



HAL
open science

Spectre hertzien et structure des solides : I. Absorption Debye des solides dans le spectre hertzien et défauts de réseaux

Marie Freymann, René Freymann

► **To cite this version:**

Marie Freymann, René Freymann. Spectre hertzien et structure des solides : I. Absorption Debye des solides dans le spectre hertzien et défauts de réseaux. *Journal de Physique et le Radium*, 1953, 14 (3), pp.203-211. 10.1051/jphysrad:01953001403020300 . jpa-00234716

HAL Id: jpa-00234716

<https://hal.science/jpa-00234716>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

EXPOSÉS ET MISES AU POINT BIBLIOGRAPHIQUES

SPECTRE HERTZIEN ET STRUCTURE DES SOLIDES

I. ABSORPTION DEBYE DES SOLIDES DANS LE SPECTRE HERTZIEN ET DÉFAUTS DE RÉSEAUX

Par M^{me} MARIE FREYMANN et M. RENÉ FREYMANN,

Faculté des Sciences de Rennes

Sommaire — Dans la première partie de ce travail, après avoir sommairement rappelés les techniques utilisées, les auteurs précisent un fait fondamental la théorie de Debye primitive invoquant l'existence de dipôles liés à l'orientation de molécules ou de groupements d'atomes. Il convient désormais de faire intervenir un deuxième type de dipôle les dipôles liés aux défauts du réseau cristallin. Ce point de vue résulte des travaux expérimentaux et théoriques de Breckenridge [7] sur les halogénures et de nos travaux sur les oxydes [14], [17], [19], [20], [22], [26]. Cela permet de montrer que l'absorption hertzienne constitue un nouveau et excellent moyen d'étude des défauts dans la structure des réseaux cristallins (parallèlement aux méthodes spectrales usuelles, aux techniques de conductibilité, de diffusion, etc.) On peut prévoir des applications pratiques de cette spectroscopie hertzienne des solides.

Dans la deuxième partie, nous indiquerons les résultats préliminaires obtenus par spectroscopie hertzienne sur le problème de l'eau libre et de l'eau liée et sur le problème connexe de l'adsorption par les solides.

Des articles ultérieurs traiteront de façon détaillée de l'étude hertzienne des solides présentant des défauts de réseau, complétant ainsi le présent Mémoire.

L'application des ondes hertziennes à l'étude des molécules et atomes fut longtemps limitée à la détermination de moments électriques, pour une longueur d'onde donnée. On en a, certes, tiré d'utiles renseignements sur la structure des molécules, mais on pouvait attendre mieux de l'étude de l'ensemble du spectre hertzien. Cette étude a été abordée, il y a une vingtaine d'années [1], [23], [31], [32], [35], mais c'est surtout depuis 1945 que la question a pris une réelle extension. Nous n'exposerons pas ici l'ensemble de ce problème; nous renvoyons à divers exposés [21], [23], [27], [29] et au tableau page 205 qui donne un résumé permettant de placer dans un cadre général le problème particulier examiné ici.

Dans ce qui suit, nous laisserons de côté l'étude des solides par les précieuses méthodes de résonance nucléaire et électronique (voir [27], [73]); par ailleurs, nous nous attacherons plus particulièrement aux méthodes d'étude, non pas de la molécule isolée, mais des molécules considérées en groupe par leur absorption dans l'ensemble du spectre hertzien ⁽¹⁾. Nous essaierons de montrer que cette nouvelle spectroscopie hertzienne des solides complète la spectroscopie infrarouge, visible, ultraviolette des solides (comme la spectroscopie hertzienne

complète la spectroscopie optique des vapeurs): Étude indirecte des bandes d'énergie très rapprochées dans les solides par la détermination de l'énergie d'activation de diffusion des défauts.

Nous nous proposons de rassembler en plusieurs articles les résultats obtenus depuis 2 ans, dans ce domaine, à la Faculté des Sciences de Rennes. Ces résultats constituent donc la mise au point d'un effort collectif de mesures et de réalisation d'appareils, par M. Jean Le Bot, Chef de travaux, MM. Le Montagner, Meinel, Mevel, M^{me} Rolland-Bernard, Assistants, sans oublier MM. R. Bernard, Daniel, Helane, Jeudon, M^{lle} S. Langevin, MM. Letienne, Prigent, Tiennot. Nous tenons à souligner aussi l'efficacité de notre constante et précieuse collaboration avec M. R. Rohmer, Professeur de Chimie Minérale à la Faculté des Sciences de Rennes. C'est également par les réalisations radioélectriques de M. Duval et les constructions mécaniques de M. Giquelais que les appareils de mesure ont pu être mis au point; nous leur exprimons ici nos très vifs remerciements pour leur exceptionnel dévouement.

Si des résultats ont pu être obtenus par ces chercheurs, c'est grâce aux efforts matériels importants qui ont été faits en faveur du Laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Rennes. Nous sommes heureux de pouvoir dire ici notre reconnaissance à M. Donzelot, Directeur de l'Enseignement Supé-

En ce qui concerne les forces de Van der Waals London, quelques expériences préliminaires ont déjà été faites par les auteurs anglo-saxons. Étude des gaz (et mélanges de gaz) à diverses pressions. Mais il reste encore à étudier notamment le passage liquide-vapeur de façon analogue à ce que fit, par exemple, Naheriac ([24], p. 31) pour l'absorption des alcools dans le proche infrarouge.

⁽¹⁾ Il convient, en effet, de distinguer deux problèmes

1° L'étude de la molécule isolée, aussi isolée que possible, par exemple, grâce à l'étude des vapeurs sous très faible pression, on peut ainsi examiner la molécule en elle-même, sans interaction des molécules voisines (d'où la détermination des distances interatomiques, des angles de valence, etc.)

2° L'étude des molécules, atomes ou ions perturbés par l'influence de leurs voisins. Cette méthode des perturbations [24] rassemble d'ailleurs un grand nombre de phénomènes différents qui correspondent aux diverses formes d'interaction, depuis les faibles forces de Van der Waals jusqu'aux forces de cohésion entre atomes métalliques ou ions.

rieur et à M. Dupouy, Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique. Nous ne saurions oublier le Comité Scientifique de l'UNESCO qui fit don de précieux appareils à notre Laboratoire sinistré en 1944

Nous remercions également MM les Professeurs Frohlich (Liverpool), et E. Bauer (Paris) de fructueuses discussions.

Nous nous attacherons, dans ces articles, au problème de l'étude des solides par l'examen de leurs propriétés diélectriques. Nous indiquerons tout d'abord les techniques utilisées. Il est curieux de constater qu'à quelques exceptions près (travaux de Smyth [71], de Guillien [32] à [35]) les recherches spectrales porteront et portent souvent encore aujourd'hui, uniquement sur les liquides, en vue de la vérification de la théorie de l'orientation dipolaire de Debye. Il nous a paru indispensable d'entreprendre, comme nous l'avons fait dans les domaines ultraviolet, visible et infra-rouge ⁽²⁾ une étude systématique des solides *mesure de la constante diélectrique ϵ' et de l'absorption ϵ'' de divers solides de structure cristalline et électronique différentes, en fonction de la température et de la fréquence (des ondes kilométriques aux ondes millimétriques)*. Nous indiquerons tout d'abord les montages employés pour cette étude des solides. Puis, dans la première partie de ce travail, nous nous proposons de revenir sur les bases mêmes de la théorie utilisée pour expliquer les phénomènes diélectriques, sans modifier la théorie de Debye, nous voulons souligner un point fondamental qui semble avoir échappé à la plupart des auteurs qui ont étudié ces questions : l'existence de deux types distincts de dipôles

1° Les dipôles formes par des molécules ou groupement d'atomes; 2° Les dipôles liés à l'existence de défauts dans le réseau cristallin. Ceci nous conduira à anticiper sur les données expérimentales qui survront dans de prochains articles mais il nous a paru utile de placer cette mise au point des le début.

Nous examinerons ensuite diverses questions qui n'avaient fait jusqu'ici que l'objet de brèves Communications [notamment aux Congrès d'Amsterdam (1950), Bâle (1951), Liverpool (1951), Paris (février 1952 et juin 1952)] : Dans le chapitre II, nous essaierons de montrer quels précieux renseignements peut apporter le spectre hertzien sur le problème de l'eau libre et de l'eau liée et, sous une forme plus générale, sur la question de l'adsorption par les solides. c'est la pour le chimiste comme pour le biologiste, un nouveau procédé d'étude de ces phénomènes. Nous n'avons d'ailleurs d'autre but que d'apporter des données préliminaires sur les phénomènes que nous avons mis en évidence, en soulignant la nécessité de développer ces données pour de nombreux solides, de nombreux corps adsorbés, pour diverses températures et diverses fréquences.

Dans des publications ultérieures, nous nous proposons d'indiquer l'apport de la spectroscopie hertzienne en ce qui concerne les composés non stœchiométriques et le problème des semi-conducteurs.

(2) M^{me} T. GUILMART et R. FREYMANN, *Rev. Opt.*, 1938, 17, 199, M^{me} M. et R. FREYMANN, *C. R. Acad. Sc.*, 1940, 211, 78, J. LECOMTE et R. FREYMANN, *C. R. Acad. Sc.*, 1939, 208, 1401 et *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 601.

Il y a là un nouveau procédé d'étude de ce type de solides et nous soulignerons alors à nouveau que la théorie de l'orientation des molécules ou de groupements d'atomes ne saurait être retenue seule : pour les semi-conducteurs, l'introduction de la notion de défaut du réseau est indispensable pour expliquer les effets observés. Nous verrons que ces résultats ont été la première conclusion de recherches sur les oxydes d'uranium effectuées en collaboration avec le Commissariat à l'Énergie atomique et étendues ensuite aux oxydes de zinc, fer, etc.

Des recherches sur les aluns et sels d'ammonium ont été également poursuivies [16], [22], [26].

Techniques utilisées.

La figure I 3 (qui résume le mieux nos divers résultats) permettra de bien comprendre les problèmes techniques qui se posaient. mesurer pour diverses substances solides (ou solidifiées par fusion) l'absorption ϵ'' et la constante diélectrique ϵ' , pour une gamme de température allant des plus basses jusqu'aux plus élevées possibles et pour une gamme spectrale s'étendant des ondes kilométriques jusqu'aux ondes millimétriques.

Il convenait donc de mettre au point les montages de mesure (très différents) des divers domaines.

1° Ondes kilométriques et hectométriques, 2° Ondes décamétriques, métriques et décimétriques; 3° Ondes centimétriques et millimétriques ⁽³⁾. Les dispositifs d'étude de la deuxième région n'ont pas encore été mis au point à Rennes et c'est pourquoi nous ne parlerons ici que de la première et de la troisième, très brièvement d'ailleurs, car nous renvoyons aux articles d'ensemble sur la question [21], [30] et aux publications ultérieures des chercheurs de Rennes qui ont mis au point ces montages.

1 Mesures en ondes kilométriques et hectométriques. — Les montages de ponts correspondants sont classiques [30]. Précisons seulement que Meinel [57], puis M^{lle} Rolland et R. Bernard [6], [62], [63] ont contribué à la mise au point de deux ponts de Sauty parallèle permettant d'explorer la gamme 0,1-1000 kHz environ. Les mesures sont faites à l'aide d'un générateur basse fréquence ou haute fréquence, pont et oscilloscope, selon une méthode analogue à celle de Guillien [32], on emploie un condensateur cylindrique rempli de la poudre étudiée, placée dans une enceinte de verre plongée dans un Dewar rempli d'air liquide, on peut ainsi faire des mesures de — 180 à + 100° C.

(3) Nous avons proposé précédemment [21], [23], pour désigner respectivement ces trois domaines, les expressions infrahertzien, hertzien et ultrahertzien, par analogie avec infrarouge et ultraviolet, infrason et ultrason, compte tenu du fait que la découverte de Hertz fut faite en ondes métriques. Mais, étant donné la variété des termes usités (hyperfréquences, microondes, microhertzien, ultrahaute fréquence, ultrahertzien), nous nous rangeons malgré tout, ici, à l'avis exprimé au Colloque du C. N. R. S. de février 1952, à Paris, « Utiliser la nomenclature décimale, kilométriques, hectométriques, décamétriques, métriques, décimétriques, centimétriques, millimétriques. » Nous souhaitons que cette nomenclature se généralise dans les pays de langue française.

Origine	LA MOLECULE			L'ATOME			Le noyau
	Effet dipolaire électrique	Effet dipolaire magnétique	L'électron	Les électrons	Absorption par résonance	Absorption par résonance	
LES MOLECULES LES ATOMES LES IONS							
Effet dipolaire électrique	Absorption par rotation	Absorption par inversion	Absorption dipolaire magnétique	Absorption de l'hydrogène excité	Absorption par résonance paramagnétique électronique	Absorption par résonance paramagnétique nucléaire	Absorption par résonance quadrupolaire électrique nucléaire
Exemple ...	H O ZnO	ICI	NH ₃	H	Aluns	NH ₄ Cl	ClHC=CHCl
Auteurs de la découverte	Debye (1910)	Bleaney, Good, Townes (1946)	Dennison, Cleeton, Williams (1934)	Lamb, Retherford (1947)	Zavoisky (1946)	Rabi (1938)	Kopfermann (1949)
Nombres quantiques	-	JK	JK	nl	nljm	nljm	nljm
Structure fine	Bandes larges, pas de structure fine	JK Van Vleck	JKnlj Structure fine de rotation	Structure fine de résonance paramagnétique nucléaire	Structure fine de résonance quadrupolaire électrique nucléaire	Structure fine de résonance quadrupolaire électrique nucléaire	
Structure hyperfine.	-	JK Structure fine isotopes	Structure fine isotopes	Structure hyperfine de résonance quadrupolaire nucléaire	Couplage m_l (par μ)	Couplage m_l (Ingram, Pryce) (par Q)	
Domaine.	km à mm	cm à mm	mm	cm	cm	hm, dm, cm	hm, dm, cm
État de la substance	Solide, liquide	Vapeur	Vapeur	Gaz excité	Solide, (pour H convenable $\# 10^3$)	Solide, Vapeur (Rabi) Solide, liquide (Bloch, Purcell)	Solide,

environ Nous signalons seulement la difficulté des mesures au-dessous de 200 Hz et la difficulté de donner, pour les poudres, la valeur absolue de la constante diélectrique et de l'absorption [6 bis], [40], [41] Rappelons enfin, la mise au point par Letienne [53] d'un type de générateur haute fréquence donnant une fréquence remarquablement stable

2. Mesures en ondes centimétriques — Comme nous ne traiterons pas ici l'étude par le spectre hertzien, de la molécule isolée, nous nous contenterons de rappeler, que Le Bot et Le Montagner ont réalisé des appareils d'étude des vapeurs à 3 et 1,25 cm de longueur d'onde

Pour l'étude des solides (ou liquides solidifiés), nous avons utilisé la méthode de Benoit et Roberts-Von Hippel employant un guide d'ondes court-circuité à son extrémité (la substance étudiée étant placée contre le court-circuit) Le principe de ce montage a été donné précédemment [21]; sa réalisation pour 10 cm a été décrite par Le Bot [51] La même méthode a été étendue ensuite à la gamme 4-3 cm (deux appareils distincts), puis à la gamme 1,25 cm Nous ne décrirons pas ici ces appareils, mais soulignerons ci-après les perfectionnements apportés à Rennes

A CALCUL DE ϵ' ET ϵ'' — Une fois déterminés le déplacement p de la sonde et la largeur q à deux fois le minimum, le calcul de ϵ' et ϵ'' est assez long. Sa durée a pu être réduite par Le Montagner et Le Bot qui ont donné [54] un nouvel abaque particulièrement commode de la fonction

$$R_{\epsilon/\arctan} = \frac{\text{th}(x + jY)}{x + jY},$$

ainsi que divers détails pratiques de calcul

En vue de l'utilisation des résultats donnés dans les chapitres suivants ($\lambda = 3$ cm), on ne perdra pas de vue que, par cette méthode, il nous était tout d'abord difficile de distinguer $\epsilon = 0$ et $\epsilon' = 0,03$ Le Bot et Le Montagner ont, tout récemment, grandement amélioré la technique en construisant un mesureur d'ondes stationnaires de haute précision et en utilisant le klystron CSF KR 331, plus puissant que le 723 A/B

B TECHNIQUES D'ETUDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE — Les mesures par la méthode du guide d'ondes court-circuité avaient généralement été effectuées à la température ordinaire Nous avons réalisé, pour $\lambda = 3$ cm, un montage permettant l'étude de -180 à $+150$ ° C environ, le guide d'onde faisant suite à l'ondemètre et au mesureur d'ondes stationnaires est courbé à 90 ° La partie supérieure (verticale) du guide est soigneusement fermée par un mica; à la partie inférieure, la cuve (de dimensions $2,286 \times 1,016 \times 0,5$ cm) est fermée également par un mica. Cette cuve remplie d'une quantité connue de poudre est placée dans une boîte remplie d'ouate plongée dans un Dewar (ou un four électrique) (*). Ces diverses précautions ont pour but

(*) Un étalonnage préalable permet de tenir compte des variations de longueur du guide d'ondes en fonction de la

d'éviter la condensation de vapeur d'eau dans le guide Des appareils semblables ont été réalisés pour $\lambda = 1,25$ cm

C LA METHODE DES POUDRES EN ONDES CENTIMÉTRIQUES — L'étude des solides demanderait à être faite, de préférence, sur des monocristaux et suivant les diverses directions cristallographiques Mais le nombre de substances que l'on peut examiner ainsi est limité Ceci explique le succès des méthodes de Debye-Scherrer pour les rayons X et, plus récemment, les méthodes des poudres dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge [voir note (2)] et l'effet Raman, des mesures sur les propriétés diélectriques des poudres avaient déjà été faites par Guilhen [32] a [35], en ondes kilo- et hectométriques Nous avons mis au point une méthode d'examen des poudres en ondes centimétriques [17], [18], [25] Helame, Le Bot et Le Montagner [40], [41] ont montré que, pour les corps non absorbants, on pouvait déduire la constante diélectrique d'un bloc solide de celle de la poudre correspondante (voir, également, [6 bis]) On peut objecter à cette méthode que, pour les corps absorbants, la technique des poudres ne donne pas la valeur absolue de ϵ' et ϵ'' (tassage plus ou moins grand de la poudre) C'est pourquoi, également, il est plus prudent de donner les courbes reliant les propriétés diélectriques à la température (pour chaque fréquence), plutôt que les courbes reliant ces propriétés à la fréquence (pour chaque température) Les mesures faites avec des poudres placées dans des appareils très différents (condensateurs, coaxiaux, guides) sont difficilement comparables On sait néanmoins que, du point de vue théorique, il faut tracer les courbes $\epsilon'(\nu, T)$ et $\epsilon''(\nu, T)$ (voir partie I)

I LES DEUX TYPES D'ABSORPTION DEBYE DES SOLIDES DANS LE SPECTRE HERTZIEN

Avant d'exposer les résultats expérimentaux, il nous semble indispensable de rappeler l'interprétation classique des propriétés diélectriques par la théorie de l'orientation dipolaire de Debye Cela nous permettra de souligner une distinction fondamentale qui n'avait pas été faite nettement jusqu'ici et à laquelle nous a conduit récemment la représentation

$\text{Log } \epsilon_c - \frac{1}{T}$ (fig I 3) L'existence de deux types différents de dipôles 1° Les dipôles liés à l'orientation de molécules ou de groupements d'atomes dans le réseau cristallin (supposé parfait), 2° Les dipôles liés aux défauts du réseau cristallin

Bien que la question soit en rapide développement la présente mise au point nous a paru indispensable, en attendant un Mémoire ultérieur plus détaillé

1° La théorie de Debye de l'orientation dipolaire et ses perfectionnements. — A) Sous sa forme primitive [15], [23], la théorie de Debye

température, la température est mesurée à l'aide d'un couple thermoélectrique.

s'adaptait plus particulièrement à l'orientation des molécules dans les liquides.

Pour les basses fréquences ($\nu = 0$), les molécules polaires s'orientent sans retard en suivant les variations du champ électrique

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha_0 + \frac{u}{3kT} \right) \quad (1)$$

Pour les hautes fréquences ($\nu = \infty$), les molécules, freinées par les phénomènes de viscosité, ne peuvent s'orienter

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3} \alpha_0 \quad (2)$$

Pour une fréquence moyenne ($\nu = \frac{\omega}{2\tau}$), entre 0 et ∞ , la théorie de Debye introduit une absorption liée au frottement visqueux

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha_0 + \frac{J}{3kT} \frac{1}{1 + J\omega\tau} \right) \quad (3)$$

τ , temps de relaxation est, dans le cas des liquides, le temps nécessaire aux molécules pour acquies à nouveau une redistribution au hasard, après avoir été orientées sous l'action du champ hertzien Debye donne pour les liquides

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}$$

(η , viscosité du milieu, a , rayon moléculaire)

On sait [23] que l'on déduit des trois formules précédentes les relations fondamentales qui resteront valables dans tout ce qui suivra, quelle que soit l'origine des dipôles

$$\nu = \epsilon - J \nu \quad (4)$$

$$\nu = \frac{\epsilon_0 + \epsilon_\infty \nu}{1 + \nu x}$$

$$\epsilon = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \nu}{1 - \nu x} \quad (5)$$

avec

$$x = \nu \left(\frac{\epsilon_0 + 2}{\epsilon_\infty + 2} \right) \quad (6)$$

Le maximum de l'absorption ϵ et le milieu de la courbe reliant la constante diélectrique ν à x est donné par $\nu = 1$, soit

$$\nu_c = \frac{1}{2\pi\tau} \left(\frac{\epsilon_\infty - 2}{\epsilon_0 + 2} \right) \quad (7)$$

Rappelons, enfin, que Cole et Cole [10] ont obtenu en éliminant x entre [4] et [5], une représentation particulièrement commode et qui permet, entre autres, de connaître ν_0 et ν_c

B) Les théories plus récentes de Bauer, Fröhlich, Kirkwood, Onsager (voir, par exemple, le livre de Fröhlich [29]) ne se rapportent plus spécialement à un liquide, mais à un *dipôle quelconque* (qu'implicitement on supposait, jusqu'ici, être lié à une molécule déterminée). Comme l'indique la figure I 1 (d'après [29]), on admet qu'une « particule » de charge Ze peut avoir, en l'absence de tout champ

électrique, deux états d'équilibre A et B (distants de a), séparés par une barrière de potentiel de hauteur U . S'il n'y a pas de champ électrique extérieur, l'énergie de la « particule » est la même dans les deux positions; la particule oscille autour de l'une des deux positions (A, par exemple) avec une constante

de temps $\tau_0 = \frac{1}{\nu_0}$. Si, par suite d'une fluctuation, l'énergie apportée permet le saut de la barrière de potentiel, la « particule » passe dans l'état B, en moyenne, en l'absence de champ électrique, la probabilité pour que la « particule » soit en A ou en B est $\frac{1}{2}$.

Mais l'introduction d'un champ extérieur F apporte deux modifications (voir fig I 1) : la position d'équilibre est déplacée de r . L'énergie potentielle est modifiée de la quantité $Ze a F$

Il importe de bien souligner ce rôle du champ

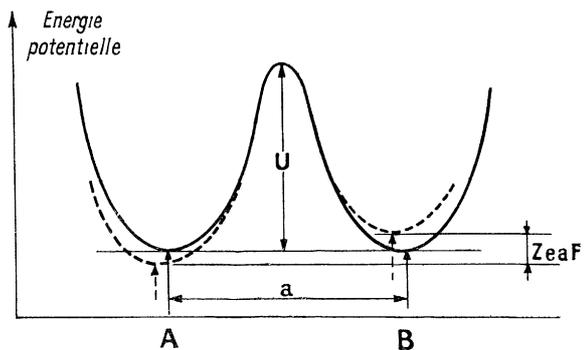


Fig I 1 — D'après Fröhlich [29]

extérieur F il ne fait pas tourner le dipôle, mais il modifie seulement la probabilité du saut d'une position d'équilibre à l'autre [29]

Cette théorie donne pour expression du temps de relaxation

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}} \quad (8)$$

Ici τ_0 est la constante de temps de la vibration libre (supposée unique)

On a vu plus haut que $x = \nu \left(\frac{\epsilon_0 + 2}{\epsilon_\infty + 2} \right)$ est égal à l'unité quand ϵ' est maximum. La fréquence correspondante ν_c est donc donnée par

$$\nu_c = \frac{1}{2\pi\tau_0} \frac{\epsilon_\infty + 2}{\epsilon_0 + 2} e^{-\frac{U}{kT}} \quad (9)$$

T étant la température correspondant à ν_c donc au maximum de ϵ' ($k = \frac{R}{N} = \text{const. de Boltzmann}$).

C) Nous verrons plus loin le rôle important joué par la formule précédente. Précisons des maintenant que cette théorie, perfectionnement de celle de Debye, reste valable quelle que soit l'origine du dipôle envisagé. Mais, peut-être sous l'influence des travaux de Debye, on continuait à supposer que le dipôle était nécessairement lié à une molécule donnée, même pour les solides

C'est l'existence de deux types distincts de dipôles que nous voulons souligner maintenant

2 Quelques données expérimentales — Les figures I 2 et I 2 bis rassemblent, a titre d'exemple, quelques données expérimentales typiques obtenues

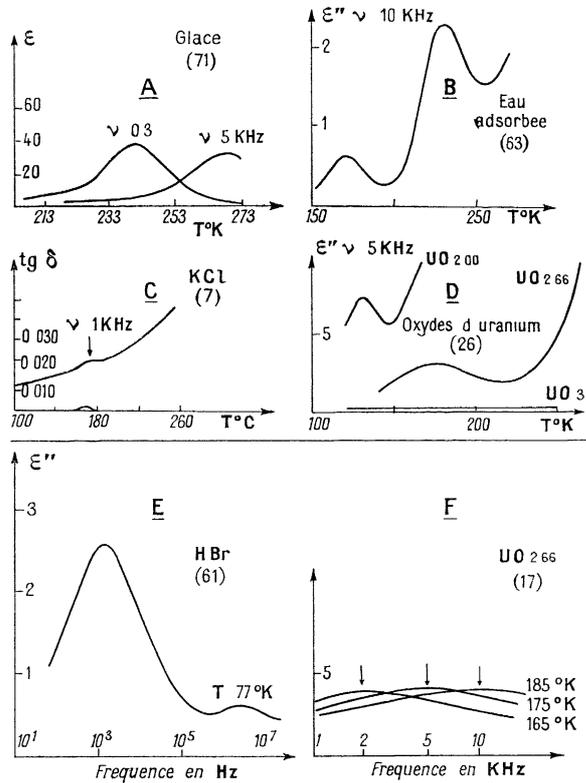


Fig I 2

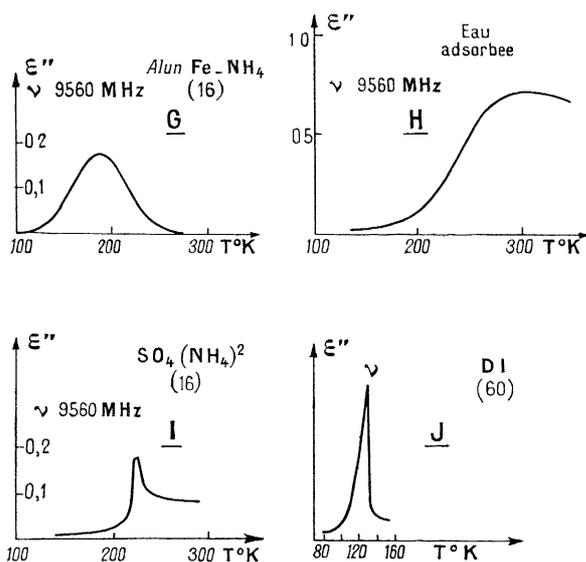


Fig I 2 bis.

par divers auteurs (les références sont indiquées sur les figures); nous anticiperons ici sur les interprétations données plus loin

A La figure I 2 se rapporte aux mesures faites en ondes kilométriques, soit en fonction de la température pour une fréquence donnée (fig A, B, C, D), soit en fonction de la fréquence pour une température donnée (fig. E, F).

Les figures A et B représentent en fonction de la température, deux exemples d'absorption Debye liée à la présence d'eau, elle a été interprétée, jusqu'ici, par l'hypothèse de l'orientation des molécules. Les figures C et D représentent l'absorption Debye de cristaux ioniques ou semi-conducteurs que l'on ne peut interpréter que par l'existence de défauts de réseau (voir plus loin)

Les figures E et F donnent, en fonction de la fréquence, deux exemples de phénomènes dont le second UO_{2.66} ne peut s'expliquer que par les défauts de réseau, par contre, le premier, HBr, explique jusqu'ici par l'hypothèse de l'orientation des molécules, pourrait peut-être, à notre avis, relever également de la conception des défauts de réseau

B. Les figures I 2-I 2 bis se rapportent aux mesures faites en ondes centimétriques. Elles ont pour but de souligner une distinction fondamentale (valable également en ondes kilométriques), distinction déjà indiquée par l'un de nous [16] à propos d'une étude sur les sels d'ammonium

1° Phénomène du type Debye caractérisé par le fait que la température du maximum de l'absorption Debye varie avec la fréquence (fig G, H);

2° Phénomène de transition de phase caractérisé par le fait que la température correspondant à la variation brusque de l'absorption est indépendante de la fréquence (fig I et J et fig I 3)

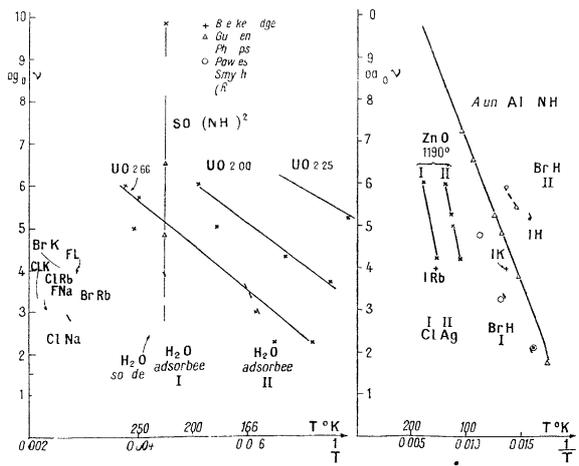


Fig. I 3 — Représentation $\log \nu - \frac{1}{I}$ (deux échelles distinctes ont dû être utilisées).

On se gardera de confondre la distinction faite d'une part entre absorption Debye par orientation dipolaire et absorption Debye par défauts de réseau,

d'autre part entre phénomènes *type Debye* et phénomènes *type transition de phase*.

3 La représentation $\text{Log } \nu_c - \frac{1}{T}$. — Nous avons eu l'occasion de montrer [22] le rôle important et très général de la représentation $\text{Log } \nu_c - \frac{1}{T}$ pour la coordination des divers résultats expérimentaux, l'équation [9], de la forme $\nu_c = A e^{-\frac{U}{RT}}$ imposait d'ailleurs cette représentation. Rappelons que ν_c est la fréquence correspondant au maximum de l'absorption ε'' à la température T .

La figure I 3 rassemble quelques résultats caractéristiques sur lesquels nous reviendrons d'ailleurs dans les chapitres ultérieurs : Mesures effectuées à Rennes (oxydes, eau adsorbée, sels d'ammonium), mesures de Breckenridge [7] sur les halogénures; de Guillien sur les aluns [32]; de Smyth [71], [72], Powles [61] et Phillips [60] sur l'eau et les hydracides. En ce qui concerne les résultats de Breckenridge, nous avons supposé que l'absorption maximum de $\text{tg } \delta$ se produit pour la même fréquence que pour ε'' , cela revient à admettre que (comme l'a, à juste raison, supposé cet auteur) l'absorption des halogénures était très faible. Par ailleurs, Breckenridge ayant effectué ses mesures pour une fréquence donnée, il n'est pas possible de tracer les courbes $\text{Log } \nu_c - \frac{1}{T}$ d'après ses résultats; de nouvelles expériences seraient à faire pour les halogénures, en fonction de la fréquence (voir Addendum p. 210).

On remarquera que, pour $(\text{SO}_4)(\text{NH}_4)_2$, la discontinuité est indépendante de la température. Par ailleurs, dans la plupart des cas (sauf la courbe I relative à l'eau adsorbée, voir chap. II), la courbe $\text{Log } \nu_c - \frac{1}{T}$ est une droite, en accord avec la formule (9). Il serait important d'étendre ces résultats vers les plus basses fréquences et les plus basses températures.

Soulignons, enfin, l'existence fréquente de *deux régions d'absorption distinctes*, pour un même composé.

4. Les deux types de dipôles — On sait que l'absorption de l'eau [71], des sels d'ammonium [32], des hydracides [60], [61] avait été interprétée en associant les dipôles à la rotation gênée de ces molécules. On peut encore discuter de la validité de cette hypothèse dans ces cas, mais il est certain que cette interprétation de l'origine des dipôles est absolument exclue dans le cas des halogénures ou des oxydes des figures I 2 et I 3. En effet, pour les oxydes d'uranium par exemple, la structure étudiée par Hering et Pério [38]) est totalement incompatible avec toute interprétation par des dipôles résultant d'un groupement d'atomes, il en est évidemment de même pour KCl, par exemple.

Il convenait donc de rechercher une autre origine des dipôles. Or, comme nous l'avait signalé le Professeur Fröhlich, Breckenridge a donné de ses observations sur les halogénures cette interprétation. Les dipôles résulteraient de l'association par paires $+$ et $-$ d'ions et de lacunes adjacents du réseau cristallin; le

champ haute fréquence extérieur amènerait une redistribution statistique de ces charges $+$ et $-$. Sous réserve de nouvelles recherches expérimentales, nous étendrons aux semi-conducteurs et aux composés non stœchiométriques, en général, l'hypothèse que Breckenridge avait formulée pour les cristaux ioniques. Une théorie plus développée devra toutefois rendre compte de l'existence fréquente de deux régions d'absorption; signalons à ce sujet l'intérêt de la théorie développée par R. A. Sack [64].

Si nous attribuons donc aux divers oxydes que nous avons étudiés une absorption liée aux défauts du réseau, il serait prématuré de vouloir trop généraliser. Cependant, on peut se poser cette question : N'y a-t-il pas lieu de considérer deux effets distincts pour expliquer les deux types de phénomènes (continu et discontinu) signalés par l'un de nous [16] pour les sels d'ammonium ou pour les deux types de phénomènes signalés par Smyth, Powles et Phillips pour les hydracides. D'autre part, en ce qui concerne HCl, l'existence de défauts de réseau, semble confirmée par l'apparition d'une coloration orangée pour le solide très pur, à très basse température (nous avons déjà observé cette coloration lors de nos recherches en collaboration avec B. Vodaï et Yeou Ta (*J. Physique Rad.*, 1937, 9, 282); Johnston et Martin viennent de la signaler récemment [44].

5 Conséquences. — A La formule

$$\nu_c = A e^{-\frac{U}{RT}}$$

permet (*) de déterminer l'énergie d'activation U de diffusion des défauts du réseau. Cette donnée complète celles apportées par d'autres techniques : spectres infrarouge, visible et ultraviolet; conductibilité en courant continu; diffusion de traceurs radioactifs, etc. On peut également déduire, de la formule précédente,

$$A = \frac{1}{\nu - \nu_0} \frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon_0 + 2}$$

par la fréquence $\nu_0 = \frac{1}{\tau_0}$ de vibration du réseau cristallin, en supposant que cette fréquence est unique, elle se trouve, en général, dans l'infrarouge lointain [58 bis].

On notera que, grâce à la courbe $\text{Log } \nu_c - \frac{1}{T}$, il n'est pas utile de connaître à l'avance ν_0 (d'après les mesures infrarouges) comme l'avait supposé Breckenridge; il suffit de déterminer A pour deux fréquences nettement différentes. Il sera intéressant de confronter de telles déterminations avec les données de l'infrarouge lointain.

B On peut également déduire de la valeur de l'absorption maximum ε'' à la température T , le nombre de défauts du réseau cristallin, grâce au raisonnement suivant indiqué par Breckenridge [7] : Dans le réseau ionique présentant des défauts, on représente les sites vacants adjacents du réseau cris-

(*) Si l'on exprime U en calories par molécule gramme, on utilise $\frac{U}{RT}$ au lieu de $\frac{U}{kT}$, puisque $k = \frac{N}{R}$.

tallin (distants de a) comme les deux états A et B de la figure 1.1 (a est de l'ordre de grandeur de la constante du réseau cristallin). Soit alors n_1 le nombre d'ions se mouvant dans la direction du champ, n_2 ceux se mouvant en sens inverse; le moment total est

$$M = \mu_0(n_1 - n_2), \quad \text{avec} \quad \mu_0 = Zea,$$

moment de la charge Ze .

En admettant une distribution de Boltzmann entre A et B, n_1 et n_2 sont données par

$$2\tau \frac{dn_1}{dt} = -n_1 e^{-\frac{ZeaF}{2kT}} + n_2 e^{+\frac{ZeaF}{2kT}},$$

$$2\tau \frac{dn_2}{dt} = -n_2 e^{+\frac{ZeaF}{2kT}} - n_1 e^{-\frac{ZeaF}{2kT}},$$

Ici $F = F_0 e^{j\omega t}$. On en déduit, par la méthode de Debye, le moment moyen

$$\bar{\mu} = \frac{1}{1 + j\omega\tau} \frac{(Zea)^2 F}{kT},$$

d'où la polarisabilité α_d liée aux défauts du réseau

$$\alpha_d = \frac{1}{1 + j\omega\tau} \frac{(Zea)^2}{kT}.$$

Par suite, au lieu de la formule classique

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3} [\alpha_e + \alpha_a],$$

on doit utiliser la relation

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N \left[\alpha_e + \alpha_a + \frac{n}{N} \alpha_d \right],$$

n étant le nombre de défauts du réseau.

On déduit alors de la formule précédente, par la méthode de Debye

$$\varepsilon'_{\max} = \frac{4\pi n}{18kT} (Zea)^2 (\varepsilon_0 + 2)(\varepsilon_\infty + 2)$$

Donc la mesure de ε'_{\max} donnera n , nombre de défauts du réseau.

6. Conclusion. — Ce qui précède montre que l'absorption hertzienne constitue un nouveau et excellent moyen d'étude de la structure du réseau cristallin (défauts) complétant les méthodes spectrales (infrarouge, visible, ultraviolet) et les techniques de conductibilité, de diffusion, etc. On peut donc prévoir de nombreuses applications pratiques de la spectroscopie hertzienne des solides. Nous reviendrons sur cette question dans une publication ultérieure.

Addendum. — Au moment de déposer notre manuscrit, nous avons eu connaissance du travail de Kondo et Suita [44 bis] et d'Okada [58 a] qui ont repris les expériences de Breckenridge et trouvé deux régions d'absorption pour NaCl et KCl. Leurs résultats se raccordent mal avec ceux de Breckenridge, ce qui peut peut-être s'expliquer par le mode de traitement différent des cristaux et l'existence de deux régions d'absorption analogues à celles que nous avons signalées pour les oxydes et que ne prévoit pas la théorie de Breckenridge. (Voir à ce sujet M. et R. Freymann, *C. R. Acad. Sc.*, mars 1953.)

Manuscrit reçu le 15 novembre 1952.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ABADIE P — *These*, PARIS, 1936, *Trans Faraday Soc*, 1946, **42**, 143.
 [2] BAUER E. — *Cahiers de Physique*, 1945, **27**, 33.
 [3] BAUER E et MAGAT M — *Bull Soc Chim*, 1949, **7**, **8**, D 341.
 [4] BAYLEY S. T. — *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 518
 [5] BENOIT J — *Thèse*, PARIS, 1945.
 [6] BERNARD R — *Diplôme d'Études Supérieures*, Rennes, 1951 (tirage limité).
 [6 bis] BOTCHER — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1945, **64**, 47.
 [7] BRECKENRIDGE R. G — *J Chem Phys*, 1948, **16**, 1959, 1950, **18**, 913
 [7 bis] BRECKENRIDGE R. G. — *Imperfections in nearly perfect crystals*, Wiley, New-York, 1952, 219.
 [8] BRECKENRIDGE R. G., WARD J et A. L. — *Phys. Rev*, 1950, **78**, 315
 [9] BUCHANAN T. J., HAGGIS G. H., HASTED J. B. et ROBINSON B. G. — *Proc Roy Soc A*, 1952, **213**, 379
 [10] COLE K. S. et COLE R. H. — *J. Chem Phys.*, 1941, **9**, 341
 [11] COLLIE G. H., RITSON D. M. et HASTED J. B. — *Trans Faraday Soc.*, 1946, **42**, 129.
 [12] COOK H. F. — *Trans Faraday Soc.*, 1951, **47**, 751
 [13] DAY J. — *Bull Soc Sc. Bretagne*, 1949, **24**, 13
 [14] DAY J. et FREYMAN M^{me} M. et FREYMAN R. — *C. R Acad. Sc*, 1949, **229**, 1013.
 [15] DEBYE P. — *Polar molecules* (Chem Catalog Co, New-York, 1929)
 [16] FREYMAN M^{me} M — *C R Acad Sc*, 1951, **233**, 1449
 [17] FREYMAN M^{me} M et FREYMAN R. — *C R Acad. Sc*, 1950, **230**, 2094
 [18] FREYMAN M^{me} M et FREYMAN R — *C R Acad Sc*, 1951, **232**, 401 et 1096
 [19] FREYMAN M^{me} M. et FREYMAN R — *J. Chem. Phys*, 1952, **20**, 1970
 [20] FREYMAN M^{me} M et FREYMAN R. — *J. Physique Rad*, nov 1952, 589 et *C R Acad. Sc*, 1952, **235**, 1125
 [21] FREYMAN M^{me} M, FREYMAN R et LE BOT J — *J. Physique Rad*, 1948, **8**, 1, 29 et 45
 [22] FREYMAN M^{me} M, ROLLAND M^{me} et FREYMAN R — *C. R Acad. Sc*, 1951, **232**, 2312.
 [23] FREYMAN R. — *Les ondes hertziennes et la structure moléculaire* (Hermann, Paris, 1936)
 [24] FREYMAN R. — *Spectre infrarouge et structure moléculaire* (Gauthier-Villars, Paris, 1947).
 [25] FREYMAN R. — *Physica*, 1951, **17**, n° 3, 4, 328.
 [26] FREYMAN R — *Étude des changements de phase par l'examen des propriétés diélectriques. J. Chim. Phys*, Colloque Changements de phase, Paris, juin 1952
 [27] FREYMAN R — *Onde électrique*, oct 1950, *Ibid*, déc 1952
 [28] FREYMAN R, LE BOT J et LE MONTAGNER S — *Atomes*, juin 1951.

- [28 bis] FRLYMANN R et ROHMER R — *C R Acad Sc*, 1951, **233**, 951
- [29] FROHLICH H — *Theory of dielectrics* (Oxford University Press, 1949)
- [30] IROMY — *Mesures en radiotechnique* (Dunod, Paris, 1948)
- [31] GIRARD P et ABADIE P — *Trans Faraday Soc*, 1946, **42**, 40
- [32] GUILLIEN R — *Cahiers de Physique*, 1947, **11**, 17
- [33] GUILLIEN R — *Ann Physique*, 1942, **17**, 238
- [34] GUILLIEN R — *Ann Physique*, 1947, **17**, 334
- [35] GUILLIEN R — *Cahiers de Physique*, 1944, **23**, 43.
- [36] HAGGIS G H, BUCHANAN T J et HASTED J B — *Nature*, 1951, **167**, 607
- [37] HASTED J B, HAGGIS G H et HUTTON P — *Trans Faraday Soc*, 1951, **47**, 577
- [38] HERING H et PERIO P — *Bull Soc Chim*, 1952, **3**, 351
- [40] HELAINE A — *Diplôme d'Études Supérieures*, Rennes, 1950 (tirage limite)
- [41] HELAINE A, LE MONTAGNER S et LE BOT J — *C R Acad Sc*, 1951, **232**, 403
- [42] HENISCH H K — *Semi conducting materials* (Butterworths Scientific Publications, 1951)
- [43] VON HIPPEL A — *Rev Mod Physics*, 1950, **22**, 221
- [44] JOHNSTON W H et MARTIN — *J Chem Phys*, 1952, **20**, 534
- 44 bis] KONDO S et SLITA T — *J Phys Soc Japan*, 1950, **5**, 375
- [45] KURBATOV — *Z Khim S S S R*, 1950, **24**, 899
- [46] KUROSAKI — *J Chem Soc Japan*, 1950, **71**, 522
- [47] LAMB J — *Trans Faraday Soc*, 1946, **42**, 238
- [48] LAMB J et TURNER A — *Proc Phys Soc*, 1949, **62**, 272
- [49] LANGEVIN S — *Diplôme d'Études Supérieures*, Rennes, 1952 (tirage limite)
- [50] LE BOT J — *Rev gen des Sc*, 1948, **55**, 129
- [51] LE BOT J — *C R Acad Sc*, 1949, **228**, 749
- [52] LE BOT J et LE MONTAGNER S — *C R Acad Sc*, 1949, **228**, 809
- [52 bis] LE BOT J et LE MONTAGNER S — *C R Acad Sc*, 1951, **233**, 862
- [53] LETIENNE R — *C R Acad Sc*, 1948, **227**, 506
- [54] LE MONTAGNER S et LE BOT J — *C R Acad Sc*, 1951, **233**, 1017
- [55] MC INTOSH R, JOHNSON H S, HOLLIES N et MC LEOD L — *Canadian J Res*, B 1947, **25**, 566
- [56] MAGAT M — *J Chim Phys*, 1948, **45**, 93
- [57] MEINNEL J — *Diplôme d'Études Supérieures*, Rennes, 1949 (tirage limite)
- [58] MOTT N F et GURNEY R W — *Electronic Processes in Ionic Crystal* (Oxford University Press, 1940)
- [58 a] OKADA T — *Busseiron Kenkyu*, 1949, **20**, 1/1
- [58 bis] PARODI M — *These*, Paris, 1938
- [59] PAULING L — *La nature de la liaison chimique*
- [60] PHILIPPS C S E — *J Physique Rad*, 1952, **13**, 216
- [61] POWLES J. G — *J Physique Rad*, 1952, **13**, 121, *Nature*, 1950, **165**, 686
- [61 bis] ROHMER R. — *C R Acad Sc*, 1951, **233**, 864
- [62] ROLLAND M¹¹⁰ M. T — *Diplôme d'Études Supérieures*, Rennes, 1951 (tirage limite)
- [63] ROLLAND M¹¹⁰ M. T et BERNARD R — *C R Acad Sc*, 1951, **232**, 1098
- [64] SACK R A — *Australian J Sc Research*, A 1952, **5**, 135.
- [65] SAXTON J A et LANE J A — *Phys Roy Meteorol. Soc, Reports*, 1947, p. 278 a 325
- [66] SEITZ F — *Theorie moderne des solides* (Masson, Paris, 1949)
- [67] SHOCKLEY W — *Electrons and holes in semi conductors* (Van Nostrand Co, 1951)
- [68] SHOCKLEY W. — *Imperfection in nearly perfect solids* (Wiley, New-York, 1952)
- [69] SLATER J L — *J. Appl. Phys*, mars 1951
- [70] SMOLUCHOWSKY — *Phase transformation in solids* (Wiley, New-York, 1951)
- [71] SMYTH et HITCHCOCK — *J Amer Chem Soc*, 1932, **3**, 54 et 4631
- [72] SMYTH et HITCHCOCK — *J Amer Chem Soc*, 1933, **55**, 1830
- [73] SOUTIF — *J Physique Rad*, 1949, **10**, 61 D
- [74] TAKEDA M — *Bull Chem Soc Japan*, 1951, **24**, 169.
- [75] TIENNOT. — *Diplôme d'Études Supérieures*, Rennes, 1952 (tirage limite)
- [76] WELLS — *Structural inorganic Chemistry* (Clarendon Press, Oxford, 1950)