Étude du comportement diélectrique de solutions aqueuses de glycine en bande Ku en utilisant une méthode originale de perturbation en cavité résonnante

G. Delbos

► To cite this version:

G. Delbos. Étude du comportement diélectrique de solutions aqueuses de glycine en bande Ku en utilisant une méthode originale de perturbation en cavité résonnante. *Revue de Physique Appliquée*, 1974, 9 (6), pp.967-972. 10.1051/rphysap:0197400906096700 . jpa-00243867

HAL Id: jpa-00243867

<https://hal.science/jpa-00243867>

Submitted on 1 Jan 1974

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.

Classification
 Physics Abstracts
 0.660 — 0.690
 5.445 — 8.740

ÉTUDE DU COMPORTEMENT DIÉLECTRIQUE DE SOLUTIONS AQUEUSES DE GLYCINE EN BANDE Ku EN UTILISANT UNE MÉTHODE ORIGINALE DE PERTURBATION EN CAVITÉ RÉSONNANTE

G. DELBOS

Laboratoire d'Optique Ultra-Hertzienne(*), Université de Bordeaux I
 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

(Reçu le 20 juin 1974)

Résumé. — Les mesures de permittivités complexes de solutions aqueuses de glycine ont été effectuées dans un large domaine de températures (de 5 °C à 90 °C) et pour plusieurs concentrations (de 0,5 à 3 moles par litre de solution) à 15,35 GHz.

L'appareil de mesure utilise un dispositif de perturbation et de compensation en cavité résonnante qui n'avait pas encore, à notre connaissance, été appliqué en bande Ku. Une analyse des résultats expérimentaux nous a permis de mettre en évidence une expression mathématique, qui dans ce domaine de températures et de concentrations, peut représenter le comportement diélectrique de ces solutions.

Abstract. — The dielectric constants and the dielectric loss factors of water and 0.5 to 3 M aqueous glycine solutions were measured at temperatures of 5 to 90° at 15.35 GHz. The measurements were taken with an improved and simplified apparatus using the procedure of perturbation and compensation in a microwave cavity. This procedure had not been used before in the Ku band. An expression is proposed for the dielectric behaviour as a function of temperature and concentration.

1. Introduction. — Une première période d'étude du comportement diélectrique des solutions aqueuses de glycine entre 1933 et 1942 [3] à [11] en statique, basses fréquences et hautes fréquences, avaient permis de mettre en évidence et d'étudier le domaine de relaxation de l'acide-amino. En 1954, Gent [12] donna quelques résultats à 300 MHz. Ensuite, en 1961, O. Sandus et Betty B. Lubitz [13] effectuèrent des mesures à 3,2 cm de longueur d'onde, pour une concentration de 1 M entre 20° et 50 °C. Plus récemment, en 1966 et 1967, Lertes, Jaenicke et Hartmann [16], [17] et surtout M. W. Aaron et E. H. Grant [14] en 1963, M. W. Aaron dans sa thèse en 1966, et enfin Shepherd (J. C.) et Grant (E. H.) en 1968, donnèrent des résultats plus complets entre 70 et 2 000 MHz pour des températures de 10, 20, 30, 40 et 50 °C.

La représentation générale du comportement diélectrique d'une solution aqueuse d'acide-amino peut être schématiquement représentée conformément à la figure 1.

On y distingue deux régions principales : celle de l'eau et de l'acide-amino. Dans le cas de la glycine, ces deux régions sont voisines.

Le domaine UHF avait été peu étudié. Nous avons déjà publié des résultats en bande X [2] et en bandes S et Q [19], mais jusqu'à présent aucune mesure n'avait été entreprise en bande Ku, domaine de relaxation de l'eau à la température ambiante.

FIG. 1. — Schéma général des variations de ϵ' et ϵ'' d'une solution aqueuse d'acide-amino en fonction de la fréquence.

2. Description du dispositif expérimental. — 2.1 PRINCIPE DE LA MÉTHODE [1], [2]. — Un liquide introduit dans une cavité résonnante perturbée à la fois

(*) Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.

la fréquence de résonance et le coefficient de surtension de cette cavité.

La méthode consiste à rétablir la fréquence de résonance ainsi perturbée, en retirant partiellement un élément diélectrique préalablement placé dans la cavité et à comparer les pouvoirs réflecteurs de la cavité : à vide et contenant le liquide.

Après étalonnage :

— du retrait partiel de l'élément, on déduit directement ε' ,

— de la mesure des pouvoirs réflecteurs à la résonance, on détermine la variation de l'inverse du coefficient de couplage de la cavité, d'où l'on déduit ε'' .

Nous avons choisi une cavité qui résonne dans le mode TE_{013} . Le liquide est contenu dans un petit tube cylindrique en pyrex. L'élément compensateur est aussi en pyrex ; il est de forme cylindrique à base circulaire, et ses déplacements commandés par une tête de palmer, s'effectuent parallèlement à son axe de révolution.

Si le tube et l'élément sont placés dans un maximum de champ électrique et si leurs axes sont parallèles à ce champ, on démontre facilement, en appliquant la théorie des petites perturbations, les relations suivantes :

$$\begin{aligned}\varepsilon' - 1 &= K_1 \Delta x \\ \varepsilon'' &= K_2 \Delta\beta\end{aligned}$$

K_1 et K_2 sont des constantes, Δx est la variation d'enfoncement du bâtonnet et $\Delta\beta$ la variation de l'inverse du coefficient de couplage de la cavité.

Le montage associé à la cavité est très simple ; il suffit d'avoir une source parfaitement stable (car sa fréquence d'émission sert de référence) et un dispositif précis pour mesurer la puissance réfléchie sur l'entrée de la cavité.

2.2 MONTAGE. — Les deux caractéristiques dont nous venons de parler : source stable et détection sensible de la puissance réfléchie, nous ont amenés à réaliser le montage dont le schéma est représenté figure 2.

FIG. 2. — Schéma du dispositif expérimental.

Il comprend :

- (a) une source Gunn et son alimentation (7 V),
- (b) un atténuateur variable pour ajuster la puissance incidente,

(c) un uniligne pour isoler la source,

(d) un coupleur directif (10 dB) pour prélever une partie de la puissance réfléchie,

(e) un court-circuit amovible, permettant à tout instant de contrôler la puissance incidente,

(f) et (g) l'iris variable et la cavité.

A la suite du bras du coupleur directif qui prélève une partie de la puissance réfléchie :

(h) un uniligne,

(i) une terminaison avec cristal détecteur reliée à un microvoltmètre électronique.

2.3 LA CAVITÉ. — C'est une cavité qui résonne dans le mode TE_{013} . Elle est donc constituée d'un tronçon de guide rectangulaire. L'examen de la répartition du champ électrique dans la cavité, montre que ce dernier possède trois maxima et reste constant lorsqu'on se déplace dans la direction du plus petit côté.

Elle est fermée, d'un côté, par l'iris de couplage, de l'autre, par un court-circuit. Un premier élément plongeur placé au niveau du premier maximum à $\lambda_g/4$ de l'iris, permet d'ajuster avec précision la fréquence de résonance initiale de la cavité à la valeur désirée. Un second plongeur, à $3\lambda_g/4$ de l'autre, permet de compenser l'introduction du liquide inconnu dans le tube qui se trouve placé au niveau du troisième maximum. Les plongeurs et le tube sont en pyrex.

Le tube contenant la substance dont on veut déterminer la permittivité, est lui-même placé dans un autre tube en pyrex, de telle sorte qu'un fluide thermostaté puisse circuler entre les deux et maintenir ainsi la substance à une température désirée.

Les diamètres intérieurs des tubes sont respectivement 0,5 et 2 mm. Le diamètre extérieur du plus gros tube est environ 3,8 mm.

Le tube intérieur s'ouvre à l'extérieur à ses deux extrémités, tandis que celui qui l'enveloppe possède trois ouvertures : une à chaque extrémité pour l'entrée et la sortie du fluide thermostatique et une troisième pour l'introduction d'un thermocouple permettant le contrôle précis de la température.

Cette cavité a été usinée en deux parties dans un bloc d'invar (Fig. 3).

Les déplacements des deux plongeurs sont commandés par des têtes de palmer au 1/1 000 de millimètre.

FIG. 3. — Schéma de la cavité de mesure.

L'iris de couplage est une copie améliorée d'un modèle fabriqué par *Varian* en 3 cm. C'est une pastille en laiton traversée et portée par une tige en lucoflex, dont les déplacements, devant l'orifice de la cavité, sont commandés par une tête de palmer qui permet de régler ses positions. Les deux surfaces planes de la pastille sont perpendiculaires à l'entrée de la cavité.

2.4 LES DISPOSITIFS DE THERMOSTATATION (Fig. 4). — Le fluide thermostaté est une huile *ultra-therm Lauda*. Cette huile circule à l'aide d'une pompe « *Wabb* » dans deux serpentins en cuivre montés en parallèle. L'un plonge dans un bain froid maintenu à une température constante (0 °C) (glace fondante), l'autre dans un bain dont on peut faire varier et stabiliser la température entre 20 °C et 160 °C.

FIG. 4. — Schéma du dispositif permettant de thermostatier l'échantillon.

Des petites vannes ont été placées à l'entrée des deux circuits pour doser avec précision les quantités d'huile circulant soit dans le bain chaud, soit dans le bain froid. Ceci permet d'ajuster exactement la température de l'huile au niveau de l'échantillon entre 0 °C et 130 °C. Cette température est parfaitement contrôlée à l'aide d'un thermocouple placé très près de la zone de mesure.

2.5 ETALONNAGES ET MESURES DE RECOUPEMENT. — Après avoir étudié la cavité vide et ses divers éléments, nous avons déterminé les constantes K_1 et K_2 , en introduisant des substances connues. Nous avons trouvé :

$$\begin{aligned} K_1 &= 15,95 & (\text{en exprimant } \Delta x \text{ en mm}) \\ K_2 &= 7,922. \end{aligned}$$

Nous avons étudié diverses substances en fonction de la température. A titre d'exemple, nous donnons figure 5, les courbes de l'eau en indiquant les points de référence obtenus en interpolant les mesures effectuées à d'autres fréquences, et en utilisant les équations de relaxation, dont les différents paramètres (temps de relaxation, ε_s , ε_∞ , paramètre de distribution) avaient été préalablement déterminés avec précision [20].

3. Préparation des échantillons et résultats expérimentaux en bande Ku. — Les solutions aqueuses de glycine ont été préparées avec de l'eau bidistillée et un produit *FLUKA*.

FIG. 5. — Variations de ε' et de ε'' de l'eau en fonction de la température.

Nous avons mesuré la permittivité complexe de ces solutions dans un domaine de températures compris entre 5° et 90 °C et pour des concentrations (C) de 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 et 3 moles par litre de solution.

Sur les figures 6 et 7 sont représentés les résultats

FIG. 6. — Variations de ε' des solutions aqueuses de glycine en fonction de la température pour diverses concentrations.

FIG. 7. — Variations de ε'' des solutions aqueuses de glycine en fonction de la température pour diverses concentrations.

des mesures des permittivités réelle ε' et imaginaire ε'' en fonction de la température [$\varepsilon' = f(t)$; $\varepsilon'' = f(t)$] pour les diverses concentrations.

Ces résultats permettent, d'abord, de compléter les spectres de relaxation diélectrique $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ de ces solutions, et nous donnons, figure 8, un exemple à la température de 40 °C. Ce diagramme provient de divers résultats : ceux, déjà obtenus au laboratoire dans les bandes X, S et Q [2]-[19] et ceux de Shepherd et Grant [18] déterminés à des fréquences inférieures.

L'étude de ces spectres a montré qu'il y avait essentiellement deux domaines de relaxation : l'acide aminé et l'eau. Mais il pourrait y avoir une *eau modifiée* dont le domaine de relaxation serait très voisin de celui de l'eau pure. Nous ne discuterons pas ici cette décomposition en domaines *spectraux*.

FIG. 8. — Diagramme d'Argand : $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ pour une solution de concentration 2 M, à une température de 40 °C.

Parallèlement à ces analyses, l'étude en température et en concentration peut être menée à chaque fréquence. Ceci a déjà été fait, en partie, en bande X [2], et c'est ce qui est proposé ici par l'étude suivante des incréments diélectriques.

4. Calculs et études des incréments diélectriques (en bande Ku). — Les incréments désignés par δ' et δ'' sont définis par les relations :

$$\delta' = \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_e}{C}$$

$$\delta'' = \frac{\varepsilon''_s - \varepsilon''_e}{C}$$

où ε'_s et ε''_s sont les permittivités réelle et complexe de la solution ; ε'_e et ε''_e celles de l'eau, et C la concentration exprimée en *mole par litre de solution*.

Sur les figures 9 et 10 sont représentées les varia-

FIG. 9. — Variations de l'incrément δ' en fonction de la concentration pour diverses températures.

FIG. 10. — Variations de l'incrément δ'' en fonction de la concentration pour diverses températures.

tions de ces incréments, en fonction de la concentration, pour diverses températures. Dans le domaine de la précision des mesures, on obtient dans chacun des cas un faisceau de segments de droites.

Ces résultats devaient normalement conduire, en représentant δ'' en fonction de δ' , à un troisième faisceau de segments de droites. Le diagramme de la figure 11 confirme ce fait, mais il présente une particularité remarquable : les segments semblent portés par un faisceau de droites concourantes en un point qui, ici, est porté par l'axe des δ' à l'abscisse que nous désignons par « d ». (Dans d'autres études analogues, nous n'avons pas obtenu toujours ce point sur l'axe des δ' .)

FIG. 11. — Diagramme des variations de δ'' en fonction de δ' paramétrés en concentration pour diverses températures.

5. Formulation de la variation des incréments et de la permittivité complexe des solutions en fonction de la concentration et de la température. — En étudiant ce dernier faisceau de droites, on s'aperçoit que l'angle θ des droites avec l'axe des δ' est une fonction linéaire de la température, comme le montre le graphique de la figure 12a).

D'autre part, l'examen des graphiques présentés figures 9 et 10, conduit à admettre une variation linéaire des incréments δ' et δ'' avec la concentration. La traduction algébrique de ces résultats permet d'écrire les équations :

$$\begin{aligned}\delta' &= a'(t)C + b'(t) \\ \delta'' &= a''(t)C + b''(t)\end{aligned}$$

expressions dans lesquelles les paramètres a' , a'' , b' et b'' ne dépendent que de la température t .

D'autre part, le fait d'admettre le réseau de segments de droites de la figure 11 et la droite de la figure 12a) conduit à l'expression :

$$\delta'' = (\delta' - d) \operatorname{tg} [\alpha t + \beta]$$

où α , β et d sont des nouveaux paramètres, mais qui ne dépendent ni de t ni de C .

Il convenait alors d'étudier les paramètres a'' et b'' en fonction de la température. Des résultats présentés figure 12b) et 12c), on peut encore déduire :

$$\begin{aligned}a'' &= pt + q \\ b'' &= mt + n\end{aligned}$$

FIG. 12. — Variations des paramètres θ , a'' et b'' en fonction de la température.

m , n , p et q étant encore des paramètres indépendants de t et de C .

On peut alors proposer pour les incréments δ' et δ'' , les expressions suivantes :

$$\begin{cases} \delta' = d + \frac{[pt + q] C + [mt + n]}{\operatorname{tg} [\alpha t + \beta]} \\ \delta'' = [pt + q] C + [mt + n] . \end{cases}$$

En explicitant les permittivités réelle ε'_s et imaginaire ε''_s de la solution, on obtient les relations :

$$\begin{cases} \varepsilon'_s = \varepsilon'_e + \left[\frac{mt + n}{\operatorname{tg} [\alpha t + \beta]} + d \right] C + \frac{pt + q}{\operatorname{tg} [\alpha t + \beta]} C^2 \\ \varepsilon''_s = \varepsilon''_e + [mt + n] C + [pt + q] C^2 \end{cases}$$

(où ε'_e et ε''_e se rapportent à l'eau ; t est la température en degrés Celsius ; C est la concentration en M/l de solution).

Avec les valeurs données dans le tableau suivant :

$\frac{m}{(1)}$	$\frac{n}{(1)}$	$\frac{p}{(1)}$	$\frac{q}{(1)}$	$\frac{\alpha}{(2)}$	$\frac{\beta}{(2)}$	d
0,18	-1,7	-0,021 2	-0,020	-0,86	142,5	-2,5

(1) les températures étant exprimées en degrés Celsius,

(2) les angles en degré d'arc.

On obtient par exemple, pour une température de 20 °C les équations :

$$\varepsilon'_s = \varepsilon'_e - 3,83 C + 0,310 C^2$$

$$\varepsilon''_s = \varepsilon''_e + 1,90 C - 0,444 C^2$$

et pour une température de 80 °C :

$$\varepsilon'_s = \varepsilon'_e + 1,24 C - 0,505 C^2$$

$$\varepsilon''_s = \varepsilon''_e + 12,7 C - 1,72 C^2 .$$

Les valeurs calculées à partir des chiffres du tableau précédent, sont en excellent accord avec les données expérimentales. Pour les fortes concentrations, et au-delà de 50 °C, l'accord moins parfait reste cependant très bon : les écarts (en plus ou en moins) entre les courbes expérimentales et les courbes calculées ne dépassent pas les erreurs de mesure.

Conclusion. — Le dispositif de mesure en bande Ku qui vient d'être décrit est simple et sensible. Il permet une manipulation rapide et ne demande que quelques gouttes de substance. Il s'avère utile pour connaître le comportement diélectrique de substances acides, basiques, ou bien dont on ne dispose que d'une petite quantité. Il permet de déterminer de fortes permittivités et se trouve particulièrement indiqué pour l'étude des solutions aqueuses lorsqu'on veut déterminer avec sensibilité les incréments diélectriques. Il est actuellement utilisé pour déterminer le comportement des solutions aqueuses d'acides aminés.

Les résultats obtenus pour la glycine, ont permis de calculer avec précision les incréments et ont conduit à la mise en évidence d'une relation entre la permittivité complexe, la température et la concentration.

L'accord entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées est excellent (à 1 % en valeurs relatives).

Travail exécuté dans le cadre d'un Contrat D. R. M. E. (Paris).

Bibliographie

- [1] DELBOS, G., *J. Phys. Appl.* **25** (1964) 194A.
- [2] DELBOS, G., Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Bordeaux, 1971.
- [3] WYMAN Jr, J., McMEEKIN, T. L., *J. Am. Chem. Soc.* **55** (1933) 908.
- [4] WYMAN, Jr, J., *Chem. Rev.* **19** (1936) 213.
- [5] LINHART, H., *Z. Phys. Chem. B* **38** (1937) 23.
- [6] FRICKE, H., PARTS, A., *J. Phys. Chem.* **42** (1938) 1171.
- [7] DUNNING, W. J., SHUTT, W. J., *Trans. Faraday* **34** (1938) 479.
- [8] LINQUIST, F. E., SCHMIDT, C. L. A., *C. R. Lab. Carlsberg* **22** (1938) 307.
- [9] BATEMAN, J. B., POTAPENKO, G., *Phys. Rev.* **57** (1940) 1185.
- [10] CONNER, W. P., CLARKE, R. P., SMYTH, C. P., *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 1379.
- [11] CONNER, W. P., SMYTH, C. P., *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 1870.
- [12] GENT, W. L. G., *Trans. Faraday. Soc.* **50** (1954) 1229.
- [13] SANDUS, O., LUBITZ, Betty B., *J. Phys. Chem.* **65** (1961) 881.
- [14] AARON, M. W., GRANT, E. H., *Trans. Faraday. Soc.* **59** (1963) 85.
- [15] AARON, M. W., 1966, Ph. D. Thesis, University of London.
- [16] LERTES, E., JAENICKE, R., HARTMANN, H., *Z. Naturforsch.* **21a** (1966) 1315.
- [17] HARTMANN, H., LERTES, E., JAENICKE, R., *Z. Naturforsch.* **22a** (1967) 2118.
- [18] SHEPHERD, J. C., GRANT, E. H., *Proc. R. Soc. A.* **307** (1968) 335.
- [19] BOTTREAU, A. M., DELBOS, G., MARZAT, Cl., LACROIX, Y., SALEFRAN, J. L., DUTUIT, Y., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **276** (1973).
- [20] DEMAU, Cl., VICQ, G., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **273** (1974) 968-971.