a characteristic decreasing function of temperature [12]. This corresponds to more abrupt ϵ changes than those described by expression (3) and perhaps to a second-order phase transition.

The experimental data can be analysed in these terms. It seems that isolated DBP molecules in any saturated hydrocarbon matrix conform to expression (2) in which Δ_L must be of the order of 60 cm^{-1} as discussed earlier [5]. This presumably arises simply from a random packing of the molecules. Whenever an appreciable concentration of dipolar or aromatic molecules is present, the distribution of Δ_A values apparently changes so that for some range of non-zero values $n(\Delta_A)$ appreciably exceeds $n(0)$. As we turn from the diluted to the concentrated samples this tendency continues so that, for example, the ionox 330 curve in fig. 2 is approximated reasonably by expression (3). $\epsilon(T)$ of MDBP varies a little more abruptly than expression (3) and DBP distinctly more abruptly, indicating cooperative behaviour.

Each of the curves in fig. 2 has its own characteristic shape doubtlessly determined by the particular structure of the material it refers to. However, in order to make an overall

comparison we tabulated (table 2) the temperature T_m where $\epsilon(T)$ is maximum and the temperature T_h where it has risen half way to the maximum from the base-line. There is a positive correlation between T_h , T_m , the ratio T_h/T_m and the molar concentration. kT_h and kT_m are of the order of magnitude of the dipole interaction parameter $\frac{1}{3}(\epsilon_0\epsilon_\infty)^{-1}np_0^2$. For expression (3), the ratio T_h/T_m takes the value 0.46.

Finally, the characteristic behaviour of diluted MDBP below 1 K is accounted for by retaining the second term in expression (1). An alternative form of expression (1) is

$$\alpha = \frac{2}{3}p_0^2 \frac{\partial}{\partial \Delta_A} \left[\frac{\Delta_A}{\Gamma} \tanh\left(\frac{\Gamma}{2kT}\right) \right]_{\Delta_0, T}$$

In the case of uniformly distributed Δ_A values with energy-density n , this is readily seen to lead to expression (2) for any value of kT provided only that $\Delta_L \gg \Delta_0$ which is manifestly true. Then ϵ is temperature-independent so long as $kT \ll \Delta_L$, though the relaxation strength is not. The first term in expression (1) represents the relaxation strength and the second term the strength of the resonant interaction. The latter is only important when $kT \ll \Delta_0$. It has lately been customary, when discussing dipolar two-level systems in amorphous media [13] not to use expression (1) but to allow the relaxation and resonance terms to be multiplied by different and independent dipole-moment coefficients (p_1^2 and p_2^2 in place of $\Gamma^{-2}\Delta_A^2 p_0^2$ and

Table 2

Correlation between the temperatures characterising the behaviour shown in fig. 1 and the molar concentration of phenol groups. $\frac{1}{3}(\epsilon_\infty\epsilon_0k)^{-1}np_0^2$ was evaluated using for p_0^2 the value $(1.5 \text{ D})^2$ enhanced by the factor $\frac{1}{3}(\epsilon_\infty + 2)$, where $\epsilon_\infty = 2.4$. T_h and T_m of DBP are for decreasing temperatures

	g mole/l	$\frac{1}{3} \frac{np_0^2}{\epsilon_\infty\epsilon_0k}$	T_h	T_m	T_h/T_m
TBP	3.29	87	15	105	0.14
ionox 330	3.41	90	95	185	0.51
MDBP	4.06	108	108	190	0.57
DBP	4.40	117	174	248	0.70

$\Gamma^{-2} \Delta_0^2 p_0^2$). This does not seem to be necessary for diluted MDBP.

The present discussion has been based entirely on consideration of relaxation strengths and dielectric constants. We have not used the relaxation rates and their temperature dependences. At 4.2 K the $\epsilon''(\omega)$ peak of concentrated TBP occurred at 900 Hz, to be compared with 7.3 kHz for the viscous paraffin solution. At 273 K the peaks of both concentrated TBP and its decalin solution were near 20 GHz [1, 14]. It looks as though the relaxation rates of concentrated and diluted TBP remain quite close over the entire temperature range.

5. Conclusions

2,6-di-tert-butyl phenol and its derivatives, when diluted in saturated aliphatic hydrocarbon matrices, provide the only examples of phenols whose low temperature dielectric relaxations appear to be uninfluenced by specific intermolecular interactions, other than might be expected from irregular packing. In concentrated form or in the presence of other molecules capable of forming hydrogen bonds with unprotected hydroxyl groups the relaxation strength is much diminished at low temperatures. None of our samples exhibited a well-defined phase transition but it might be speculated that a good crystal of very pure DBP would be capable of doing so. Low temperature

dielectric study appears to be a sensitive means of detecting very weak interactions of the hydrogen-bonding type. Depending on whether there is a temperature dependence or not of the high frequency permittivity (with $\omega \ll$ relaxation rate but $\hbar\omega \ll kT$) it can be seen whether the tunnel-splitting is relevant to the behaviour or not.

References

- [1] R.J. Meakins, *Trans. Faraday Soc.* 52 (1956) 320.
- [2] M. Maze and C. Rerat, *C.R. Acad. Sci. Paris* 259 (1964) 4612.
- [3] M. Maze-Baudet, *Acta Cryst. B* 29 (1973) 602.
- [4] J. le G. Gilchrist and R. Isnard, *J. Phys. E* 12 (1979) 28.
- [5] R. Isnard, G. Frossati, J. Gilchrist and H. Godfrin, *Chem. Phys.* 52 (1980) 97.
- [6] O. Yano, T. Kamoshida, S. Sekiyama and Y. Wada, *J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed.* 16 (1978) 679.
- [7] S.R. Gough and A.H. Price, *Trans. Faraday Soc.* 61 (1965) 2435.
- [8] F.K. Fong, J.P. McTague, S.K. Garg and C.P. Smyth, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 3567.
- [9] M.D. Magee and S. Walker, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 2378.
- [10] R.B. Stephens, *Phys. Rev. B* 14 (1976) 754.
- [11] W.A. Phillips, *Proc. Roy. Soc. London A* 319 (1970) 565.
- [12] H. Frohlich, *Theory of dielectrics* (Oxford Univ. Press, London, 1949).
- [13] M. Von Schickfus and S. Hunklinger, *J. Phys. C* 9 (1976) L-439.
- [14] M. Davies and R.J. Meakins, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 1584.

IV.2.4.

DIELECTRIC LOSS DUE TO ANTIOXIDANTS IN POLYOLEFINS

R. Isnard, G. Frossati, J. Gilchrist and H. Godfrin

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
C.N.R.S., BP 166 X, 38042 Grenoble-Cedex, France

INTRODUCTION

Thomas and King (1) reported in 1975 that the presence in polyethylene of certain antioxidants of the substituted phenol type caused a dielectric relaxation at 4.2 K. Although peak loss factor occurred at several kHz, the loss enhancement at 50-60 Hz was significant in view of the possible use of polyethylene tapes for the insulation of a superconducting power transmission line. It has now been found that all antioxidants that are derivatives of 2,6 di-tert-butyl phenol ("DBP" - see figure 1) cause such a relaxation, but that any other phenol or non-phenol antioxidant may be used without causing significant loss enhancement at cryogenic temperatures (2). DBP and its derivatives cause similar relaxations when added to polyethylene, polypropylene or other polyolefins, or dissolved in paraffin or decalin (3). By an appropriate isotopic substitution it has been demonstrated that the effect is due to the hindered rotation of the hydroxyl groups of the molecules (4), so in fact it is now clear that Thomas and King rediscovered at cryogenic temperatures a dielectric relaxation which has been known since 1957. Davies and Meakins (5) then reported that a solution of 2,4,6 tri-tert-butyl phenol in decalin had two resolved relaxations, and were able to identify the faster one (30 GHz loss peak at ambient temperature) with hydroxyl group rotations and the slower one with rotations of entire molecules. There are strong grounds for supposing that at cryogenic temperatures and in solid matrices, rotation of entire molecules will be negligible, but that the hydroxyl groups will continue to rotate by quantum mechanical tunneling. The tunneling hypothesis was made by Thomas and King (1) and was confirmed by the deuteration experiments (3,4) when it was found that a DBP derivative with a deuterioxy group relaxed 10^4 times more slowly than a DBP derivative with a (proton) hydroxy group - the biggest isotope shift of a dielectric relaxation that we are aware of.

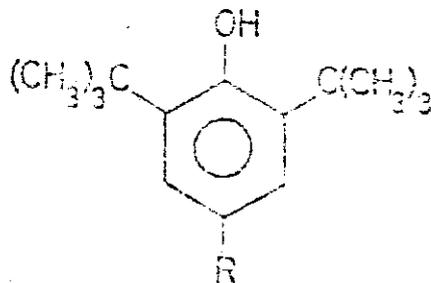


Fig. 1 : Structural formula of 2,6 di-tert-butyl phenol ("DBP") and its antioxidant derivatives. DBP is the molecule illustrated with R an H atom. The simplest commercial antioxidant, BHT, has R a methyl group. The molecule studied by Davies and Meakins (ref. 5) had R a tert-butyl group. Other antioxidants have R a long chain (example : irganox 1076) or else a methylene or other group which serves to join two or more DBP molecules together "tail to tail" (examples : ionox 220, ionox 330 or ethyl 330, irganox 1010).

Studies of a wide variety of phenol derivatives diluted in various matrices or solvents (3) have revealed that the relaxations are never so well developed as in the case of DBP and its derivatives in polyolefins. It seems that these are the best systems that can be devised to study this remarkable physical phenomenon.

Our present purpose is firstly to restate briefly the basic finding of electrical engineering interest, and in doing so to set the record straight in view of some erroneous conclusions in the recent literature ; secondly to suggest how the effects may be used in sub-kelvin thermometry.

ANTIOXIDANTS IN POLYOLEFINS

Polyolefins are generally stabilised against oxidative degradation by the addition of a milli-molar concentration (100-1000 ppm by weight) of an antioxidant which is usually a phenol derivative, but may also be an amine. We recently reported (6) that a low-density polyethylene sample containing an amine antioxidant showed no sign of extra loss, nor did two other such samples containing other antioxidants that were neither phenols nor amines. Two samples containing DBP derivatives (irganox 1010 and irganox 1035) exhibited the relaxation, but so did three samples containing the non-DBP phenols illustrated in figure 2. It was later discovered

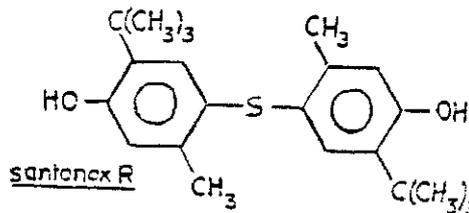
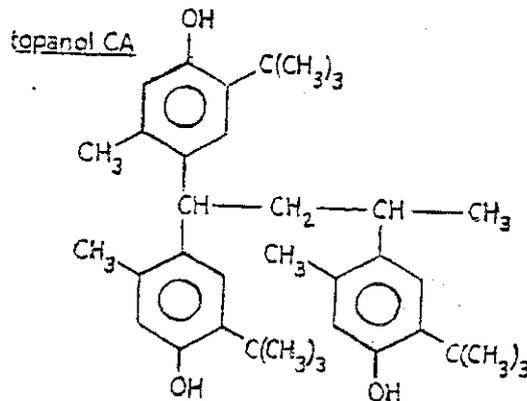
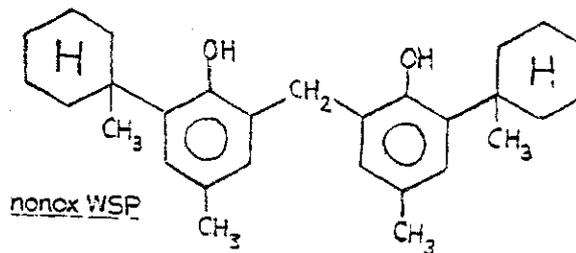


Fig. 2 : Structural formulae of three non-DBP phenol antioxidants. Nonox WSP is 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-(1-methylcyclohexyl)phenol); topanol CA is tris 1,1,3(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butyl)butane; santonox R is 4,4'-thiobis (6-tert-butyl-metacresol).

however, that this series of samples had been prepared by adding the nonox WSP etc. to a polyethylene which already contained an antioxidant, so the conclusions were invalid. New polyethylene samples containing topanol CA, nonox WSP and santonox R were examined and found not to exhibit any detectable relaxation (2), and it appeared that the effect was probably an exclusive feature of DBP derivatives. In addition to the ethyl 330 (or ionox 330) originally reported by Thomas and King (1), it has now been reliably shown that the following DBP derivatives all cause the relaxation (2-4) : DBP itself, BHT, 2,4,6 tri-tert-butyl phenol (at cryogenic temperatures as well as ambient), ionox 220 and irganox 1076. In the case of solutions in paraffin or decalin there is a proportionality of approximately 0.09 radians/M between the peak loss angle at 4.2 K and the concentration in g.moles/l, over a fairly wide concentration range. A series of seven polymer samples also had the same mean value of this ratio, but individual values ranged from 0.06 to 0.17 radians/M (4).

In fact the only negative results with DBP derivatives were the early reports on BHT in polyethylene (1,7) and we have suggested that these were due to the inadvertent loss of the BHT by diffusion and evaporation (2,4). Moisan (8) recently completed a study of the diffusivity of BHT and other antioxidants in polyethylene and it is clear that BHT can be lost very rapidly if the sample is heated above ambient temperatures at any stage during the preparation. In fact Forsyth et al. (9) first positively reported the increased low temperature loss due to BHT in polyethylene (ionol of reference 9 is BHT under another name). They also first showed the absence of increased loss due to topanol CA (topanol in reference 9) and the absence of increased loss due to dilauryl-thiodipropionate ("DLTDP") - a non phenol additive generally used together with a phenol antioxidant. The list of antioxidants suitable for use with a polyethylene or polypropylene tape for superconducting cable insulation therefore includes the three illustrated in figure 2, with which DLTDP may be used if required, and amines and other non-phenol antioxidants.

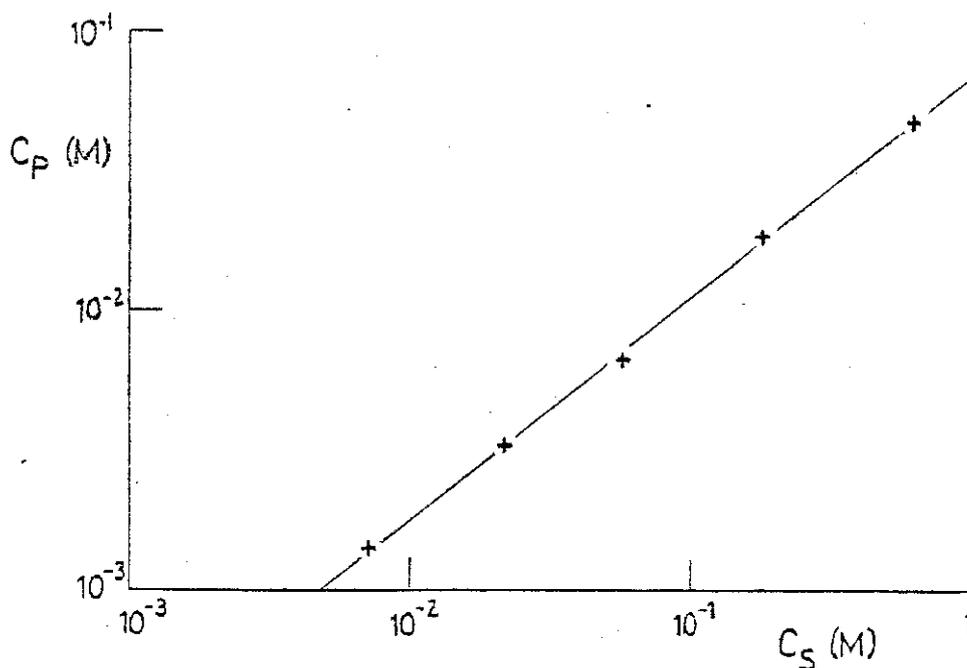


Fig. 3 : Laboratory preparation of polyethylene films containing BHT. The 100 μ m thick films were soaked in cyclohexane solutions of BHT for 10 days at 22°C, then washed very rapidly in pure cyclohexane. The resulting molar concentration, C_p in the film (deduced from the 4.2 K loss peak by assuming 0.09 radians/M) is plotted as a function of the molar concentration of the solution. If the washing in pure cyclohexane was prolonged, even for a minute or two at ambient temperature, most of the BHT was lost.

Yano et al. (7) also reported the absence of relaxation in the case of ionox 330 in polystyrene. We have confirmed (3,4) that the effect is suppressed by the presence of a large concentration of aromatic groups, presumably on account of a weak interaction of the hydrogen-bonding type between the DBP and the other benzene rings.

OTHER PHENOLS

For our earlier studies we relied on polymer samples supplied to us, with their antioxidants, by various producers. Later we adopted the technique of introducing DBP etc. into polymer films by diffusion. Representative results of this technique are illustrated by figure 3. By the same means we also introduced, for the purpose of study, a variety of other molecules whose addition to polyolefins has no commercial usefulness that we are aware of. Amongst these were various other classes of phenol derivatives. The results could generally be understood readily in terms of the accepted structure and properties of these molecules as deduced from spectroscopic studies. The details are reported elsewhere (3) but figure 4 is illustrative of our findings. Phenol had a slower and much weaker relaxation than DBP, on account, respectively, of its higher barrier to hydroxyl rotation and its much greater tendency to associate by hydrogen bonding, so that only a few molecules will be found, unassociated in the polypropylene matrix. 2,4,6 trichlorophenol relaxed strongly but very much more slowly than the others. Its intramolecular hydrogen bond causes a much increased barrier to hydroxyl rotation, and apparently reduces the tendency to form intermolecular bonds. Unsymmetrically substituted phenols (cf. figure 2) sometimes had weak relaxations, but only 2,6 di-ortho-substituted phenols had strong ones.

POSSIBLE USE IN THERMOMETRY

Capacitance thermometry is an attractive alternative to resistance thermometry where a convenient rapid-response device is required for sub-kelvin temperatures. Firstly, a high temperature coefficient of capacitance is not necessarily associated with a high loss factor of the dielectric at the measuring frequency, since the variation may result from a temperature-dependent resonance or relaxation occurring at a much higher frequency. By a suitable choice of dielectric material and measuring frequency an appreciable voltage may be used without excessive self-heating of the thermometer. Secondly, capacitance thermometers tend to be much less sensitive to magnetic fields than resistance thermometers. The sensitivities of various types

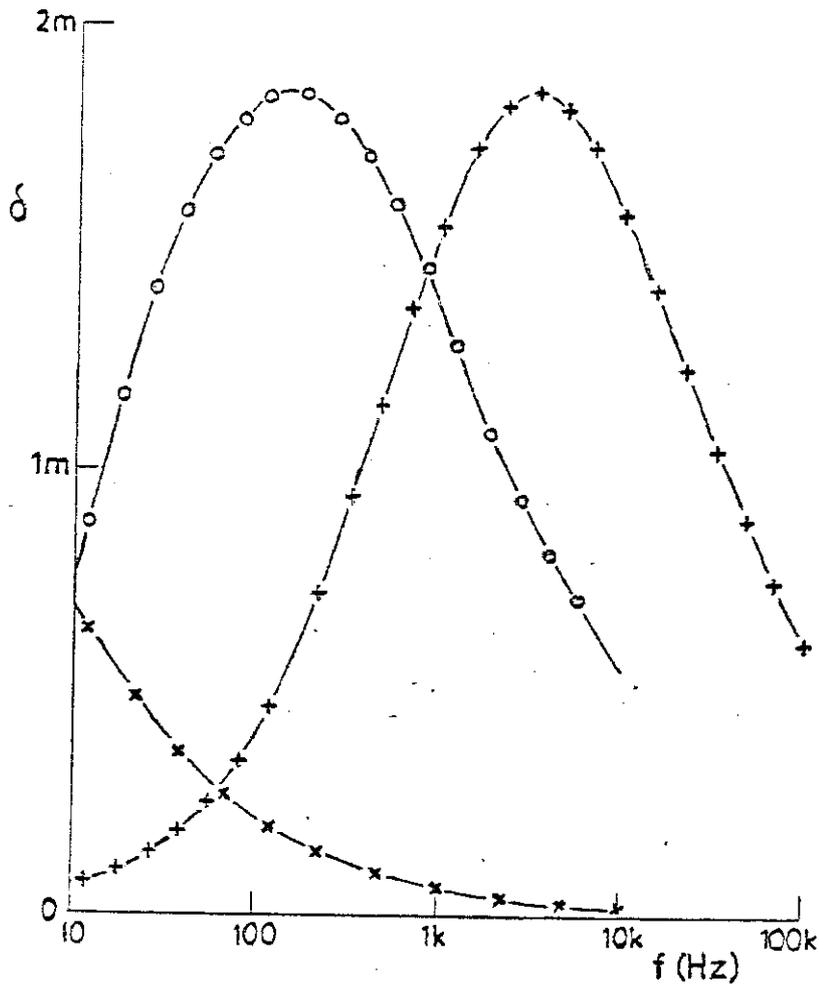


Fig. 4 : Loss angles in milliradians, at 4.2 K of diluted phenols: + ... 2,6 di-tert-butyl phenol at 2×10^{-2} M concentration in paraffin solution : x ... 2,4,6 trichlorophenol at 4.5×10^{-2} M concentration in paraffin ; • ... phenol in polypropylene at limit of solubility (scale multiplied by 50; the peak loss was 37 microradians).

of capacitance thermometers between 1 mK and 100 mK are compared in figure 5. There is a certain amount of arbitrariness in the comparison since the sensitivities depend on the measuring field strength and frequency as well as the material. The performance of KCl:OH below 65 mK has not yet been reported to our knowledge, but the sensitivity of the BHT-doped polyolefin compares favorably with the others between 5 mK and 50 mK. The major disadvantages of doped polymer thermometers are their dimensional and compositional instabilities at ambient temperature, meaning that they require

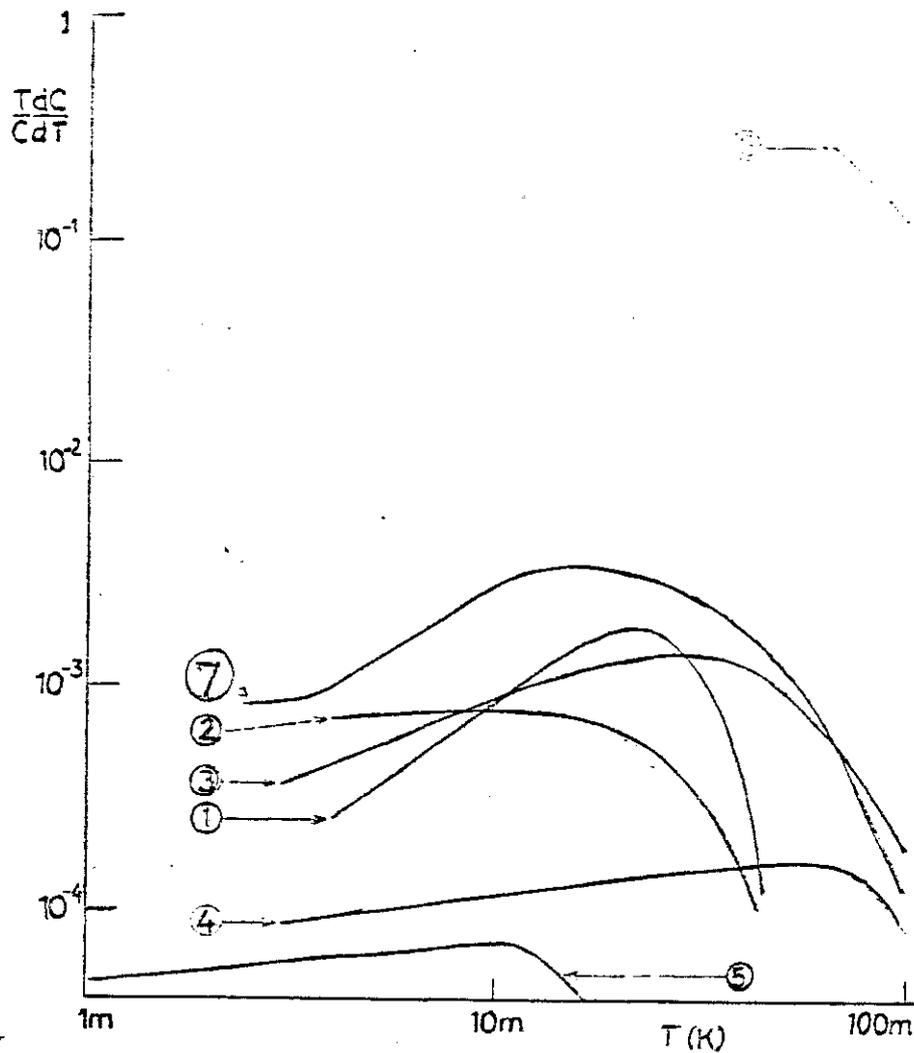


Fig. 5 : Sensitivities of various capacitance thermometer materials:
 (1) SrTiO_3 glass ceramic as reported in refs. 10 and 11 ;
 (2) borosilicate glass at 110 Hz and 91 mV/170 μm as in
 ref. 12 ; (3) soda glass at 3.5 kHz and 200 mV/160 μm ;
 (4) vitreous silica with 0.044 M hydroxyl concentration
 at 11 kHz and \leq 300 mV/500 μm as in ref. 13 ; (5) kapton
 (typical dipolar polymer) at 1.1 kHz and 91 mV/14 μm ;
 (6) KCl with 0.004 M hydroxyl concentration as in ref. 14 ;
 (7) poly-4-methyl-1-pentene containing approx. 0.050 M of
 BHT, at 1.55 kHz and 200 mV/130 μm as in ref. 3.

calibration for each run. The corresponding advantages are that they can be easily fabricated and adapted to the particular thermometry problem (for example glued or wrapped round a cylindrical sample). The prospects for capacitance thermometry in the sub-millikelvin range also look promising. Materials which are likely to be sensitive in this range include polyolefins containing 2,6 di-halo-phenol derivatives. These should relax many orders of magnitude more slowly than the convenient measuring frequencies around 1 kHz, so loss factor should be minimal.

REFERENCES

1. R.A. Thomas and C.N. King, Appl. Phys. Lett. 26, 406 (1975).
2. J. le G. Gilchrist, Cryogenics 19, 281 (1979).
3. R. Isnard, G. Frossati, J. le G. Gilchrist and H. Godfrin, Chemical Physics (in the press).
4. J. le G. Gilchrist, Dielectric Materials, Measurements and Applications (conference publication 177), London, IEE (1979) p. 211, and a longer version of this paper to appear in IEE Proceedings, Part A.
5. M. Davies and R.J. Meakins, J. Chem. Phys. 26, 1584 (1957).
6. J. le G. Gilchrist, Non metallic Materials and Composites at Low Temperatures, A.F. Clark, R.P. Reed and G. Hartwig, Editors, New York, Plenum Press (1979) p. 103.
7. O. Yano, T. Kamoshida, S. Sekiyama and Y. Wada, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 16, 679 (1978).
8. Y. Moisan, Thesis, University of Rennes, 1979 (unpublished).
9. E.B. Forsyth, A.J. McNerney, A.C. Muller and S.J. Rigby, IEEE Trans. Power Appl. & Syst. 97, 734 (1978).
10. D. Bakalyar, R. Swinehart, W. Weyhmann and W.N. Lawless, Rev. Sci. Inst. 43, 1221 (1972).
11. D. Bakalyar, R. Swinehart, W. Weyhmann and W.N. Lawless, Low Temperature Physics - LT 13, K.D. Timmerhaus, W.J. O'Sullivan and E.F. Hammel, Editors, New York, Plenum Press (1974) vol. 4, p. 646.
12. G. Frossati, R. Maynard, R. Rammal and D. Thoulouze, J. Physique Lettres 38, L-153 (1977).
13. G. Frossati, J. le G. Gilchrist, J.C. Lasjaunias and W. Meyer, J. Phys. C 10, L-515 (1977).
14. J.B. Hartmann and T.F. McNelly, Rev. Sci. Inst. 48, 1072 (1977).

- IV. 3 -

LES ALCOOLS

IV.3.1. LES MESURES DIELECTRIQUES DANS LES ALCOOLS

Depuis très longtemps les physico-chimistes se sont intéressés à l'étude diélectrique des différents alcools ; cependant l'interprétation des spectres de relaxation est beaucoup plus complexe que dans le cas des phénols, et cela pour au moins trois raisons :

- (1) Les molécules d'alcools sont moins rigides que les molécules de phénols et l'on ne peut pas exclure la possibilité de plusieurs mouvements intramoléculaires par rotation autour de liaison C-C.
- (2) Dans la plupart des alcools l'hydroxyle n'est pas protégé stériquement comme dans le cas des phénols 2,6 disubstitués, si bien que l'on a une forte probabilité d'association des molécules par liaison hydrogène intermoléculaire.
- (3) Lorsque la relaxation peut être effectivement attribuée au mouvement de réorientation d'un hydroxyle non lié, le potentiel dans lequel il se déplace a une structure plus complexe que dans le cas des phénols avec en général trois positions d'équilibre (symétrie C_{3v} pour les alcools ternaires) et est, probablement fortement affecté par l'influence des proches voisins. Ceci rend le traitement beaucoup plus compliqué que dans le cas des phénols.

Il est établi, actuellement, d'après les travaux de nombreux auteurs (1) (2) (3) (4) que les courbes de dispersion diélectrique des alcools primaires aliphatiques, en phase liquide pure ou en solution, peuvent être décrites par trois temps de relaxation caractéristiques.

L'absorption prépondérante pour le liquide pur, correspond au temps de relaxation le plus long. Elle a été étudiée dans le cas d'alcool tel qu'éthanol, propanol, par R.H. Cole et son équipe (2) (5) (6), en travaillant à des températures basses (mais supérieures à 100 K) pour ramener la relaxation dans un domaine de fréquence facilement accessible $20 \text{ Hz} < f < 2 \times 10^6 \text{ Hz}$. Cette relaxation se présente sous la forme d'un pic de Debye avec un temps de relaxation bien défini, ce qui semble caractéristique des liquides pouvant donner des associations de molécules par liaison hydrogène (7). Les travaux de R.H. Cole montrent aussi qu'aux plus basses températures, le temps de relaxation ne varie pas suivant une loi simple d'Arrhénius mais a plutôt un comportement en $\exp \frac{A}{T-B}$.

Pour juger de l'importance de la liaison hydrogène dans les différents mécanismes de relaxation, ces alcools primaires ont aussi été étudiés dilués dans un solvant non polaire : soit suivant la technique de R.H. Cole en abaissant la température (la relaxation du 1-propanol (8) apparaît, dans le domaine : $230 \text{ K} < T < 110 \text{ K}$ et $0,5 \text{ kHz} < f < 300 \text{ kHz}$), soit suivant une technique très haute fréquence (2 mm - 600 m) à température ambiante, par l'équipe de Smyth (9) pour des alcools de différentes longueurs du 1-butanol au 1-décanol, et pour différentes concentrations dans l'heptane. Lorsque l'on diminue la concentration d'alcool, l'intensité relative des processus haute fréquence augmente alors que celui situé aux fréquences plus basses diminue.

Selon les conclusions de Glasser et al (9), le temps de relaxation le plus court (τ_3) décrirait la réorientation de l'hydroxyle. Ce temps est en effet trop rapide (de l'ordre de la picoseconde) pour être une réorientation d'un monomère, il est à peu près indépendant de la concentration et de la longueur de la chaîne, ce qui tend à accréditer l'idée qu'il s'agit bien de la rotation du proton autour de la liaison CO. La relaxation caractérisée par le temps de relaxation intermédiaire (τ_2) est plus difficile à interpréter : il n'est pas possible de l'attribuer exclusivement à un monomère car dans ce cas l'amplitude relative des deux relaxations ne devrait pas varier, d'autre part τ_2 a tendance à augmenter avec la longueur des monomères, c'est-à-dire que parmi les différents processus, celui de la rotation du groupement OR autour du OH lié par liaison hydrogène paraît le plus probable. Le temps de relaxation le plus lent (τ_1) qui correspond à l'absorption la plus forte (elle devient même prépondérante dans le liquide pur), augmente avec la taille des monomères et la concentration. Différents modèles, déduits du caractère associatif des alcools liquides, ont été proposés sans qu'aucun d'entre eux ne réponde à toutes les objections. Ces interprétations, récapitulées par Glaser (9), sont de trois ordres :

- 1) augmentation relative d'une seule espèce polymérique ;
- 2) orientation d'un groupement OH dans une région microcristalline d'une position liée à une autre position liée ;
- 3) le processus d'absorption correspondrait à la destruction d'une liaison hydrogène suivie d'une rotation du groupement ROH temporairement libre.

Les alcools tertiaires n'ont pas tout à fait le même comportement et sont ceux qui apparemment se rapprochent le plus des phénols disubstitués. En particulier, le caractère associatif par liaison hydrogène intermoléculaire est beaucoup moins marqué que dans les autres alcools. Les études diélectriques antérieures portent sur le tri-t-butyl-carbinol en solution dans le benzène (10) et le tri-cyclo-hexyl-carbinol en solution dans la décaline (11) ; elles font apparaître deux zones d'absorption associées à la rotation de l'hydroxyle et à la rotation de l'ensemble de la molécule.

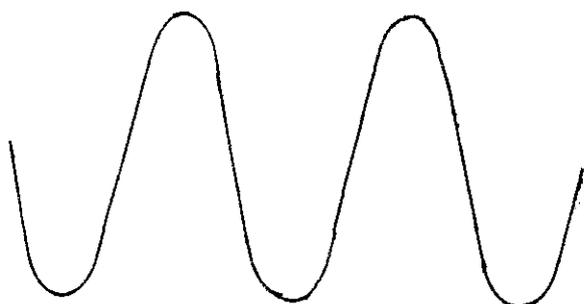
A titre indicatif nous avons reporté dans le tableau ci-dessous les diverses valeurs des temps de relaxation (τ) attribués à l'hydroxyle non lié, à la température ambiante, dans les alcools, auxquels nous avons adjoint celui du 2,4,6 tri-t-butyl phénol. La relaxation diélectrique se produit toujours dans la même décade de fréquence et semble dépendre du solvant.

	solvant	T°C	τ_{ps}	$\Delta H_{kcal/mol}$	
$CH_3-(CH_2)_n-CH_2OH$ $2 < n < 8$	Heptane	25	2 - 4	---	(9)
$(CH_3)_3C-OH$	Benzène	20	7,92	0,42	(10)
$(C_6H_{11})_3C-OH$	décaline	20	8,9	3	(11)
2,4,6 tri-t-butyl phenol	décaline	20	5,2	2,8	(11)
	dioxane	20	9,8		(12)

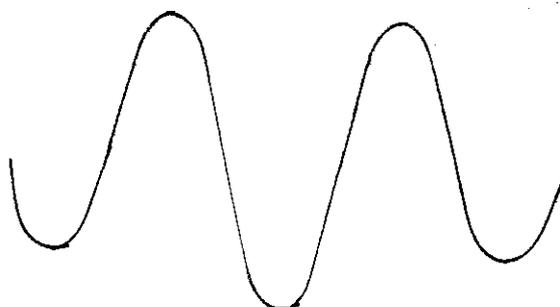
Il faut d'ailleurs noter la similitude de comportement du 2,4,6 tri-t-butyl-phénol et du tri-cyclohexyl-carbinol qui apparait dans les travaux de Meakins (13). Ces molécules peu susceptibles d'association par liaison hydrogène, présentent une relaxation dans ce domaine de fréquence même

lorsqu'elles sont étudiées sous forme cristalline (Le maximum de pertes à 20°C pour le T.C.H.C. est situé à 2,3 GHz soit un temps de relaxation de 69 ps). Les conclusions de Meakins sont alors les suivantes :

1. Il exclut la rotation de l'ensemble de la molécule par comparaison avec les valeurs de temps de relaxation observées avec d'autres molécules rigides, de taille plus petite, sous forme cristalline. Il s'agit donc d'un mécanisme de relaxation intramoléculaire.
2. Il exclut aussi la possibilité d'association par liaison hydrogène, en se référant à des résultats antérieurs en mesure infra-rouge.
3. Il évalue le facteur préexponentiel (τ_0) de la loi de variation du temps de relaxation et le trouve en accord avec les valeurs que l'on attendrait en identifiant τ_0^{-1} avec la fréquence d'oscillation dans le mouvement de torsion de l'hydroxyle ($\approx 225 \text{ cm}^{-1}$).
4. L'étude de cette relaxation sur une large plage de température allant de l'ambiante jusqu'à la température de l'azote liquide fait apparaître une "transition" aux environs de 100 K. Au-dessus de cette température, tout se passe comme si l'hydroxyle se réorientait dans un potentiel de symétrie ternaire : l'intensité de la relaxation suit une loi en $1/T$ à haute température, la courbe de perte est très proche d'une courbe de Debye. Au-dessous, l'intensité de la relaxation décroît avec la température et la courbe de perte s'élargit notablement ; Meakins interprète cette variation par une nouvelle forme du potentiel dans la "phase" basse température, où une des positions d'équilibre n'est plus équivalente aux deux autres.



forme haute température



forme basse température

En fait, cette "transition" est tout à fait analogue à ce que l'on observe avec les phénols encombrés étudiés sous forme cristalline (IV.2.4). D'ailleurs si l'on essaie de caractériser l'interaction dipolaire par le facteur :

$$\frac{n p_o^2}{3k \epsilon_\infty \epsilon_o} \quad (\text{IV.2.4, tableau 2})$$

en prenant :

- une concentration d'hydroxyle de 3,62 Mol/l.
- un moment dipolaire p_o^2 de $(1,65 \text{ D})^2$ (13) augmenté d'un facteur $\frac{\epsilon_\infty + 2}{3}$
- une constante diélectrique $\epsilon_\infty = 2,4$ (13).

On obtient une température de 110 K qui s'insère correctement dans le tableau 2 (IV.2.4).

Dans la publication qui constitue le paragraphe suivant, l'accent est mis sur une relaxation qui apparait pour certains alcools tertiaires dans le domaine du MHz et au-dessus à 4.2 K. Cette relaxation est, sans aucun doute, l'analogie de la relaxation observée dans les phénols, et qui s'interprète dans le cadre du modèle d'effet tunnel assisté par les phonons (IV.2.2). En effet, compte tenu des quelques informations que l'on a sur la structure du potentiel dans lequel se déplace l'hydroxyle des alcools tertiaires, à partir des mesures spectroscopiques, on s'attend à une barrière nettement plus faible que dans les phénols et donc une valeur de Δ_o plus élevée ; ce qui justifie la position en fréquence de la relaxation. Cette relaxation éclaire d'un jour nouveau les relaxations des alcools tertiaires relevées dans le domaine des audiofréquences à basse température, et que l'on ne peut plus attribuer à la rotation d'un hydroxyle non lié.

D'autres alcools tertiaires, d'ailleurs cités dans le paragraphe suivant, ont un comportement semblable de celui du T.C.H.C., lorsqu'ils sont étudiés sous forme concentrée. C'est le cas du tri-phényl-carbinol. La figure 1 représente les isochrones de perte et de capacité de cet alcool, mesurées à partir d'une pastille obtenue par compression de la poudre. Il faut noter que la relaxation observée est beaucoup moins intense que dans le cas du T.C.H.C. (13), (seulement des pertes maximales de l'ordre du milliradian).

De même dans le cas du triphényl silanol on observe aussi une relaxation dans ce domaine de température et de fréquence mais l'intensité de la relaxation est encore plus faible puisqu'elle correspond à des pertes maximales de 150 μ rad à 77 K. Il faut toutefois remarquer que le triphényl silanol présente une autre relaxation à plus haute température (figure 2).

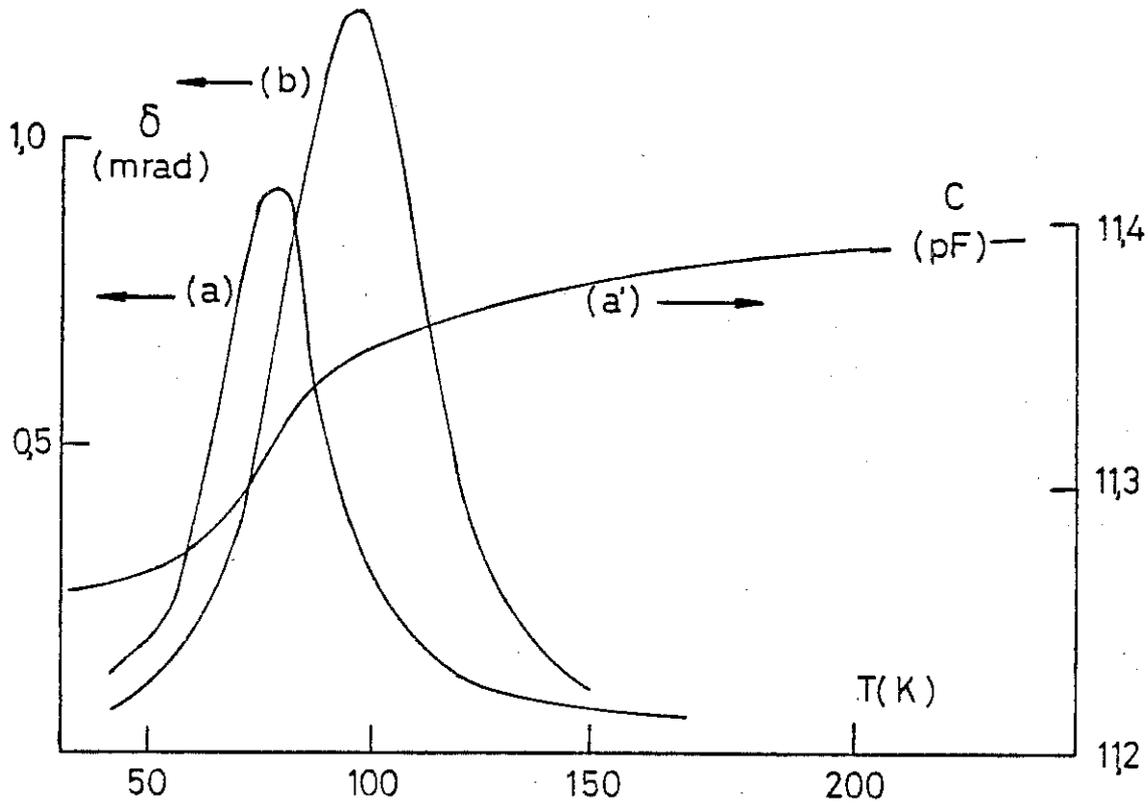


Figure 1 - Triphenyl-carbinol.

Courbes de perte diélectrique (a) 27,5 Hz, (b) 12 kHz

Variation de capacité (a)' : 27,5 Hz.

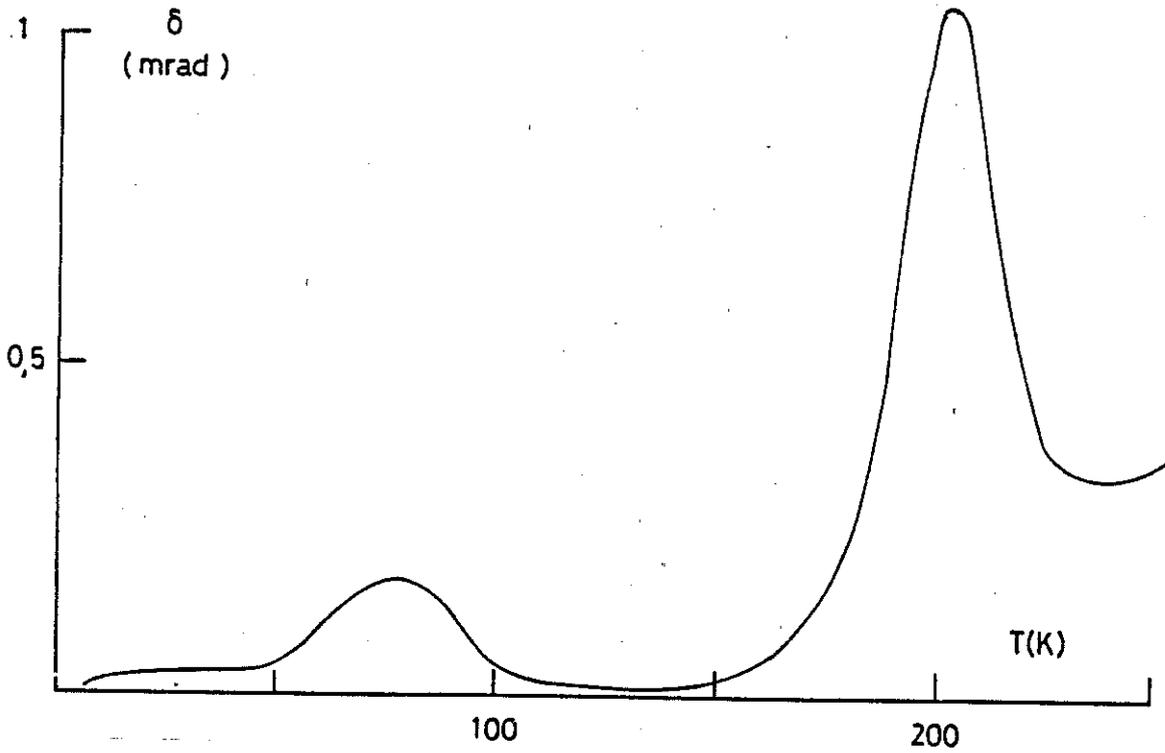


Figure 2a - Tri-phenyl-silanol : isochrone de perte $f = 1,2$ kHz
(courbe moyenne)

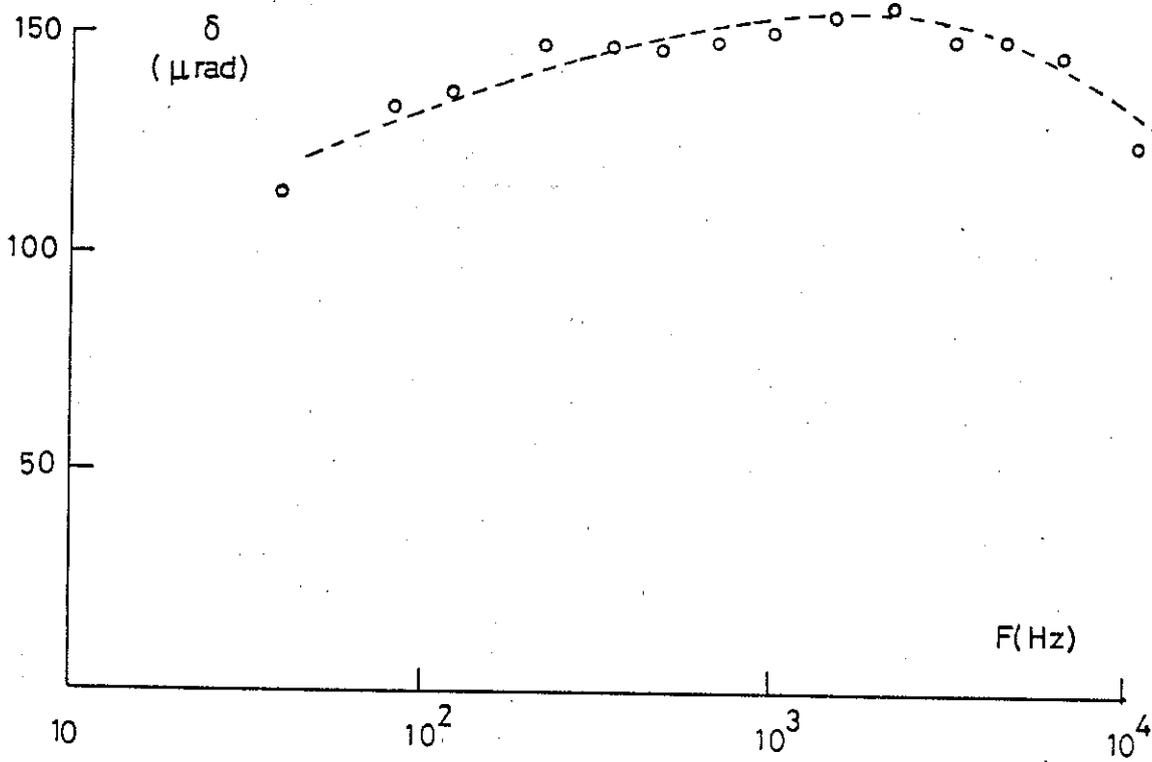


Figure 2b - Tri-phenyl-silanol : isotherme de perte à $T = 77$ K.

REFERENCES

1. D.W. DAVIDSON and R.H. COLE. "Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol and n-propanol". J. Chem. Phys. 19 (1951), 1484-1490.
2. F.X. HASSION and R.H. COLE. "Dielectric properties of liquid ethanol and 2 propanol". J. Chem. Phys. 23 (1955), 1756-1760.
3. C. BROT. "Dispersion ultrahertzienne et liaison hydrogène dans quelques alcools". Thèse doc. Etat. Ann. Phys. 13, 2 (1957) 714-763.
4. S.K. GARG and C.P. SMYTH. "Microwave absorption and molecular structure in liquids LXII. The three dielectric dispersion regions of the normal primary alcohols". J. Phys. Chem. 69 (1965), 1294-1299.
5. W. DANNHAUSER and R.H. COLE. "Dielectric properties of liquid butyl alcohols". J. Chem. Phys. 23 (1955) 1760-1766.
6. D.J. DENNEY and R.H. COLE. "Dielectric properties of methanol and methanol 1-propanol solutions". J. Chem. Phys. 23 (1955) 1767-1772.
7. W. DANNHAUSER and A.F. FLUECKINGER. "Liquid structure and dielectric relaxation of some isomeric methyl heptanols". Phys. Chem. Liq. 2 (1970), 37-44.
8. D.J. DENNEY and J.W. RING. "Dielectric relaxation in the 1-propanol 2-methyl pentane system". J. Chem. Phys. 39 (1963) 1268-1275.
9. L. GLASSER, J. CROSSLEY and C.P. SMYTH. "Microwave absorption and molecular structure in liquids LXXIX. Dielectric behavior and association of some normal alcohols in n-heptane solution". J. Chem. Phys. 57 (1972), 3977-3986.
10. L. SOBCZYK and H. KOLODZIEJ. "Dielectric relaxation of tri-t-butylcarbinol and phenyl-di-t-butylcarbinol in benzene". Bull. Acad. Pol. Sci. 21 (1973) 699-702.
11. M. DAVIES and R.J. MEAKINS. "Multiple relaxation times in non rigid solute molecules". J. Chem. Phys. 26 (1957) 1584-1587.
12. G.R. GOUGH, A.H. PRICE. "Dielectric properties of some crypto-phenols", Trans. Faraday Soc. 61 (1965) 2435-2441.

IV.3.2.

Chemical Physics 52 (1980) 405-413
 © North-Holland Publishing Company

DIELECTRIC RELAXATION OF ALCOHOLS BY INTERNAL ROTATION

R. ISNARD * and J. GILCHRIST

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S., 38042 Grenoble-Cedex, France

Received 9 April 1980

Primary, secondary and tertiary alcohols and their deuterio- and thio-analogues generally exhibited dielectric relaxations at low temperatures when diluted in hydrocarbon media. Some of the relaxations are attributable to independent internal rotations of unassociated molecules. These include a strong relaxation of tricyclohexyl carbinol in the MHz range at liquid helium temperature which appeared to be associated with a tunnel splitting of the order of 0.5 cm^{-1} , and the relaxations of a series of thiols in the range 8-80 kHz at 4.2 K. We compare the low temperature dielectric response of a matrix-isolated molecule composed of an asymmetric top on a C_{3v} frame with the analogous C_{2v} problem and suggest there is no qualitative observable difference. The alcohol and thiol data are compared with analogous phenol data reported recently.

1. Introduction

We recently reported a study of the low temperature dielectric relaxations of phenol and its derivatives and analogous compounds, diluted in hydrocarbon matrices [1]. These molecules were regarded as consisting of tops of C_s symmetry on rigid C_{2v} frames. We found that the relaxations could almost always be attributed to independent internal rotations of the molecules and that the relaxation strengths and rates could be understood in the light of published infrared and microwave spectroscopic studies. The present paper is the result of an attempted similar study of C_s tops on C_{3v} or nearly C_{3v} frames. The data we have been able to acquire are less complete and their interpretation is frequently less clear. By themselves, they provide relatively little new physical or chemical insight. They do, however, provide another opportunity of applying the physical notions which enabled the phenol results to be understood, and of testing their general validity.

Published spectroscopic and relaxation data pertinent to the present study are summarised in section 2. Each of sections 4-7 deals with a particular class of compounds and consists of an account of the new results (if any) and a discussion.

* Also Laboratoire d'Electrotechnique, Institut National Polytechnique de Grenoble.

2. Summary of relevant published data

2.1. Far-infrared and microwave

Table 1, drawn from refs. [2-11], summarizes the pertinent microwave and far-infrared data as they have been interpreted. The potential hindering the rotation of the dipolar group is customarily written as

$$V(\alpha) = \frac{1}{2} \sum_k V_k (1 - \cos k\alpha),$$

where α is the angular displacement from a C_s conformation of the whole molecule. In every case V_3 is understood to be the dominant term, so $V(\alpha)$ has three minima. The tertiary compounds with formulae like R_3COH have minima at the three equivalent conformations in which the hydroxyl is *trans* to one or another C-X bond. The others have a minimum at the "*trans*" conformation (C_s molecular symmetry) and minima at two equivalent "*gauche*" conformations (C_1 molecular symmetry). *Trans* ethanol [5] and *gauche* ethanethiol [7,12] are distinctly the more stable forms of these molecules but there is little potential difference between the conformations of isopropanol or of 2-propanethiol [7,10]. The alcohols generally have first torsional excitation levels at 200-230 cm^{-1} , corresponding to V_3 of the order of 400-500 cm^{-1} . The V_3 values of the thiols are similar or very slightly higher.

Table 1

Microwave and infrared data of alcohols and thiols. Δ_0 is the *gauche* ground-state tunnel splitting and γ_{01} is the first torsional excitation energy ^{a)}

	Δ_0 (GHz)	γ_{01} (cm ⁻¹)		Potential coefficient (cm ⁻¹)			Ref.
		<i>gauche</i>	<i>trans</i>	V_1	V_2	V_3	
ethanol	97 (v)			-	-	421	[2]
			199 (v)				[3]
			208 (h)				[4]
			211 (Ar)				[5]
ethanol-OD			169 (v)				[5]
			175.5 (Ar)				[5]
ethanethiol		191 (h)					[6]
		190 (v)	158 (v)	57	-178	450	[7]
isopropanol	46 (v)	234 (v)	209 (v)	59	-78	462	[7]
		2-3 (v)				500	[8,9]
isopropanol-OD							
2-propanethiol	0.564 (v)	185 (h)					[6]
		187 (v)		48	-67	490	[7]
2-propanethiol-SD	0.010 (v)						[10]
			143 (v)				[7]
cyclohexanethiol							[10]
			178 (h)				[6]
tert-butanol			222.5 (Ar)				
			217 (v)				
tert-butanol-OD			165 (v)				
2-methyl-2-propanethiol			190 (h)				[6]
			193 (v)			544	[7]

^{a)} (v) = vapour; (Ar) = argon matrix; (h) = saturated aliphatic hydrocarbon matrix.

The ground state tunnel splitting, Δ_0 , of phenol was 56 MHz [13], and its relaxation frequency at liquid helium temperature in a hydrocarbon matrix was of the order of 100 Hz [1]. These two parameters were related by the theoretical expression [1,14]

$$\tau^{-1} \approx 2\pi^{-1} \hbar^{-4} \rho^{3/2} \gamma^{-5/2} b^2 \Delta_0^2 kT, \quad (1)$$

where b is an elastic coupling parameter and ρ and γ are respectively the density and shear modulus of the matrix. It was argued that b should not change drastically from one solute molecule to another, and by assuming b roughly constant so that $\tau^{-1} \propto \Delta_0^2$ it was possible to explain the relaxation rates of different classes of phenol derivatives [1]. Now table 1 shows that a typical Δ_0 value of an alcohol is 10^3 that of

phenol, suggesting that its dielectric loss peak may occur somewhere near $10^6 \times 100$ Hz. On the other hand, 2-propanethiol has Δ_0 of the same order of magnitude as thiophenol, so like the latter may be expected to have a loss peak somewhere near 1 kHz.

2.2. Dielectric relaxations

Of all the phenols, 2,6-di-tert-butyl phenol and its derivatives had the strongest relaxations and were the most rewarding to study [1]. The hindering groups reduce the tendency of these molecules to associate by hydrogen bonding and also doubtlessly reduced the tendency of nearby matrix molecules to perturb the C_{2v} symmetry. In this respect, tricyclohexyl

carbinol (TCHC) is analogous to 2,6-di-tert-butyl phenol. The pure crystalline substance has been studied from 77 K upwards [15]. Like crystalline 2,6-di-tert-butyl phenol and its derivatives [15,16] it had a strong relaxation which reached maximum strength at a temperature near 100 K. The relaxation was slower, however, specially at the lower temperatures, and the temperature dependence of the relaxation rate yielded activation energy 1150 cm^{-1} (around 100 K) or 1550 cm^{-1} (around 200 K) to be compared with 770 cm^{-1} (around 200 K) for 2,4,6-tri-tert-butyl phenol [15]. TCHC was later studied at 273 K and upwards in decalin solution [17]. In this condition it relaxed very much faster, suggesting that the high activation energy in the solid was not a property of the independent molecules but was partly due to intermolecular interactions.

One other low temperature alcohol relaxation has been reported, that of 6-undecanol in a polyethylene matrix [18]. At 4.2 K, peak loss occurred at 3.6 MHz, the same frequency as a loss peak resulting from the thermal oxidation of polyethylene and studied previously [19,20]. The thermal oxidation peak, already known to be associated with a group containing a labile hydrogen, was then attributed to the secondary alcohol group. Analysis of the relaxation strength in the sub-kelvin temperature range yielded a mean value 820 MHz for Δ_0 of the $-\text{OD}$ species in a non-deuterated environment [20]. The corresponding b value, according to expression (1) was 300 cm^{-1} . The $-\text{OH}$ species relaxed 140 times faster than the $-\text{OD}$, so assuming the same b value applied, its mean Δ_0 was $820 \text{ MHz} \times \sqrt{140}$ or approximately 10 GHz. This is appreciably smaller than Δ_0 of isopropanol vapour (table 1). The difference is mainly attributable to intermolecular interactions. The influence of such interactions was demonstrated by the observation that in poly(C_2D_4) instead of poly(C_2H_4), the 6-undecanol had peak loss at 2.5 MHz instead of 3.6 MHz, corresponding to $\Delta_0 \approx 7.5 \text{ GHz}$ instead of 10 GHz, according to expression (1).

3. Sample preparations and experimental methods

The alcohols and thiols were all obtained commercially (see appendix A) and were used without further purification. They were either diffused into a poly-

ethylene or polypropylene film or were dissolved in viscous paraffin (Merck, product 7160) as were the phenols studied previously [1]. The experimental methods were also described recently [21]. Whenever possible we used a transformer capacitance bridge (accurate between 10 Hz and 10 kHz) but often it was necessary to use the calorimetric method of loss measurement, accurate up to 10 MHz.

4. Tertiary alcohols

4.1. Tricyclohexyl carbinol

First we studied a polypropylene film containing TCHC introduced by diffusion. Fig. 1 shows a series of isochronal plots of dielectric loss angle, δ , with peaks in the range 55–85 K. An undoped polypropylene film exhibited no such peaks. The doped film also showed sign of a relaxation somewhere above 10 MHz at 4.2 K. In order to bring it more within our experimental frequency range we abandoned the polypropylene and used high density polyethylene as the matrix. Experience with the phenols [1] taught us that relaxations tend to be about three times slower in high density polyethylene, as expected on account of its higher elastic moduli. As fig. 2 shows, peak loss at 4.2 K was still apparently a little above 10 MHz but at 1.4 K it appeared at 3.5 MHz. We deuterated a

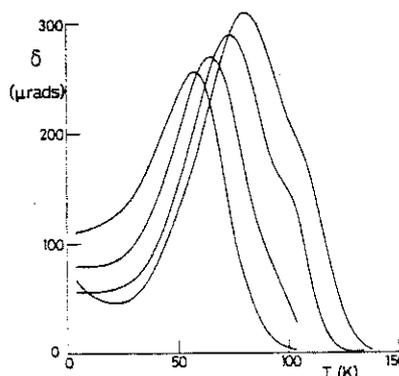


Fig. 1. Dielectric loss angle in microradians of a polypropylene film containing tricyclohexyl carbinol. The curves are transposed from $X-Y$ recordings of bridge unbalance as a function of resistance of platinum thermometer, at 120 Hz (lowest peak), 1.2 kHz, 12 kHz and 60 kHz (highest peak).

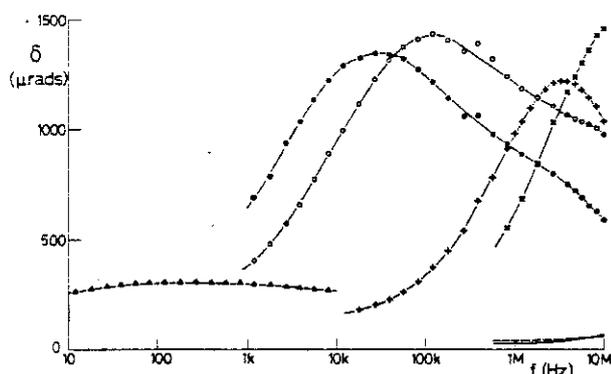


Fig. 2. Dielectric loss angle in microradians of polymer films containing tricyclohexyl carbinol. \times and $+$ in high density polyethylene at 4.2 K and 1.4 K; o and \bullet - deuterated TCHC in high density polyethylene at 4.2 K and 1.4 K; Δ - in polypropylene at 58.7 K. The solid line and the broken line in the bottom right hand corner of the figure show the excess loss caused by the presence of deuterated tri-*n*-octyl carbinol in high density polyethylene at 4.2 K and 1.4 K, respectively.

TCHC sample by recrystallising it twice from methanol CH_3OD . Judging from the curves in fig. 2 this resulted in $\approx 70\%$ deuteration, with the new loss peak occurring at 30 kHz (1.4 K) and 120 kHz (4.2 K). δ of the undoped polyethylene was always orders of magnitude lower. Also shown in fig. 2 is an isothermal plot of the loss peak depicted isochronally in fig. 1. In view of the shape of this curve we did not attempt to determine the corresponding deuteration shift.

We also briefly studied undiluted TCHC. Like Meakins' [15] sample, ours had a loss peak near 24 Hz on the 77 K isotherm. We found no evidence of a relaxation in the MHz range at liquid helium temperature. The upper limit of any possible relaxation curve like those of fig. 2 would be 50 μrad . We conclude that Meakins' relaxation is the only one exhibited by crystalline TCHC. Around 90 K the deuterated sample relaxed 2.5 times more slowly than normal TCHC at the same temperature.

It will be clear from the remarks in section 2 that of the two relaxations of diluted TCHC the low temperature, high frequency one is more likely, in our view, to be associated with the hindered rotations of hydroxyl groups of unassociated molecules. The other (fig. 1) is probably, like the relaxation of crystalline

TCHC, attributable to interacting molecules. Another look at the data in fig. 2 makes this assignment seem even more probable. Firstly, we note that the deuteration shift of the relaxation rate is 120 : 1 implying [expression (1)] that the Δ_0 values are in the ratio 11 : 1. The CH_3OD treatment is only expected to substitute the hydroxy hydrogens of the TCHC, leaving the 33 others unchanged, so the hydroxy hydrogens must be principally involved in the relaxation. Next we note that the 4.2 K loss peak, which must be just above 10 MHz, seems to be about 20% higher than the 1.4 K loss peak at 3.5 MHz. We saw [16] that the growth of a relaxation strength as a function of temperature either signifies the presence of intermolecular interactions or alternatively that $kT \approx \Delta_0$. The two cases can be distinguished either by examining the real part of the dielectric susceptibility or else, as here, by noticing that the loss maximum of the deuterated species varies much less, only by 6%. It looks as though $kT \approx \Delta_0$ for the protonated species while $kT \gg \Delta_0$ for the deuterated. We have previously studied several relaxations at temperatures below 1 K and extracted Δ_0 values from the variation of relaxation strength as a function of temperature [1,20]. In this way we obtained the mean value of 290 MHz for 4-methyl-2,6-di-*tert*-butyl phenol. The present protonated TCHC data would fit on a curve like that of ref. [1] fig. 5 transposed upwards in temperature by a factor 50 or so. This suggests that Δ_0 is $\approx 290 \text{ MHz} \times 50$, or 15 GHz for TCHC-OH and 1.3 GHz for TCHC-OD. As argued in appendix B these should be equated to $\frac{2}{3}$ the A-E splittings of the respective molecular species, since by analogy with the phenols, neighbouring matrix molecules can be expected to destroy the C_{3v} symmetry that isolated tricyclohexyl methyl frames might perhaps be expected to possess. 15 GHz is appreciably smaller than the known Δ_0 values of other alcohols (table 1). To our knowledge, the Δ_0 value (or A-E splitting) of *tert*-butanol has not been reported but is probably comparable with the values of ethanol and isopropanol. The smaller Δ_0 of TCHC implies a higher V_3 potential barrier. Very roughly by an approximate formula and by extrapolation from other V_3 values we estimate $V_3 = (800 \pm 100) \text{ cm}^{-1}$ for TCHC. The enhancement probably results from steric hindrance of the cyclohexyl groups. Maximum hindrance presumably occurs at *cis*-conformations which are already

the maximum-potential conformations of unhindered alcohols. The effect of carbinol substitution is therefore opposite to the effect of phenol substitution, where maximum hindrance corresponded to conformations of minimum $V(\alpha)$, so V_2 was diminished. Putting $\Delta_0 = 15$ GHz, and $\rho^{3/2} \gamma^{-5/2} = 4 \times 10^{-20}$ MKS units as appropriate for high-density polyethylene, expression (1) yields a b value of 360 cm^{-1} , which is comparable with the 500 cm^{-1} value we found for 4-methyl 2,6-di-tert-butyl phenol [1].

4.2. Other tertiary alcohols

From the foregoing remarks it is clear that more normal, less hindered tertiary alcohols can be expected to have weaker and faster relaxations than TCHC. These would be difficult for us to observe. We nevertheless prepared two high-density polyethylene samples containing tri-*n*-octyl carbinol. The first was a poly(C_2D_4) film and was immersed in an equal-volume mixture of tri-*n*-octyl carbinol and heptane for 24 h at 37°C . Up to 10 MHz the loss was not perceptibly different ($\pm 10 \mu\text{rad}$) from the loss of an undoped film. The second sample was a normal high-density polyethylene. First it was immersed for 72 h at room temperature in a mixture of 1.2 g of trioctyl carbinol and 5.5 g of methanol CH_3OD . The methanol was then removed by evaporation. The sample had a higher loss than a similar undoped film, and the excess loss angle was an increasing function of frequency up to 10 MHz where it attained $60 \mu\text{rad}$. The sample was immersed again in the deuterated trioctyl carbinol with fresh CH_3OD for 14 h at 50°C . At the end of this, most of the methanol had evaporated and the sample was removed and annealed for 2 h in a dessicator with P_2O_5 in order to remove any CH_3OD without permitting isotopic reversion by exchange with atmosphere moisture. The excess loss was much as before, rising to $70 \mu\text{rad}$ at 10 MHz, at both 4.2 K and 1.4 K (see fig. 2). We conclude that there was a loss peak above 10 MHz even at 1.4 K, though probably much weaker than the one of TCHC.

In undiluted crystalline form, triphenyl carbinol had a relaxation rather like the Meakins [4] relaxation of TCHC but much weaker. On the 77.5 K isotherm, peak loss, δ_m of $850 \mu\text{rad}$, occurred at $f_m = 20$ Hz. On the 84.9 K isotherm, $\delta_m = 940 \mu\text{rad}$, $f_m = 500$ Hz; at 92.6 K, $\delta_m = 1065 \mu\text{rad}$, $f_m = 10$ kHz.

We attempted to introduce the compound into a polypropylene film and in fact observed a loss peak of $\approx 90 \mu\text{rad}$, but since it occurred at the same frequencies and temperatures as above it may not have been due to dissolved carbinol. We also attempted to introduce the carbinol into polyethylene with the aid of methanol, which caused it to liquefy towards 60°C . The film so treated showed no sign ($10 \mu\text{rad}$) of enhanced loss in the MHz range at 4.2 K or at 1.4 K. We examined triphenyl silanol only in concentrated form and found a weak relaxation with $\delta_m \approx 150 \mu\text{rad}$ and $f_m \approx 2$ kHz (very ill defined) at 77 K and a stronger relaxation with $\delta_m \approx 1000 \mu\text{rad}$ and $f_m \approx 2$ kHz at 200 K.

Since it belongs by symmetry with the tertiary alcohols, we mention methanol. Our polymer films were frequently in contact with methanol and ethanol for purposes of extraction and washing, and with their monodeutero analogues for deuteration treatments. We generally reckoned that these would be lost very rapidly by evaporation. Nevertheless a verification was needed and we immersed a polyethylene film for two hours at 42°C in an equal-volume mixture of CH_3OD and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ then mounted it and cooled it to 4.2 K with a minimum of delay. Up to 10 MHz the loss was no different ($\pm 10 \mu\text{rad}$) from the loss of an untreated film.

5. Secondary alcohols

In addition to the polyethylene films containing 6-undecanol [18] we examined films containing 2-nonadecanol and 2,6-dimethyl cyclohexanol, but in neither case was there a loss peak below 10 MHz at 4.2 K, so the only ones we know of are those mentioned in section 2.

6. Primary alcohols

We studied 1-tetracosanol in normal high density polyethylene, in poly(C_2D_2) and in poly-1-butene, and deuterated 1-docosanol in normal high density polyethylene. The docosanol was twice recrystallized from CH_3OD solution. At 4.2 K none of the doped polyethylenes had a loss peak anywhere between 10 Hz and 10 MHz, but we noted a rising loss angle

towards each extremity suggesting possible relaxations both above 10 MHz and below 10 Hz. The latter materialised as an observable loss peak in the temperature range 8–40 K. Between 40 K and 60 K another peak appeared, higher than the first and corresponding to a stronger relaxation. The doped polybutene only had one very weak loss peak. The results are summarised in table 2. Regarding the difference between deuterated docosanol and normal tetra-cosanol purely as a deuteration effect, and interpolating the data where necessary we find the following deuteration shifts: for the lower temperature relaxation (at 10 K) f_m diminished by a factor 3 for the labile hydrogen and by 10% for the polyethylene matrix; for the higher temperature relaxation (at 48 K) f_m diminished by 35% for the labile hydrogen and by 25% for the polyethylene matrix.

These relaxations are so far removed from the MHz range at liquid helium temperature that they cannot be attributed to the independent rotations of

hydroxyl groups with reasonable V_3 barriers. It is more reasonable to suppose that greater movements of atomic mass are involved. The relatively small labile deuteration shifts also support this suggestion. It is noteworthy that a phenol consists of a hydroxyl group attached to a fairly rigid frame, but an alcohol frame is generally a much less rigid structure with possibilities of internal rotations about C–C bonds. The appreciable matrix effects (table 2) also suggest some kind of specific association between alcohol and matrix molecules.

7. Thiols

Fig. 3 shows the loss isotherms of four thiols in high-density polyethylene at 4.2 K. Like thio-phenol [1] the thiols had very broad dispersion curves, but the dispersion of 2-methyl-2-propanethiol was distinctly less broad than the others. Cyclohexanethiol

Table 2
Long chain primary alcohols in polyolefins: summary of loss-peak data

Alcohol	Matrix	T (K)	f_m (Hz)	δ_m (μ rad)
$C_{24}H_{49}OH$	poly(C_2H_4)	8.0	24	132
		15.0	300	82
		44.6	155	152
		51.7	1.5 k	155
$C_{24}H_{49}OH$	poly(C_2D_4)	8.0	21	209
		10.0	70	183
		15.0	290	137
		20.0	680	112
		28.9	1.6 k	95
		38.1	1.9 k	93
		41.3	40	307
		44.6	115	300
		47.9	345	294
		51.7	1.15 k	292
55.3	3.5 k	292		
$C_{22}H_{45}OH$	poly(C_2H_4)	10.0	25	77
		20.0	390	53
		32.0	550	46
		47.9	300	112
$C_{24}H_{49}OH$	polybutene	4.2	115	21.5
		6.0	160	23
		8.0	240	23
		10.0	370	23
		15.0	900	26

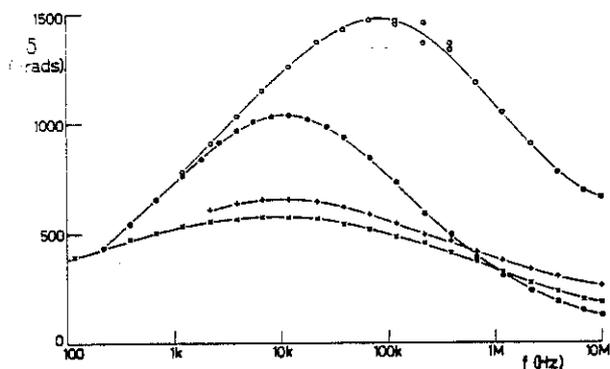


Fig. 3. Dielectric loss angle in microradians of four thiols in high density polyethylene at 4.2 K. \times 1-octadecanethiol, $+$ 3-hexanethiol, \circ cyclohexanethiol, \bullet 2-methyl-2-propanethiol.

is distinguished by a higher relaxation rate than the others and also by a lower first torsional excitation energy (table 1). These both indicate a comparatively low potential barrier. The loss peak of 3-hexanethiol in polypropylene occurred at 18 kHz, compared with 10 kHz in polyethylene. This is something like the usual dependence on matrix elastic properties and suggests that the relaxation does not depend critically on the details of the matrix structure. These relaxations can therefore all be attributed to internal rotations of unassociated molecules. Their considerable strength reflects the fact that thiols form hydrogen bonds less readily than alcohols. Assuming 3-hexanethiol in polyethylene has a mean Δ_0 value of 564 MHz, like 2-propanethiol vapour (table 1), the b value given by expression (1) is 300 cm^{-1} .

8. Conclusions

A relaxation of tricyclohexyl carbinol and the relaxations of four thiols are apparently due to internal rotations of unassociated molecules. Use of expression (1) for the relaxation rates seems to be appropriate and requires the phonon-coupling parameter, b , to take values of several hundred inverse centimeters (several tens of meV) as it did for the phenols [1]. This now seems to be typical of dipolar organic molecules in hydrocarbon matrices. The validity of expression (1) implies that to a first approximation, the relaxing molecules can be regarded as point elastic

and electric dipoles embedded in an elastic continuum which simply serves as a phonon bath. The same notions, applied to other alcohols suggest that they are likely to have rather weak and ill-defined relaxations, with loss peaks always occurring above 10 MHz. There are hints that this is at least sometimes true (tri-*n*-octyl carbinol). On the other hand, the observed relaxations of secondary and primary alcohols appear, in differing degrees, to be sensitive to the details of the matrix structure and not to be representative properties of the dipolar molecules by themselves. Multiple relaxations are more often observed than with the phenols, possibly a consequence of the lesser rigidity of the frames to which the $-\text{OH}$ groups are attached, allowing more than one type of internal rotation to occur.

The low temperature dielectric response of diluted dipolar systems is not yet fully understood, especially in the sub-kelvin temperature range where the response is markedly non-linear. The systems we have studied could be of value for further research in this direction, but phenol derivatives look far more promising than alcohols.

Appendix A

List of alcohols and thiols used, in the order they are mentioned in the text, with sources and stated purities.

tricyclohexyl carbinol ("TCHC")	A	(m.p. 94–96°C)
tri- <i>n</i> -octyl carbinol (9-octyl-9-heptadecanol)	A	tech.
triphenyl carbinol	F	purum
triphenyl silanol	F	purum
6-undecanol	F	purum
2-nonadecanol	F	purum
2,6-dimethyl cyclohexanol, mixture of stereoisomers	F	purum, $\geq 98\%$
1-tetracosanol	F	purum
1-docosanol	F	purum, $\geq 97\%$
2-methyl-2-propanethiol	A	99%
3-hexanethiol	F	purum, $\geq 97\%$
cyclohexanethiol	F	purum, $\geq 98\%$
1-octadecanethiol	A	98%

A Aldrich (Aldrich-Europe, Beerse, Belgium).

F Fluka, Buchs, Switzerland.

Appendix B: Dielectric response of triad rotator

We imagine a dipolar group fixed to a frame so it is able to rotate about Oz subject to a potential of the form

$$\frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\alpha) + \frac{1}{2} \Delta_x \cos \alpha + \frac{1}{2} \Delta_y \sin \alpha,$$

where $\Delta_x, \Delta_y \ll V_3$. Δ_x and Δ_y are composed of terms representing the perturbing influence of neighbouring molecules, and terms $2p_0 E_x$ and $2p_0 E_y$, where E_x and E_y are components of an applied field. $2p_0 E_x$ and $2p_0 E_y$ are always very small. The localised representation of the hamiltonian, with basis functions corresponding to the localisation near the three potential minima $\alpha \approx \frac{4}{3}\pi, \frac{2}{3}\pi, 0$, is supposed to be

$$H \approx \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \Delta_x - \frac{1}{2} \sqrt{3} \Delta_y & -\Delta_0 & & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\frac{1}{2} \Delta_x + \frac{1}{2} \sqrt{3} \Delta_y & & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & & -\Delta_0 & \\ & & & \Delta_x \end{pmatrix},$$

where $-\frac{1}{2} \Delta_0$ is the overlap integral between each pair of localised functions. The secular equation is

$$\Gamma^3 - \frac{3}{4} (\Delta_0^2 + \frac{1}{4} \Delta^2) \Gamma + \frac{1}{4} (\Delta_0^3 - \frac{1}{8} \Delta^3 \cos 3\theta) = 0,$$

where $\Delta^2 = \Delta_x^2 + \Delta_y^2$ and $\tan \theta = \Delta_y / \Delta_x$. Its solution is

$$\Gamma = (\frac{1}{4} \Delta^2 + \Delta_0^2)^{1/2} \cos \phi,$$

where

$$\cos 3\phi = (\frac{1}{4} \Delta^2 + \Delta_0^2)^{-3/2} (\frac{1}{8} \Delta^3 \cos 3\theta - \Delta_0^3).$$

There are three important special cases of this solution:

- (i) $\Delta_0 \rightarrow 0$; then $\Gamma = \frac{1}{2} \Delta \cos(\theta + \frac{2}{3}n\pi)$ which corresponds to complete localisation;
- (ii) $\Delta \rightarrow 0$; then $\Gamma = -\Delta_0, \frac{1}{2} \Delta_0, \frac{1}{2} \Delta_0$ which shows that the A-E splitting is $\frac{3}{2} \Delta_0$;
- (iii) $\Delta_x \gg \Delta_0$ and $\Delta_x > 3^{-1/2} |\Delta_y|$; the lowest two Γ values differ by $(\frac{3}{4} \Delta_x^2 + \Delta_0^2)^{1/2}$, as they would for a diad rotator or a double-potential-well system with dipole moment $\frac{1}{2} \sqrt{3} p_0$ oriented parallel to Oy .

Stephens [22] derived an expression for the polarizability of an asymmetric double-potential-well system via the partition function and the free energy. The polarizability of a triad rotator is obtained similarly. For example when $\Delta_0 \rightarrow 0$ it is

$$\frac{p_0^2}{kT} \left(2 + \frac{\sum e^{-2\Gamma/kT}}{\sum e^{\Gamma/kT}} \right)^{-1},$$

where we have averaged over all orientations. Now if the Δ values have a distribution width Δ_L such that $\Delta_0 \ll \Delta_L \ll V_3$, the dielectric response of the medium at any temperature will be dominated statistically by what we have called special case (iii) – actually the general case since all others are equivalent to it so long as $\Delta \gg \Delta_0$. The response will be very similar to that of an ensemble of double-potential-well systems or diad rotators with tunnel splitting Δ_0 , which is $\frac{2}{3}$ of the A-E splitting. There is one difference in that it is no longer possible to evade the question of the (normally negative) sign of the off-diagonal elements of the hamiltonian. Positive elements would imply inversion of the A and E levels and instead of Δ_0 being the minimum excitation energy from the ground state there would be a continuous range of very low excitations. The dielectric response at $kT \lesssim \Delta_0$ would be very different.

References

- [1] R. Isnard, G. Frossati, J. Gilchrist and H. Godfrin, Chem. Phys. 52 (1980) 97.
- [2] R.K. Kakar and P.J. Seibt, J. Chem. Phys. 57 (1972) 4060.
- [3] R.F. Lake and H.W. Thompson, Proc. Roy. Soc. (London) A291 (1966) 469.
- [4] S.M. Craven and F.F. Bentley, Appl. Spectry. 26 (1972) 242.
- [5] A.J. Barnes and H.E. Hallam, Trans. Faraday Soc. 66 (1970) 1932.
- [6] D.W. Scott and G.A. Crowder, J. Mol. Spectry. 26 (1968) 477.
- [7] F. Inagaki, I. Harada and T. Shimanouchi, J. Mol. Spectry. 46 (1973) 381.
- [8] S. Kondo and E. Hirota, J. Mol. Spectry. 34 (1970) 97.
- [9] E. Hirota, J. Phys. Chem. 83 (1979) 1457.
- [10] J.H. Griffiths and J.E. Boggs, J. Mol. Spectry. 56 (1975) 257.
- [11] J. Korppi-Tommola, Spectrochimica Acta 34A (1978) 1077.
- [12] A.S. Manocha, W.G. Fateley and T. Shimanouchi, J. Phys. Chem. 77 (1973) 1977.
- [13] T. Kojima, J. Phys. Soc. Japan 15 (1960) 284.
- [14] W.A. Phillips, Proc. Roy. Soc. (London) A319 (1970) 565.
- [15] R.J. Meakins, Trans. Faraday Soc. 52 (1956) 320.
- [16] R. Isnard and J. le G. Gilchrist, Chem. Phys. 52 (1980) 111.

- [17] M. Davies and R.J. Meakins, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 1584.
- [18] J. le G. Gilchrist, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.* 18 (1980) 401.
- [19] R.A.J. Carson, *Proc. Roy. Soc. (London)* A332 (1973) 255.
- [20] G. Frossati and J. le G. Gilchrist, *J. Phys.* C10 (1977) L-509.
- [21] J. le G. Gilchrist and R. Isnard, *J. Phys.* E12 (1979) 28.
- [22] R.B. Stephens, *Phys. Rev.* B14 (1976) 754.

- V -

CONCLUSION

Au cours de cet exposé sur les études diélectriques à basse température de phénols et d'alcools, nous avons distingué deux types de relaxations tous les deux liés à la rotation intramoléculaire de l'hydroxyle des alcools et des phénols.

Le premier, que l'on rencontre dans ces molécules sous forme cristalline (IV.2.4) est gouverné par les interactions dipôle-dipôle.

Le deuxième type de relaxation relèvé lorsque ces molécules sont dispersées dans une matrice d'hydrocarbure saturé, donne accès aux propriétés individuelles de ces molécules. Les enseignements les plus importants proviennent des résultats à basse température sur les phénols et c'est principalement grâce à eux que l'on peut comprendre le comportement diélectrique des alcools. Ces relaxations n'apparaissent pas influencées par des interactions intermoléculaires spécifiques, en dehors de celles que l'on peut attendre d'un empilement irrégulier des molécules ; ceci est particulièrement net dans le cas des molécules dérivées du 2,6 di-tert-butyl phénol (D.B.P.), où l'hydroxyle est protégé stériquement par les groupes tert-butyle adjacents. L'effet principal des interactions avec les molécules de la matrice peut, probablement être décrit par une déformation du puits de potentiel symétrique dans lequel se déplace l'hydroxyle de la molécule isolée, qui entraîne une asymétrie Δ du double puits. Nous allons reprendre et résumer les points importants présentés au chapitre "phénol" :

1) Identification de la cause de la relaxation : la preuve la plus convaincante est apportée par la comparaison des phénols-OH et des phénols-OD, où l'on observe un déplacement en fréquence du maximum de pertes diélectriques, estimé à quatre décades dans le cas du M.D.B.P. montrant par là que le proton est impliqué dans la relaxation.

2) Le mécanisme de relaxation : à basse température ($T \approx 4$ K) la relaxation se fait par un mécanisme d'effet tunnel assisté par les phonons. En particulier dans le domaine où prédomine le régime à un phonon, l'expression théorique du temps de relaxation :

$$\tau^{-1} = \frac{2}{\pi \hbar^4} \rho^{3/2} \gamma^{-5/2} b^2 \Delta_o^2 kT \quad (\text{IV.2.2.})$$

se vérifie expérimentalement en étudiant les variations de τ^{-1} en fonction des

différents paramètres qui dépendent de la molécule (Δ_0), de la matrice ($\rho^{+3/2} \gamma^{-5/2}$) et de la température (T).

3) Evaluation du paramètre de couplage tunnel : l'évaluation directe de Δ_0 est donnée par l'étude de l'intensité de la relaxation définie comme étant l'aire sous la courbe de pertes diélectriques. Son expression est de la forme :

$$A = \frac{\pi N \mu^2}{6kT\epsilon_m \Delta_L} \int_0^{\Delta_L} \frac{\Delta^2}{\Gamma^2} \frac{1}{\text{Ch}^2 \Gamma/2kT} d\Delta$$

(En supposant une distribution simple de la densité de puits ayant une asymétrie Δ : constante ($\frac{N}{\Delta_L}$) entre 0 et Δ_L et nulle au-delà). La décroissance rapide de A dans le domaine de température $T \sim \Delta_0/k$ permet d'évaluer Δ_0 . Cela suppose dans le cas des phénols, d'une part d'avoir accès au domaine des millikelvins (Δ_0 est de l'ordre de 15 mK pour le MDBP) et d'autre part que la relaxation se trouve dans le domaine de fréquence facilement accessible ; la valeur de Δ_0 de 15 GHz ($\approx 0,7$ K) obtenue pour le T.C.H.C. constitue la limite supérieure mesurable par les techniques décrites en III. Il reste néanmoins la possibilité d'utiliser la dépendance de τ^{-1} , proportionnel à Δ_0 pour évaluer le paramètre Δ_0 d'une molécule, à partir de la valeur d'une autre molécule de la même famille choisie comme référence ; c'est ainsi que la valeur de Δ_0 pour l'acide 3,5 di-tert-butyl-4-hydroxy benzoïque peut être estimé à 25 MHz par comparaison avec le M.D.B.P.

Ces mesures présentent un intérêt spectroscopique car ce sont probablement les seules qui permettent d'accéder simplement à la valeur de Δ_0 . En effet, Δ_0 pourrait se déduire à partir du spectre de rotation des molécules en phase vapeur, dans le domaine des micro-ondes, mais les spectres atteignent un tel niveau de complexité que cela n'est possible que pour les molécules simples comme le phénol ou le 4-chloro-phénol, même le 4-méthyl-phénol n'a pas été fait.

Les autres techniques d'excitation résonnantes des systèmes à deux niveaux comme la résonance paraélectrique, sont sensibles à la différence d'énergie des deux états du double puits :

$$\Gamma = (\Delta^2 + \Delta_0^2)^{1/2}$$

et, de ce fait, compte tenu de la large distribution d'asymétrie ($\Delta_L \approx 60 \text{ cm}^{-1}$), semblent difficilement exploitables.

4) La dépendance de $C(T)$: l'expression de la polarisabilité statique (II.1.3) fait apparaître une contribution résonnante et une contribution de relaxation :

$$\epsilon_s - \epsilon_m = \frac{2}{3} \frac{N\mu^2}{\epsilon_0 \Delta_L} \text{th} \frac{\Delta_L}{2kT}$$

$$\epsilon_s - \epsilon_m = \frac{N\mu^2}{\Delta_L 3kT} \int_0^{\Delta_L} \frac{\Delta^2}{\Gamma^2} \frac{d\Delta}{\text{ch}^2 \Gamma/2kT} + \frac{2}{3} \frac{N\mu^2}{\Delta_L} \int_0^{\Delta_L} \frac{\Delta^2 \epsilon_0}{\Gamma^3} \text{th} \frac{\Gamma}{2kT} d\Delta$$

(en supposant toujours la même distribution d'asymétrie entre 0 et Δ_L).

L'étude de cette formule ainsi que les mesures expérimentales (IV.2.4) montrent que les termes de relaxation et de résonance varient de façon inverse au voisinage de $kT \approx \Delta_0$, alors que la somme et donc la constante diélectrique statique devient indépendante de T ($kT \ll \Delta_L$). Il en résulte que la constante diélectrique au-dessus de la fréquence de relaxation augmente rapidement dans cette zone de température. Cette variation pourrait être utilisée en thermométrie secondaire : le choix d'une fréquence de mesure très au-dessus de la fréquence de relaxation permettrait de minimiser les pertes dans le thermomètre tout en gardant une bonne sensibilité, et le choix du phénol (Δ_0) permettrait de l'adapter à la gamme de température. L'utilisation serait extrêmement simple puisqu'il suffirait d'un film de polymère dopé avec un phénol et métallisé sur les deux faces, mais il subsiste un inconvénient majeur qui est leur instabilité en composition et en dimension dès que l'on remonte à la température ambiante.

5) Evolution du temps de relaxation avec T :

Lorsque le domaine de la fréquence de relaxation est compatible avec notre domaine de mesure, il est possible de suivre l'évolution du temps de relaxation sur une grande plage de température et d'observer la transition entre le régime à un phonon et le régime d'activation thermique ; C'est par exemple le cas du 2,6 di-méthyl-phénol ou de l'acide 3,5 tert-butyl-4-hydroxy-benzoïque. Alors que l'on s'attendrait à une évolution

continue entre les deux régimes, on observe au contraire toute une zone où le temps de relaxation est indépendant de la température, et ce phénomène semble général pour les phénols 2,6 disubstitués. Celui-ci n'apparaît pas avoir d'explication satisfaisante pour l'instant.

L'étude de la relaxation de l'hydroxyle dans les phénols est particulièrement intéressante puisque suivant le choix des phénols disubstitués, on peut faire varier la hauteur de la barrière dans de larges proportions ; les hauteurs de barrière les plus élevées correspondent aux phénols dans lesquels l'hydroxyle présente une liaison hydrogène intramoléculaire avec les substituants en position ortho. Cette relaxation apparaît dans une plage de température extrêmement large, on l'observe en effet, dans les audio-fréquences, à des températures allant du degré Kelvin pour la famille du 2,6 di-tert-butyl-phénol, jusqu'à des températures de l'ordre de 200 K pour la famille du 2,6 di-nitro-phénol. A ces températures-là, il devient difficile d'identifier les relaxations dues à l'hydroxyle pour au moins deux raisons : la première est que le déplacement en fréquence par deutération du phénol diminue lorsque la température s'élève et que l'on arrive dans le domaine d'activation thermique, et la deuxième est que, aux températures les plus élevées d'autres mouvements intramoléculaires sont possibles on observe même des rotations de l'ensemble de la molécule. C'est probablement l'identification des relaxations à la température de l'azote liquide de molécules comme les chlorophénols qui peuvent permettre d'identifier, par analogie, les relaxations à des températures plus élevées en se fondant sur des considérations de hauteur de barrière gouvernée principalement par effet de mésomérie et liaison hydrogène intramoléculaire.

Les différents points évoqués ci-dessus, apportent des informations dans l'étude des molécules de type phénol. Il est à signaler que compte tenu des travaux de Meakins de la température ambiante jusqu'au domaine de l'azote liquide, la relaxation de l'hydroxyle dans les phénols encombrés a été étudiée sur 5 décades de température et 9 décades de fréquence. Il reste néanmoins des points non résolus concernant en particulier la transition entre le régime à un phonon et le régime d'activation thermique, et surtout le comportement aux très basses températures où des non linéarités en champ faible ($pE \ll kT$) sont observées (IV.2.1.). Ce comportement semble d'ailleurs caractéristique des milieux dipolaires dilués et a été mis plusieurs fois en évidence dans différents matériaux, sans qu'aucune

explication théorique satisfaisante n'est été donnée.

Il n'est pas inutile d'insister sur la famille du 2,6 di-t-butyl-phénol qui constitue une classe d'antioxydants largement utilisée, en particulier pour éviter les dégradations de polymères comme le polyéthylène, le polypropylène, ... Ces molécules interviennent comme inhibiteurs pendant la phase de propagation du processus d'oxydation grâce à leur aptitude à céder le proton de l'hydroxyle et former des radicaux phénoxyles stabilisés par résonance. Ces différentes molécules, dans lesquelles l'hydroxyle se trouve dans un environnement symétrique de groupes tert-butyle, et dont quelques exemples tels que le "B.H.T.", l'"ionox 220", "Ethyl 330", "Irganox 1076", ... sont cités dans la cinquième partie du chapitre phénol, ont toutes une relaxation dans le domaine des audiofréquences à la température de l'hélium liquide. C'est-à-dire que l'emploi de ces antioxydants doit être évité en isolation électrique cryogénique, au profit d'autres antioxydants de type phénol non symétrique, ou de type aminé aromatique. On peut remarquer toutefois que cette relaxation à basse température dont le maximum de perte à faible concentration varie suivant :

$$c^{-1} \delta_m = 0,09 \text{ Rad. Mol}^{-1} \ell \quad (\text{IV..2.2})$$

est sensible à la présence d'impuretés aromatiques (benzène) et surtout d'impuretés dipolaires puisque une addition de 3 % d'isoamyl acétate à une solution à 4×10^{-3} Mol/l de M.D.B.P. (ou "B.H.T.") dans de la paraffine diminue le pic de près de 70 % (IV.2.2). Cette propriété pourrait être utilisée pour supprimer la relaxation à condition évidemment de vérifier que les qualités de l'antioxydant n'en soient pas affectées.