

N° d'ordre : 30

50376  
1986  
275

50376  
1986  
275

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE**

en

**SCIENCES DES MATERIAUX**

par

Régis DECRESSAIN



## **LES RELAXATIONS DIPOLAIRES CROISEES DANS LES CRISTAUX PLASTIQUES. APPLICATION AU FLUOROADAMANTANE**

Soutenu le 21 mars 1986 devant la Commission d'Examen

**Membres du Jury :**

Président :	M. FOURET, Professeur à l'Université de Lille I
Rapporteur :	M. STRANGE, Professeur à l'Université du Kent-Canterbury
Rapporteur :	M. B'NAGY, Professeur à l'Université de Namur
Examineur :	Mme LAMBERT, Directrice du Laboratoire Léon Brillouin, Centre d'Etudes nucléaires de Saclay
Examineur :	M. SERVOZ-GAVIN, Chef du Département de Recherche Fondamentale C.E.N.G. Grenoble
Examineur :	M. SALMER, Professeur à l'Université de Lille I
Examineur :	M. COUTURIER, Professeur à l'Université de Lille I
Examineur :	M. AMOUREUX, Maître de Conférences à l'Université de Lille I







# S O M M A I R E

	Page
Chapitre I : Introduction générale .....	1
Chapitre II : Un exemple de molécule présentant une phase plastique : le fluoroadamantane .....	5
A - Description du fluoroadamantane .....	7
B - Structure de la phase plastique de $C_{10}H_{15}F$ .....	7
C - Diffusion Raman .....	10
Chapitre III : Résonance magnétique dans les cristaux plastiques .....	15
A - Introduction .....	17
B - R.M.N. : Définitions et généralités .....	19
C - Phénomènes de relaxation croisée .....	45
D - Calcul des fonctions d'auto-corrélation .....	81
E - Résultats expérimentaux et analyse à l'aide d'un modèle B.P.P. ....	99
Chapitre IV : Comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus par d'autres techniques .....	123
A - Relaxation diélectrique .....	125
B - Diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons .....	133
C - RMN du proton et du fluor .....	137
Chapitre V : RMN haute résolution .....	157
A - Introduction à la RMN haute résolution .....	159
B - Analyse des spectres de $C_{10}H_{16}$ et de ses dérivés monosubstitués en solution .....	167
C - Obtention d'un spectre $^{13}C$ en RMN haute résolution, état solide .....	179
D - Relaxation en RMN - $^{13}C$ haute résolution, état solide .....	185
Chapitre VI : Conclusion .....	197



I - INTRODUCTION GENERALE



Dans l'étude des degrés de liberté de translation et de rotation des molécules en phase condensée, on distingue généralement quatre phases différentes. Les phases liquides présentent un désordre de translation et d'orientation isotrope. Dans les cristaux liquides, à l'opposé de ce que l'on rencontre dans les cristaux plastiques, on observe un ordre d'orientation et un désordre de translation. On rencontre enfin des phases ordonnées (brittle phase) dans lesquelles à la fois l'ordre de translation et d'orientation sont présents.

Dans ce travail, nous allons nous intéresser aux cristaux plastiques.

La compréhension des cristaux plastiques nécessite plusieurs types d'analyses :

- celle de l'ordre à longue portée (structure, positions d'équilibre)
- celle de l'ordre à courte portée (corrélations inter-moléculaires)
- celle des mouvements collectifs des centres de masse que l'on peut traiter sous forme de phonons
- et celle des réorientations des molécules entre les positions d'équilibre qui, bien qu'il y ait des corrélations, sont traitées comme des mouvements individuels.

Les informations sur la dynamique du désordre orientationnel peuvent être obtenues par plusieurs techniques : relaxation diélectrique, diffusions Raman et incohérente des neutrons, résonance magnétique nucléaire (RMN)... . Cette dernière technique (RMN), que nous avons choisie d'utiliser, est applicable quelque soit le composé étudié à la seule condition qu'il possède des atomes à spin nucléaire non nul.

Nous avons choisi d'analyser l'un des dérivés monosubstitués de l'adamantane : le fluoroadamantane. De nombreuses études ayant déjà été effectuées sur ce composé, il était intéressant de lui appliquer les méthodes de la RMN et de comparer ensuite les résultats obtenus par les diverses techniques. Le choix de ce composé n'était pas a priori évident, car il est bien connu en RMN que la présence simultanée de protons et de fluors engendre des interactions importantes entre ces 2 types d'atomes, ce qui nécessite

l'utilisation d'un formalisme sophistiqué. Ce document sera structuré de la façon suivante :

\* Dans la seconde partie, assez courte, nous procéderons à une étude récapitulative des diverses propriétés physico-chimiques du fluoroadamantane. Nous présenterons entre autre les résultats de calorimétrie, de structures obtenues en diffraction des rayons X et de diffusion Raman ;

\* La troisième partie, la plus importante, sera entièrement consacrée à la RMN :

- Après une brève introduction (chap. III-A) nous ferons quelques rappels sur la RMN (chapitre III-B)
- Le chapitre III-C sera consacré à la mise au point du formalisme associé aux interactions croisées
- Le chapitre III-D concerne le calcul des fonctions d'auto-corrélation des harmoniques sphériques d'ordre 2 utilisées en RMN
- Le chapitre III-E rassemblera les divers résultats expérimentaux obtenus en RMN du proton et du fluor ainsi que leur exploitation à l'aide d'un modèle de diffusion rotationnelle isotrope

\* La partie IV sera consacrée à une comparaison des résultats obtenus en  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ -RMN, en relaxation diélectrique et en diffusion incohérente des neutrons ;

\* La partie V sera consacrée à quelques résultats préliminaires en haute résolution :

- en solution nous expliquerons les divers spectres mesurés sur le proton, le fluor et le carbone  $^{13}\text{C}$  ;
- à l'état solide nous montrerons comment obtenir un spectre  $^{13}\text{C}$  haute résolution. Puis nous analyserons les résultats expérimentaux et théoriques de la relaxation des divers carbones de la molécule de fluoroadamantane.

\* La dernière partie VI servira de conclusion et de prospective.

II - UN EXEMPLE DE MOLECULE PRESENTANT UNE PHASE PLASTIQUE : LE FLUOROADAMANTANE

- A. Description du fluoroadamantane
- B. Structure de la phase plastique de  $C_{10}H_{15}F$
- C. Diffusion Raman



A. Description du fluoroadamantane

Le fluoroadamantane  $C_{10}H_{15}F$  est obtenu à partir de l'adamantane  $C_{10}H_{16}$  par substitution de l'hydrogène lié à un carbone tertiaire par un fluor (figures II-1 et 2). Le squelette formé par les carbones est très rigide et n'est certainement pas déformé par cette substitution. La symétrie moléculaire de ce composé :  $C_{3v}$ , permet l'existence d'un moment dipolaire permanent non nul suivant l'axe C-F (tableau II-1), ce qui rend possible les expériences de relaxation diélectrique.

Les études calorimétriques [ 1 ] montrent que le fluoroadamantane subit une transition de phase solide-solide du premier ordre ( $T_t$ ) bien en dessous de la fusion ( $T_f$ ). On remarque sur le tableau (II-1) que la plupart des paramètres décrivant  $C_{10}H_{16}$  et  $C_{10}H_{15}F$  ont des valeurs proches, notamment  $T_t$  et  $T_f$ . Cette similitude provient certainement de ce que la substitution d'un proton par un fluor modifie très peu l'enveloppe de Van-der-Waals moléculaire (fig. II-3).

Composé	$T_t(^{\circ}K)$	$T_f(^{\circ}K)$	$\Delta H_t$ (kJ.mole <sup>-1</sup> )	moment dipolaire (Debye)	densité (300K)	$J_{//}$	$J_{\perp}$
$C_{10}H_{16}$	208.6	541	3.4	0	1.07	295	
$C_{10}H_{15}F$	221.6	525	1.5	2.1	1.18	295	447

Tableau II-1 :  $J_{//}$  et  $J_{\perp}$  (donnés en  $UMA \times \text{Å}^2$ ) correspondent aux moments d'inertie parallèlement et perpendiculairement à l'axe moléculaire de plus haute symétrie.

B Structure de la phase plastique de  $C_{10}H_{15}F$  [ 2 ] [ 23 ]

Les raies de Bragg ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique à rayons X (Phillips PW 1100) avec la radiation  $M_o K_{\alpha}$ . L'étude des extinctions systématiques montre que le réseau cristallin est f.c.c avec  $Z = 4$  et  $a = 9.535 \text{ Å}$  (295K). A ce réseau de Bravais correspondent 5 groupes

ponctuels que la condition  $F_0(h,k,l) = F_0(\bar{k},h,l)$  toujours vérifiée permet de réduire à 3 :  $m3m$ ,  $\bar{4}3m$  et  $432$ .

Les facteurs de structures expérimentaux  $F_0$  ont été regroupés et moyennés afin de n'introduire dans les affinements que les valeurs correspondant à des réflexions indépendantes. De plus seules celles correspondant à  $F_0/\sigma \geq 3$  ont été utilisées ( $\sigma$  est l'écart quadratique moyen de  $F_0$ ).

Les affinements réalisés à l'aide d'un modèle de Frenkel permettent de conclure, comme dans le cas de l'adamantane, au groupe spatial  $Fm3m$ .

Les carbones occupent les mêmes positions d'équilibre par rapport au réseau cristallin que dans l'adamantane : ceux tertiaires sur les axes  $\langle 111 \rangle$  et ceux secondaires sur les axes  $\langle 001 \rangle$ . La symétrie très élevée de la molécule d'adamantane ( $T_d$ ) correspond dans ce cas à seulement deux positions d'équilibre. Dans le cas du fluoradamantane, la symétrie  $C_{3v}$  entraîne pour le moment dipolaire (axe C-F) huit positions d'équilibre suivant les axes  $\langle 111 \rangle$ . L'axe dipolaire C-F étant fixé, il n'existe qu'une seule position moléculaire autour de celui-ci, contrairement au cyano, chloro ou bromo-adamantane [ 3 ].

Les mauvais résultats des affinements réalisés en supposant une densité de probabilité cylindrique des orientations moléculaires autour de l'axe C-F, permettent de penser que la rotation de la molécule autour de son axe dipolaire est fortement empêchée. Ce fait est confirmé par la faible valeur de  $\theta_{//}$ , nettement inférieure à l'angle de rotation entre 2 positions d'équilibre :  $120^\circ$ .

$\theta_{//}$  et  $\theta_{\perp}$  sont les amplitudes des librations parallèlement et perpendiculairement à l'axe C-F. La faible valeur de  $\theta_{\perp}$  montre que le fluor est légèrement bloqué sur les axes  $\langle 111 \rangle$ , emprisonné dans la cage formée par les molécules proches voisines.

Des affinements réalisés en utilisant des fonctions adaptées aux symétries ont confirmé ces différents résultats.

Composé	T(°K)	A(Å)	$u_i^2(\text{Å}^2)$	$\theta_{//}^\circ$	$\theta_{\perp}^\circ$
$C_{10}H_{16}$	295	9.45	.049	9.2	
	233	9.34	.037	7.8	
$C_{10}H_{15}F$	295	9.53	.060	10.1	6.8
	229	9.36	.038	8.8	5.5

Tableau II-2 :  $u_i^2$  est l'amplitude quadratique moyenne isotrope de translation

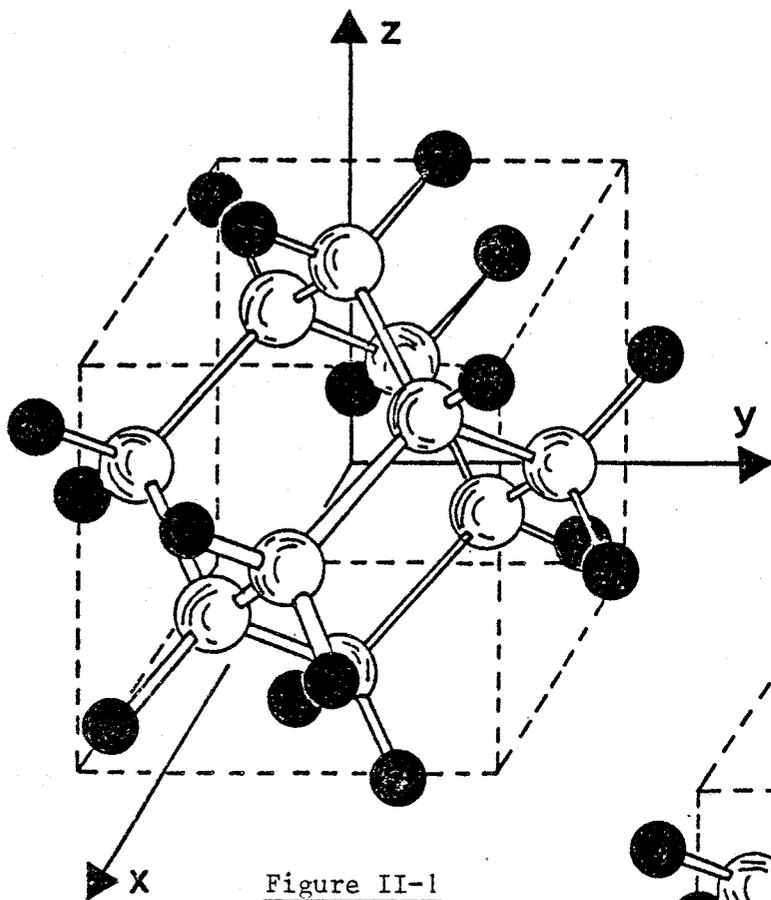


Figure II-1

Molécule de  $C_{10}H_{16}$  sur une de ses 2 positions d'équilibre : carbones en blanc, hydrogènes en noir.

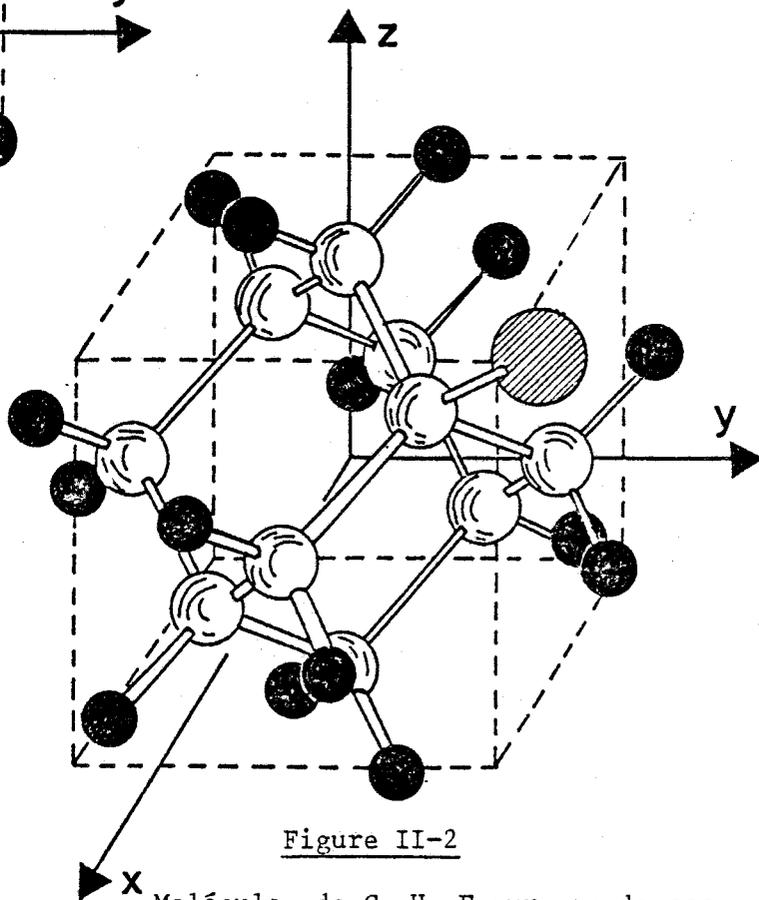


Figure II-2

Molécule de  $C_{10}H_{15}F$  sur une de ses 8 positions d'équilibre. Le fluor est hachuré.

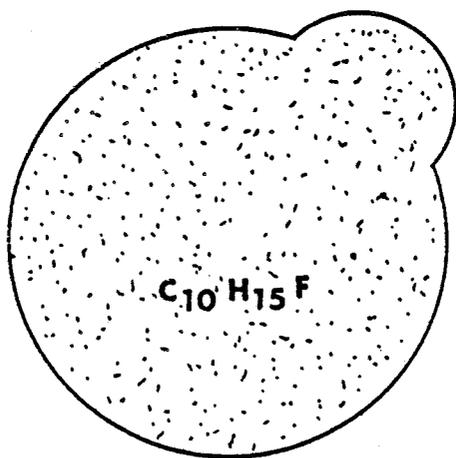


Figure II-3

Enveloppe de Van der Waals de la molécule de  $C_{10}H_{15}F$ .



Remarque : La structure de la phase basse température de  $C_{10}H_{15}F$  est inconnue à ce jour. Le problème expérimental est rendu très difficile par la nature destructive de la transition et par le fait qu'elle intervienne à une température assez basse. Une des solutions envisagées consiste à faire croître directement le cristal dans sa phase basse température, puis à le transporter en froid sur le diffractomètre à rayons X. Cette opération très délicate n'a pour l'instant pas réussi. Des expériences de diffraction neutronique sur un échantillon de poudre ont été effectuées à l'Institut Laue Langevin de Grenoble. Cependant, l'échantillon de  $C_{10}H_{15}F$  contenant beaucoup d'hydrogènes avait une diffusion principalement incohérente qui laissait peu apparaître les pics de diffraction. Malgré tout il est certain que le réseau cristallin en-dessous de 221.6 K n'est plus cubique (une raie supplémentaire apparaît entre la (111) et la (200)) et qu'il ne change pas jusqu'à 4 K. Si le réseau cristallin de la phase basse température est donc toujours inconnu, on peut noter cependant que les différents résultats expérimentaux, présentés ci-après, permettent de faire quelques hypothèses générales sur la structure de cette phase.

### C. Diffusion Raman

La diffusion Raman dans les cristaux est une diffusion inélastique des photons faisant intervenir un ou plusieurs phonons optiques.

Dans l'étude par diffusion Raman des cristaux moléculaires, on distingue 3 domaines de fréquences :

\* une zone de basses fréquences ( $0-100\text{ cm}^{-1}$ ) dans laquelle on détecte les vibrations entre les molécules constituant le cristal. Ces vibrations sont appelées modes externes ou de réseau.

\* une zone de hautes fréquences ( $300-3000\text{ cm}^{-1}$ ) dans laquelle apparaissent les vibrations entre les atomes constituant la molécule. Ces vibrations sont appelées modes internes.

\* une zone intermédiaire ( $100\text{ à }300\text{ cm}^{-1}$ ) où l'on peut voir les raies dues à la déformation de la molécule.

La zone basses fréquences d'un cristal moléculaire ordonné est composée de quelques raies relativement fines correspondant aux excitations thermiques collectives de la molécule.

Lorsque le cristal est désordonné on observe soit une décroissance continue de l'intensité avec la fréquence, soit une seule bande très large. Dans les deux cas ceci correspond à la multiplicité des environnements possibles d'une molécule et le spectre observé est l'enveloppe de toutes les fréquences autorisées par ces divers environnements locaux.

Dans le fluoradamantane, que l'on soit au-dessus ou en-dessous de la transition, on observe [56] des spectres similaires caractéristiques d'une phase désordonnée (figure II-4). Contrairement à la plupart des cristaux plastiques, la phase basse température du fluoradamantane est donc désordonnée ainsi que cela a été vérifié en relaxation diélectrique (chapitre IV-A).

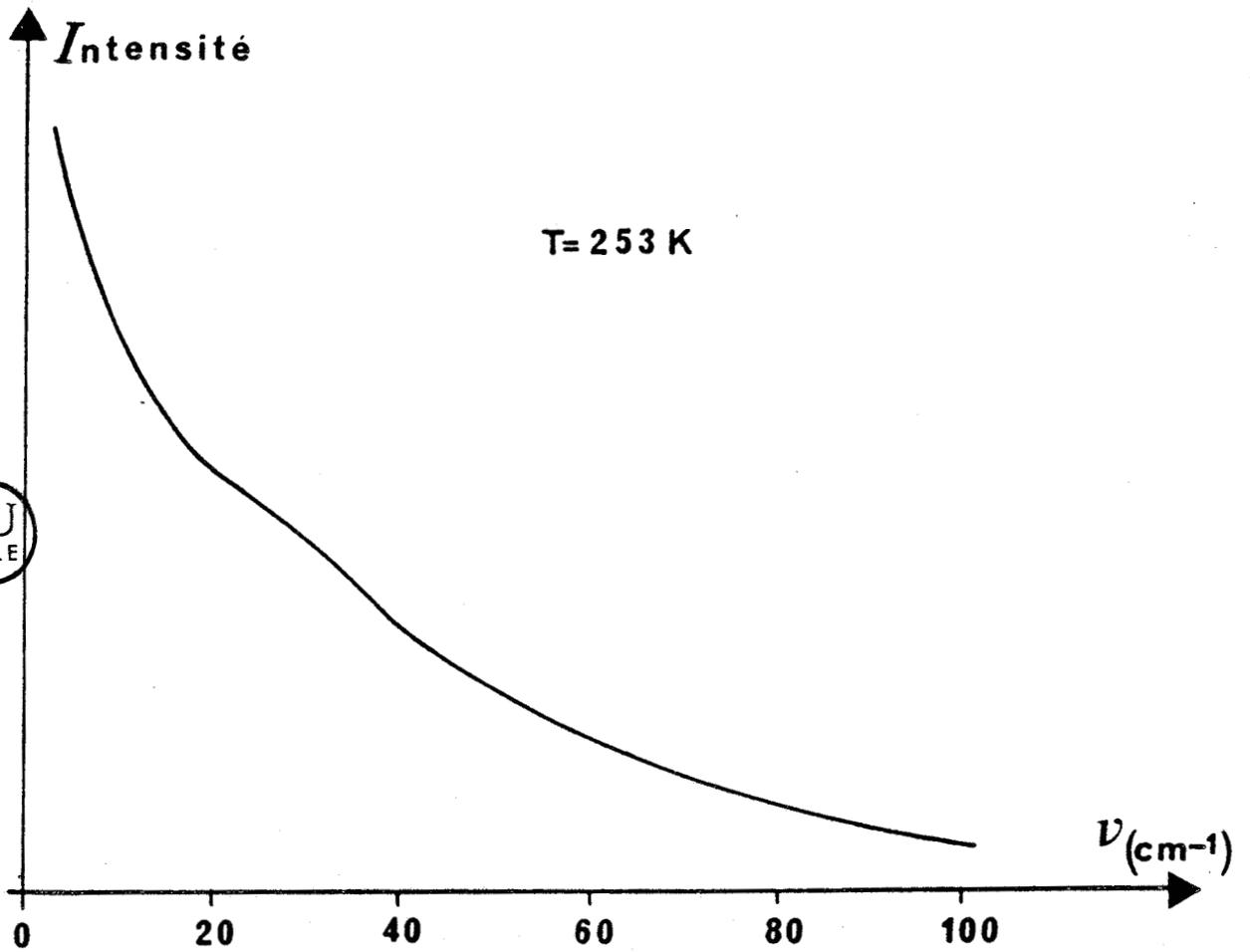
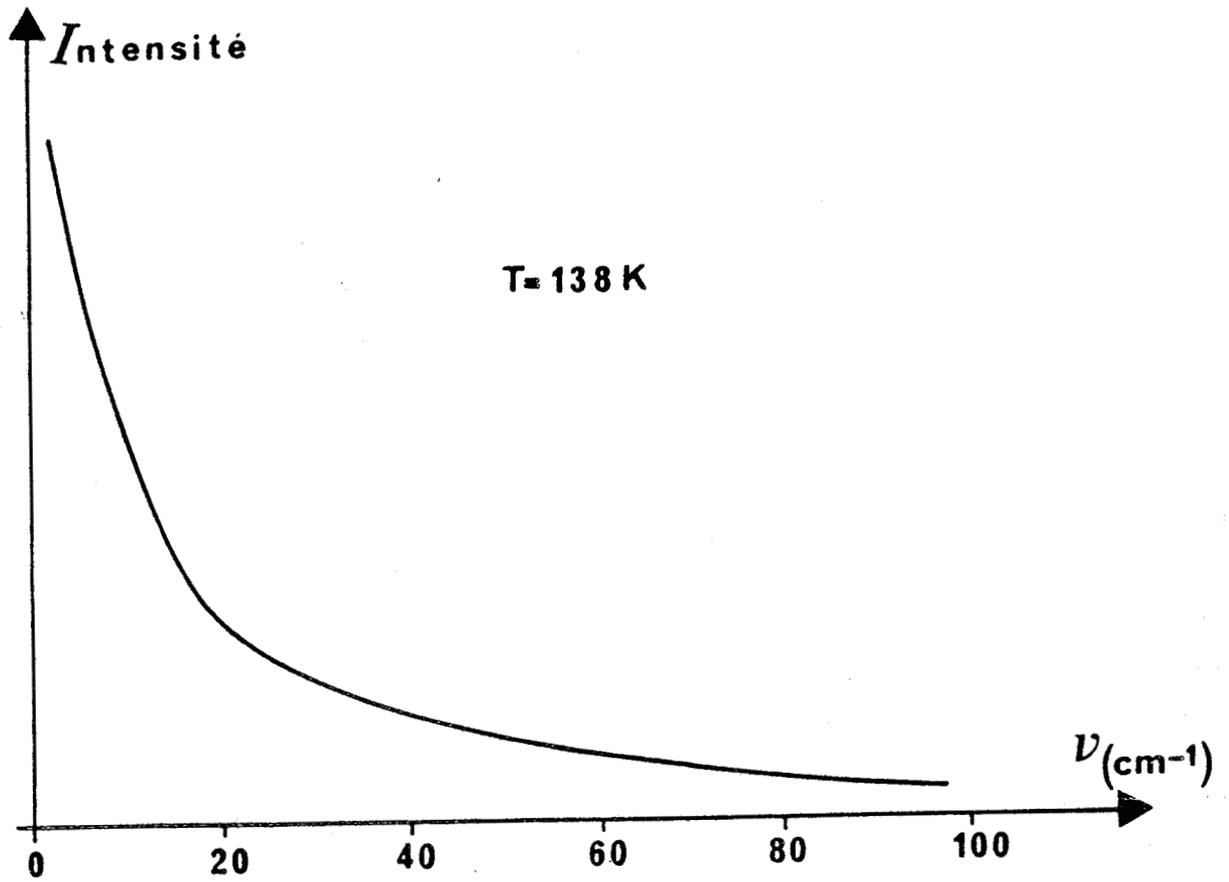


Figure II-4 : Spectre (VH) à 138 et 253 K.

atomes	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)
C <sub>T</sub>	.88	.88	.88
C <sub>T</sub>	.88	-.88	-.88
C <sub>T</sub>	-.88	.88	-.88
C <sub>T</sub>	-.88	-.88	.88
C <sub>S</sub>	1.77	0	0
C <sub>S</sub>	-1.77	0	0
C <sub>S</sub>	0	1.77	0
C <sub>S</sub>	0	-1.77	0
C <sub>S</sub>	0	0	1.77
C <sub>S</sub>	0	0	-1.77

F	1.674	1.674	1.674
---	-------	-------	-------

atomes	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)
H <sub>T</sub>	-1.501	-1.501	1.501
H <sub>T</sub>	-1.501	1.501	-1.501
H <sub>T</sub>	1.501	-1.501	-1.501
H <sub>S</sub>	2.393	-0.623	0.623
H <sub>S</sub>	2.393	0.623	-0.623
H <sub>S</sub>	-2.393	0.623	0.623
H <sub>S</sub>	-2.393	-0.623	-0.623
H <sub>S</sub>	-0.623	2.393	0.623
H <sub>S</sub>	0.623	2.393	-0.623
H <sub>S</sub>	0.623	-2.393	0.623
H <sub>S</sub>	-0.623	-2.393	-0.623
H <sub>S</sub>	0.623	-0.623	2.393
H <sub>S</sub>	-0.623	0.623	2.393
H <sub>S</sub>	0.623	0.623	-2.393
H <sub>S</sub>	-0.623	-0.623	-2.393

Tableau II-4 : Positions atomiques décrites pour une position d'équilibre particulière : le fluor sur l'axe <111>: figure II-2.

atomes	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)
C <sub>T</sub>	0	0	1.52
C <sub>T</sub>	-1.01	-1.01	-0.51
C <sub>T</sub>	-0.37	1.38	-0.51
C <sub>T</sub>	1.38	-0.37	-0.51
C <sub>S</sub>	1.39	-0.37	1.02
C <sub>S</sub>	-1.39	0.37	-1.02
C <sub>S</sub>	-0.37	1.39	1.02
C <sub>S</sub>	0.37	-1.39	-1.02
C <sub>S</sub>	-1.02	-1.02	1.02
C <sub>S</sub>	1.02	1.02	-1.02

F	0	0	2.9
---	---	---	-----

atomes	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)
H <sub>T</sub>	-1.73	-1.73	-0.87
H <sub>T</sub>	-0.64	2.37	-0.87
H <sub>T</sub>	2.37	-0.64	-0.87
H <sub>S</sub>	1.63	-1.41	1.36
H <sub>S</sub>	2.12	0.40	1.36
H <sub>S</sub>	-2.40	0.65	-0.60
H <sub>S</sub>	-1.35	0.36	-2.14
H <sub>S</sub>	-1.41	1.63	1.36
H <sub>S</sub>	.40	2.12	1.36
H <sub>S</sub>	.65	-2.40	-0.60
H <sub>S</sub>	.36	-1.35	-2.14
H <sub>S</sub>	-0.71	-2.03	1.36
H <sub>S</sub>	-2.03	-0.71	1.36
H <sub>S</sub>	1.76	1.76	-0.60
H <sub>S</sub>	0.98	0.98	-2.14



Tableau II-3 : Positions atomiques décrites dans le repère moléculaire



III - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DANS LES CRISTAUX PLASTIQUES

- A. Introduction
- B. R.M.N. : Définitions et généralités
- C. Phénomènes de relaxation croisée
- D. Calcul des fonctions d'auto-corrélation
- E. Résultats expérimentaux et analyse à l'aide d'un modèle B.P.P.



## A. Introduction

La RMN, dont les premières expériences remontent à une quarantaine d'années et une spectroscopie dont le champ d'application en chimie, physico-chimie et biologie connaît un continuel élargissement. Aujourd'hui grâce à la zeugmatographie elle a même pénétré le domaine de la médecine.

La découverte en 1950 du déplacement chimique qui reflète l'environnement électronique des noyaux a révolutionné la chimie organique en permettant une analyse incomparable des fonctions chimiques moléculaires. Ces études ont été facilitées par l'étalement des spectres, obtenu par l'augmentation du champ magnétique extérieur appliqué. Aujourd'hui des champs statiques de 14 Teslas sont possibles. La RMN ne se limite pas à l'obtention des paramètres moléculaires statiques. Elle peut en effet également fournir des renseignements sur les mouvements moléculaires à partir des temps de relaxation.

La mesure de ces temps de relaxation a été grandement facilitée par l'introduction en 1966 de la RMN à transformée de Fourier.

C'est tout particulièrement cette technique qui va nous intéresser et que nous introduirons après avoir rappelé quelques principes de base en RMN.



## B. Définitions et généralités

### 1. Propriétés cinétiques et magnétiques du noyau

- a. Moments angulaires et cinétiques
- b. Application d'un champ magnétique continu  $\vec{H}_0$  : point de vue quantique

### 2. Théorie de Bloch

- a. Précession de Larmor sans relaxation
- b. Relaxation nucléaire
- c. Introduction d'un champ magnétique radio-fréquence
- d. Equations de Bloch dans le référentiel tournant
- e. Equations de Bloch en régime permanent
  - a) *Solution des équations de Bloch*
  - b) *Signaux de résonance*
- f. Validité des équations de Bloch
  - a) *Liquides*
  - b) *Solides*

### 3. R.M.N. en mode pulsé

- a. Impulsion radio fréquence
- b. Signal d'induction libre : F.I.D.
- c. Mesure des temps de relaxation longitudinaux
  - a) *Temps de relaxation de l'énergie Zeeman :  $T_{1z}$* 
    - a1) *Méthode d'inversion (ou saturation)-récupération*
    - a2) *Méthode de saturation progressive*
  - b) *Temps de relaxation dans le référentiel tournant :  $T_{1\rho}$*
  - γ) *Temps de relaxation de l'énergie dipolaire :  $T_{1D}$*

### 4. Expressions des temps de relaxation dans les solides

- a. Introduction
- b. Expressions des  $T_1$  homonucléaires, pour des interactions dipolaires
- c. Modèle de diffusion rotationnelle
  - a) *Définition*
  - b) *Application aux temps de relaxation*



## B. Définitions et généralités

### 1. Propriétés cinétiques et magnétiques du noyau

#### a. Moment angulaire et cinétique

Les particules élémentaires possèdent un moment cinétique de spin  $I$ , dont Pauli avait prédit l'existence dès 1924. Cette grandeur physique purement quantique n'a pas d'équivalent classique. Pour un noyau quelconque  ${}^A_ZX$ , où  $A$  représente le numéro de masse atomique et  $Z$  le nombre de protons, le moment cinétique de spin obéit aux règles suivantes :

- $A$  impair  $\rightarrow I = n + 1/2$
- $A$  pair et  $Z$  impair  $\rightarrow I = n$   
et  $Z$  pair  $\rightarrow I = 0$

Les valeurs propres associées aux opérateurs moment cinétique de spin et à sa projection sur un axe quelconque  $OZ$  sont respectivement  $\sqrt{I(I+1)}$  et  $m_z$  qui peut prendre  $(2I+1)$  valeurs discrètes :  $-I, \dots, I-1, I$ .

Par exemple, au proton ( ${}^1H$ ) est associé un spin  $I = 1/2$ , ce qui signifie que les projections sur un axe  $oz$  du moment cinétique de spin ne peuvent prendre comme valeur que :  $m_z = \pm 1/2$ .

Le noyau chargé électriquement possède aussi un moment magnétique nucléaire :  $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$  ( $\hbar = 2\pi \hbar =$  constante de Planck). Ce moment résulte en terme classique d'une rotation du noyau sur lui-même. La constante de proportionnalité  $\gamma$  est une caractéristique du noyau considéré appelée rapport gyromagnétique. Généralement  $\gamma$  est donné en  $\text{rd} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{gauss}^{-1}$ . Quelques valeurs de  $I$  et de  $\gamma$  sont données dans le tableau III-1.

#### b. Application d'un champ magnétique continu $\vec{H}_0$ : point de vue quantique

On applique à une assemblée de spins identiques un champ magnétique continu  $\vec{H}_0$ . Par la suite on supposera que ce champ  $\vec{H}_0$  est toujours appliqué

Isotope	Spin	Natural abundance C/%	Magnetic moment <sup>(b)</sup> $\mu/\mu_N$	Magnetogyric ratio $\gamma/10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$	NMR frequency $\Xi/\text{MHz}$	Usual reference
electron	$\frac{1}{2}$	—	$-3.18392 \times 10^3$	$-1.76084 \times 10^4$	$[6.582 \times 10^4]$	—
neutron	$\frac{1}{2}$	—	-3.1362	-18.3257	[68-50]	—
$^1\text{H}$	$\frac{1}{2}$	99.985	4.83724	26.7519	100.000000	$\text{Me}_2\text{Si}$
$^2\text{H}$	1	0.015	1.2126	4.1066	15.351	$\text{Me}_2\text{Si-d}$
$^3\text{H}$	$\frac{1}{2}$	— <sup>(a)</sup>	5.1596	28.535	106.664	$\text{Me}_2\text{Si-t}$
$^7\text{Li}$	$\frac{3}{2}$	92.58	4.20394	10.3975	38.866	$\text{Li}^+\text{aq}$
$^{11}\text{B}$	$\frac{3}{2}$	80.42	3.4708	8.5843	32.089	$\text{Et}_2\text{O.BF}_3$
$^{12}\text{C}$	$\frac{1}{2}$	1.108	1.2166	6.7283	25.145004	$\text{Me}_2\text{Si}$
$^{14}\text{N}$	1	99.63	0.57099	1.9338	7.228	} { $\text{MeNO}_2$ or $[\text{NO}_3]^-$
$^{15}\text{N}$	$\frac{1}{2}$	0.37	-0.4903	-2.712	10.136783	
$^{17}\text{O}$	$\frac{5}{2}$	0.037	-2.2407	-3.6279	13.561	$\text{H}_2\text{O}$
$^{19}\text{F}$	$\frac{1}{2}$	100	4.5532	25.181	94.094003	$\text{CCl}_3\text{F}$
$^{23}\text{Na}$	$\frac{3}{2}$	100	2.86265	7.08013	26.466	$\text{Na}^+\text{aq}$
$^{27}\text{Al}$	$\frac{5}{2}$	100	4.3084	6.9760	26.077	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
$^{29}\text{Si}$	$\frac{1}{2}$	4.70	-0.96174	-5.3188	19.867184	$\text{Me}_2\text{Si}$
$^{31}\text{P}$	$\frac{1}{2}$	100	1.9602	10.841	40.480737	85% $\text{H}_3\text{PO}_4$
$^{59}\text{Co}$	$\frac{7}{2}$	100	5.234	6.317	23.61	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$
$^{77}\text{Se}$	$\frac{1}{2}$	7.58	0.925	5.12	19.071523	$\text{Me}_2\text{Se}$
$^{113}\text{Cd}$	$\frac{1}{2}$	12.26	-1.0768	-5.9550	22.193173	$\text{CdMe}_2$
$^{119}\text{Sn}$	$\frac{1}{2}$	8.58	-1.8119	-10.021	37.290662	$\text{Me}_2\text{Sn}$
$^{195}\text{Pt}$	$\frac{1}{2}$	33.8	1.043	5.768	21.414376	$[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$

TABLEAU III-1 :

Quelques exemples de paramètres associés aux noyaux que l'on rencontre le plus souvent en RMN. La fréquence  $\gamma$  est donnée pour  $H_0 = 2.348$  Teslas.

suivant l'axe OZ d'un trièdre direct fixe OXYZ, que l'on appellera référentiel du laboratoire. L'hamiltonien du système des spins s'écrit :

$$H_S = H_S^0 + H_Z \tag{III-B-1}$$

$H_S^0$  = Hamiltonien du système des spins non perturbés

$H_Z = -\hbar \vec{H}_0 \sum_i \gamma_i \vec{I}_i$  = Hamiltonien de perturbation Zeeman indépendant du temps, lié à la présence du champ  $\vec{H}_0$ .

D'un point de vue quantique, le champ  $\vec{H}_0$  lève la dégénérescence des niveaux d'énergie du système des spins (effet Zeeman).

Les spins se répartissent alors sur  $(2I+1)$  niveaux d'énergie différents suivant une distribution de Boltzmann. Si l'échantillon est à la température  $\Theta$ , le nombre de spins sur le niveau d'énergie Zeeman  $E_Z = -\vec{\mu} \vec{H}_0$  est proportionnel à  $\exp(-\frac{E_Z}{k\Theta})$ . Par exemple pour le proton ( $I=1/2$ ), on a :

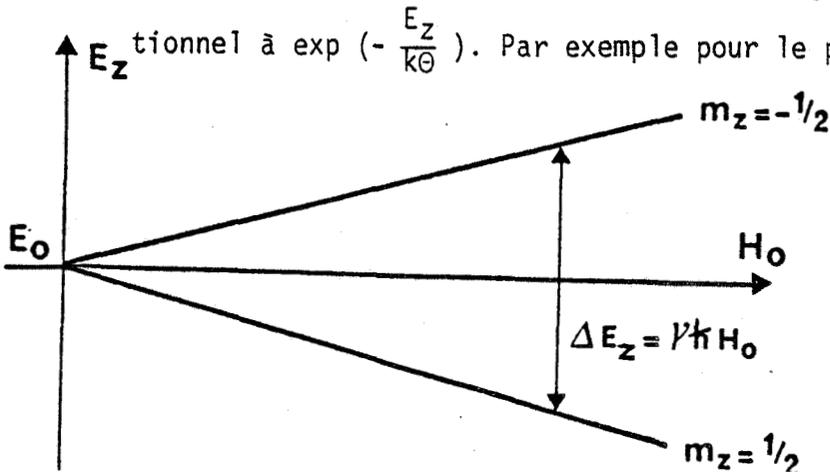


FIGURE III-1 :

Variation de l'énergie Zeeman en fonction du champ  $\vec{H}_0$

Lorsque le système est en équilibre, il apparait une aimantation macroscopique :

$$\vec{M}_0 = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \quad (\text{III-B-2})$$

La distribution de Boltzmann favorise les niveaux de plus basse énergie ; à l'équilibre si  $\gamma$  est positif, il y aura donc un plus grand nombre de spins dans la direction du champ  $\vec{H}_0$  que dans le sens contraire. Par raison de symétrie, l'aimantation  $\vec{M}_0$  sera parallèle au champ  $\vec{H}_0$  et n'aura donc pas de composante dans le plan XOY. La valeur à l'équilibre de cette aimantation  $\vec{M}_0$  obéit à une loi de Curie :

$$\vec{M}_0 = \chi_{eq} \vec{H}_0 \quad (\text{III-B-3})$$

Pour un nombre N de spins nucléaire, la susceptibilité paramagnétique s'exprime par :

$$\chi_{eq} = N \frac{\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3k\theta} > 0 \quad (\text{III-B-4})$$

Exemple :

- pour les protons du cyclohexane à 300°K dans un champ magnétique de 2.35 Teslas (23500 Gauss)  $M_0 = 7.5 \cdot 10^{-6}$  G  $\rightarrow \chi_{eq} \approx 10^{-10}$  (CGS). Le paramagnétisme nucléaire est donc très faible. Il est généralement masqué par le diamagnétisme électronique :  $|\chi_e| \approx 10^{-5}$  à  $10^{-6}$ .

- La détection d'un paramagnétisme nucléaire faible en présence d'un dia-magnétisme intense ne peut se faire avec précision qu'en utilisant le principe de la résonance basée sur une interaction rayonnement-matière.

On observera les phénomènes de Résonance Magnétique Nucléaire lorsque le champ magnétique extérieur appliqué par l'opérateur sera capable d'induire des transitions entre les différents niveaux d'énergie Zeeman.

L'écart entre deux niveaux d'énergie Zeeman consécutifs est donné quelle que soit la valeur du spin I considéré par :

$$\Delta E_z = \gamma \hbar H_0 \quad (\text{III-B-5})$$

L'absorption de l'onde électromagnétique de fréquence  $\nu_0$  aura donc lieu si :

$$\Delta E_z = \gamma \hbar H_0 = h \nu_0 \quad (\text{III-B-6})$$

$\omega_0 = \gamma H_0$  est appelée pulsation de Larmor. L'équation (III-B-6) est la condition fondamentale d'absorption en RMN.

Remarque :

L'excès relatif de la population d'un niveau d'énergie par rapport à sa valeur d'équilibre est très faible. Pour un champ magnétique  $H_0$  de 2,35 Teslas, la fréquence de Larmor du proton est  $\nu_0 = 100 \text{ MHz}$ , ce qui correspond à un excès relatif de noyaux orientés dans le sens du champ  $\vec{H}_0$  égal à  $16 \times 10^{-6}$ . Ceci donne une idée de la grandeur des signaux observés en RMN.

2. Théorie de Bloch [ 4 ]

a. Precession de Larmor sans relaxation

D'un point de vue classique, on peut montrer que l'aimantation  $\vec{M}$  placée dans un champ magnétique  $\vec{H}_0$  subit le couple  $\vec{M} \wedge \vec{H}_0$ . Si on écarte  $\vec{M}$  de sa position d'équilibre ( $\vec{M}_0$  suivant OZ), son évolution est donc donnée par :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{H}_0 \quad \text{(III-B-7)}$$

La solution de cette équation correspond à une précession de l'aimantation  $\vec{M}$  autour de  $\vec{H}_0$ , à la pulsation de Larmor :

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{H}_0 \quad \text{(III-B-8)}$$

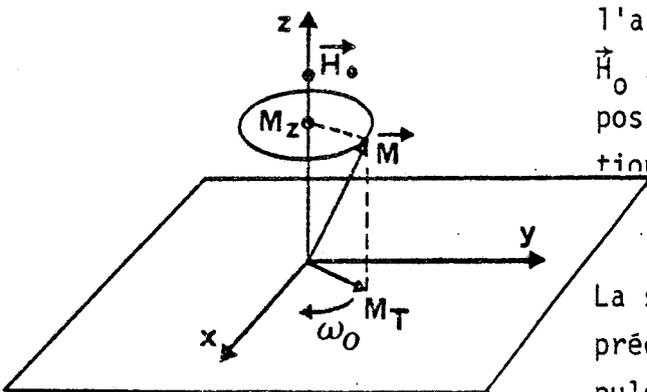


FIGURE III-2 : Description de l'aimantation dans le référentiel du laboratoire.

b. Relaxation nucléaire

Sous l'effet du couplage des spins nucléaires entre eux et avec le réseau, l'aimantation  $\vec{M}$  reprend sa position d'équilibre initiale  $\vec{M}_0$  dans la direction du champ  $\vec{H}_0$  (on appelle réseaux tous les degrés de liberté du système excepté ceux des spins nucléaires). Pour rendre compte de ce phénomène, des termes supplémentaires dit "de relaxation" doivent être introduits. Suivant l'hypothèse de Bloch ce retour à l'équilibre se fait de manière exponentielle, la symétrie axiale du problème (autour de l'axe OZ) nécessite alors la définition de deux constantes de temps T1 et T2.

\* La constante de temps  $T_1$  qui caractérise le retour à l'équilibre de la composante suivant OZ de l'aimantation est appelée temps de relaxation longitudinal ou spin-réseau. Le terme spin-réseau a été choisi pour rappeler que le mécanisme de cette relaxation fait intervenir un échange d'énergie entre les spins et le réseau. En effet, cette relaxation longitudinale correspond à une variation d'énergie Zeeman du système :  $E_z = -\vec{M} \cdot \vec{H}_0 = -M_z H_0$ .

\* La constante de temps  $T_2$  caractérise le retour des composantes transversales de l'aimantation à leurs valeurs d'équilibre initiales nulles.  $T_2$  est appelé temps de relaxation transversal ou spin-spin. La relaxation transversale se fait sans échange d'énergie avec le réseau.

c. Introduction d'un champ magnétique radio fréquence

Expérimentalement pour écarter l'aimantation  $\vec{M}$  de sa position d'équilibre  $\vec{M}_0$ , on applique un champ magnétique radio fréquence  $\vec{H}_1$  tournant à la fréquence  $\nu = \omega/2\pi$  dans le plan XOY. L'équation de Bloch (valable si  $H_1 \ll H_0$ ) donne l'évolution temporelle de l'aimantation dans le référentiel du laboratoire de vecteurs unitaires  $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$  :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge (\vec{H}_0 + \vec{H}_1) - \frac{M_x \vec{i} + M_y \vec{j}}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \vec{k} \quad (\text{III-B-9})$$

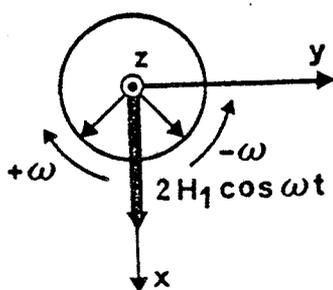


FIGURE III-3 : Décomposition du champ  $\vec{H}_1$

En pratique on crée le champ tournant  $\vec{H}_1$  en appliquant un champ oscillant longitudinal  $2H_1 \cos \omega t$ , qui se décompose en deux composantes tournant autour de  $\vec{H}_0$  à des vitesses angulaires  $\pm \omega$ . Seule la composante tournant dans le même sens que l'aimantation est à prendre en compte, l'autre n'ayant aucun effet appréciable.

d. Equations de Bloch dans le référentiel tournant

Il est commode d'étudier le mouvement de l'aimantation en utilisant un système de coordonnées  $(o, x', y', z' = z)$  tournant autour de l'axe oz à la fréquence  $\nu$  du champ  $\vec{H}_1$ . Dans ce référentiel mobile de vecteurs unitaires  $\vec{i}', \vec{j}', \vec{k}'$ , l'équation d'évolution de l'aimantation s'écrit :

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma \vec{M} \wedge (\vec{H}_0 + \vec{H}_1 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}) - \frac{M_{x'} \vec{i}' + M_{y'} \vec{j}'}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \vec{k} \quad (\text{III-B-10})$$

Si on ne tient pas compte des phénomènes de relaxation (on supprime les deux derniers termes de l'équation III-B-10), on retrouve l'équation (III-B-7) dans laquelle on aurait remplacé le champ  $\vec{H}_0$  par un champ effectif :

$$\vec{H}_{\text{eff}} = \vec{H}_0 + \vec{H}_1 + \vec{\omega}/\gamma \quad (\text{III-B-11})$$

Dans le référentiel tournant l'aimantation  $\vec{M}$  effectue donc un mouvement de précession autour de  $\vec{H}_{\text{eff}}$  avec la vitesse angulaire  $\vec{\Omega} = -\gamma \vec{H}_{\text{eff}}$  (III-B-12)

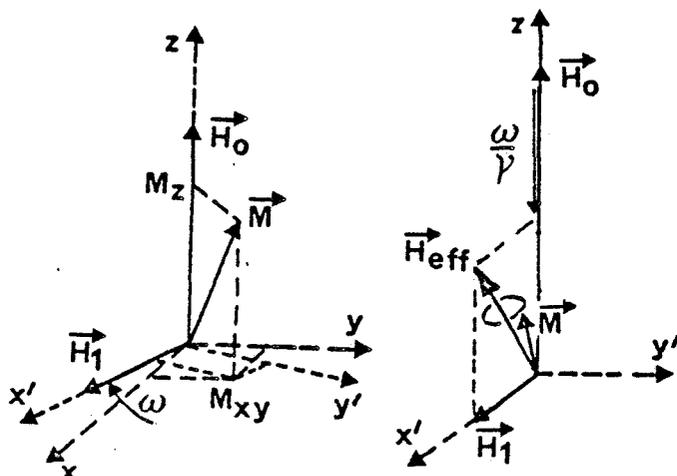


FIGURE III-4 : Description de l'aimantation dans le référentiel mobile (0, x', y', z).

Dans le référentiel fixe on doit composer cette précession avec la rotation à la pulsation  $\omega$  autour de OZ. La condition de résonance est remplie lorsque la pulsation  $\omega$  du champ  $\vec{H}_1$  est égale à la pulsation de Larmor  $\omega_0 = \gamma H_0$  ; on a alors :  $\vec{H}_{\text{eff}} = \vec{H}_1$ . A la résonance, toujours en négligeant les phénomènes de relaxation, dans le référentiel tournant, l'aimantation  $\vec{M}$  précesse autour de  $\vec{H}_1$  à la vitesse angulaire  $\vec{\Omega} = -\gamma \vec{H}_1$ .

Dans le référentiel tournant, si  $\vec{H}_1$  est suivant  $ox'$ , le champ effectif se trouve toujours dans le plan  $x'OZ$ . A la résonance ( $\omega = \omega_0$ ), le champ effectif s'aligne sur  $Ox'$  et induit des transitions entre les niveaux d'énergie Zeeman, ce qui fait basculer l'aimantation dans le plan  $Y'OZ$ .

Expérimentalement, du fait de l'amplitude des champs utilisés ( $H_0 \gg H_1$ ), le champ effectif est pratiquement toujours aligné suivant OZ et le domaine de fréquence où le champ effectif est proche de  $Ox'$  est très étroit :  $\omega \neq \omega_0$ .

Remarque :

L'image classique du mouvement de l'aimantation macroscopique donnée par les équations de Bloch est simplificatrice. Ces équations, malgré leurs limites, sont cependant très utiles car elles permettent de comprendre aisément les méthodes utilisées pour mesurer les temps de relaxation.

e. Equations de Bloch en régime permanent

a) Solution des équations de Bloch [15]

L'équation (III-B-10) nous permet d'écrire l'évolution des composantes de l'aimantation dans le référentiel tournant :

$$\frac{\partial M_{x'}}{\partial t} = -\frac{M_{x'}}{T_2} + \Delta\omega M_{y'} \quad (\text{III-B-13})$$

$$\frac{\partial M_{y'}}{\partial t} = -\Delta\omega M_{x'} - \frac{M_{y'}}{T_2} - \omega_1 M_z$$

$$\frac{\partial M_z}{\partial t} = \omega_1 M_{y'} - \frac{M_z - M_0}{T_1}$$

Avec  $\omega_1 = \gamma H_1$ ,  $\omega_0 = \gamma H_0$ ,  $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ .

La solution générale de ces équations est la somme d'exponentielles décroissantes et d'une solution de régime permanent. La solution de régime permanent, obtenue en faisant  $\frac{\partial M_{x'}}{\partial t} = \frac{\partial M_{y'}}{\partial t} = \frac{\partial M_z}{\partial t} = 0$ , peut s'écrire dans le référentiel tournant :

$$M_{x'} = M_0 \Delta\omega \gamma H_1 T_2^2 / A$$

$$M_{y'} = M_0 \gamma H_1 T_2 / A$$

$$M_z = M_0 [1 + (\Delta\omega T_2)^2] / A$$

Avec : 
$$A = 1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$$

Ce régime permanent correspond à la RMN en balayage continu dans laquelle on observe successivement les raies de résonance en faisant varier lentement soit la fréquence  $\nu$  du champ  $\vec{H}_1$ , soit l'intensité de  $\vec{H}_0$  (donc  $\nu_0$ ).

Dans le référentiel du laboratoire, les composantes transversales de l'aimantation sont fonction du temps et peuvent donc induire dans une bobine réceptrice placée dans le plan xoy une force électromotrice à la pulsation  $\omega$  :

$$M_x = M_{x'} \cos \omega t - M_{y'} \sin \omega t$$

$$M_y = M_{x'} \sin \omega t + M_{y'} \cos \omega t$$

(III-B-15)

Expérimentalement, grace à une détection synchrone à  $\omega_0$ , on observe deux signaux en quadrature de phase à la fréquence  $\omega - \omega_0$  : un de dispersion U et un d'absorption V proportionnels à  $M_x$ , et  $M_y$ .

B) Signaux de résonance

\* Lorsque la saturation est négligeable ( $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ ), l'absorption (III-B-14) est une Lorentzienne  $L(\Delta\omega, T_2) = \frac{T_2}{1 + (\Delta\omega T_2)^2}$  de largeur à mi-hauteur en fréquence :

$$\delta = \frac{1}{\pi T_2} \quad \text{(III-B-16)}$$

$$V(\omega) \propto M_y(\omega) = \gamma H_1 M_0 L(\Delta\omega, T_2) \quad \text{(III-B-17)}$$

On remarque de plus que  $M_z(\omega) \neq M_0$ .

\* Lorsque la saturation n'est pas négligeable, on a :

$$V(\omega) \propto M_y(\omega) = \frac{\gamma H_1 M_0}{\sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}} L(\Delta\omega, T_2') \quad \text{(III-B-18)}$$

Avec 
$$T_2' = T_2 (1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{-1/2} \quad \text{(III-B-19)}$$

En présence de saturation, la courbe d'absorption est donc une Lorentzienne élargie donc le maximum est observé à  $\omega_0$  :

$$V(\omega_0) \propto \frac{\gamma H_1 M_0 T_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad \text{(III-B-20)}$$

Ce maximum est "maximorum" pour  $H_1^{\text{opt}} = (\gamma \sqrt{T_1 T_2})^{-1}$  (III-B-21) et vaut :

$$V_{\text{max}}(\omega_0) \propto \frac{M_0}{2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \quad \text{(III-B-22)}$$

\* La courbe de dispersion  $U(\omega) \propto M_x(\omega)$  a une allure très différente de celle d'absorption  $V(\omega)$  : c'est une fonction impaire de  $\Delta\omega$  s'annulant donc à la résonance. Elle possède 2 extrema ( $|U_{\text{max}}| = \gamma H_1 M_0 T_2' / 2$ ) (III-B-23)

correspondant à 
$$\omega = \omega_0 \pm \frac{\sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}}{T_2} \quad \text{(III-B-24)}$$

Si  $H_1$  augmente,  $|U_{\max}|$  croît de façon monotone (contrairement à  $V(\omega_0)$ ) et tend vers  $V_{\max}(\omega_0)$ . Parallèlement  $M_2$  décroît continûment vers zéro. Ce phénomène de saturation est appliqué en RMN pour découpler un spin d'un autre (chap. V).

#### f. Validité des équations de Bloch

$\alpha)$  Dans les liquides, la raie d'absorption est bien Lorentzienne. Des équations de Bloch, il résulte que la largeur de raie lorsqu'il n'y a pas saturation est théoriquement reliée à  $T_2$  (III-B-16). Expérimentalement cette largeur de raie comporte 2 contributions, la première est consécutive aux inhomogénéités du champ  $\vec{H}_0$  et la seconde liée aux mouvements moléculaires (III-C-66) décroît continuellement lorsque la température augmente.

$\beta)$  Dans les solides, la localisation dans l'espace des mouvements moléculaires, introduit une contribution statique à laquelle correspond une évolution par paliers de la largeur de raie. La courbe d'absorption peut alors avoir une allure quelconque, mais qui peut cependant souvent être approximée par 2 types de forme de raie :

\* Gaussienne. Par exemple lors de l'étude d'un noyau à  $\gamma$  élevé ( $^1\text{H}$ ) à basse température lorsque les mouvements sont bloqués ;

\* Lorentzienne. Ce cas, pour lequel on peut définir un  $T_2$  comme dans les liquides, est rencontré pour des noyaux :

+ de  $\gamma$  petit, en très faible concentration isotopique :  $^{13}\text{C}$

+ de  $\gamma$  élevé en présence d'un mouvement rétrécissant la raie.

Si la description exacte de la forme de raie dans les solides est impossible on peut cependant aller plus loin grâce à la méthode des moments. On définit le moment d'ordre  $n$  en pulsation ( $M_n$ ) d'une courbe d'absorption  $V(\omega)$  par :

$$M_n = \frac{\int (\omega - \omega_0)^n V(\omega) d\omega}{\int V(\omega) d\omega} \quad (\text{III-B-25})$$

Très souvent, le composé étudié est constitué de plusieurs spins différents, par exemple I et S. Les contributions au second moment, liées au couplage

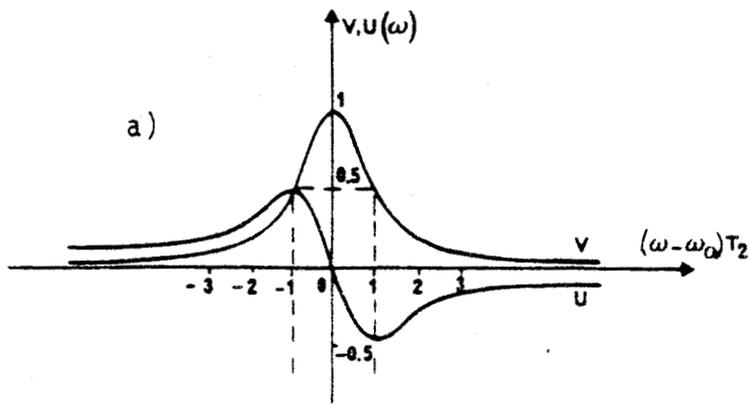
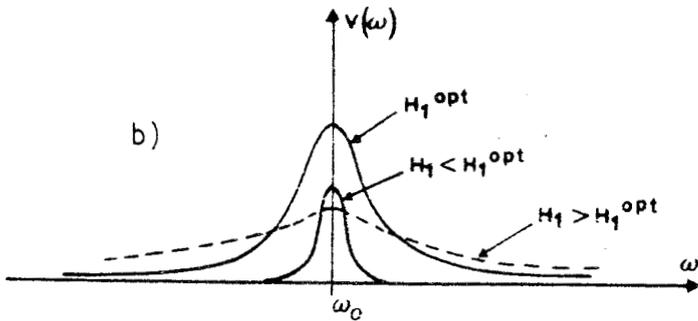


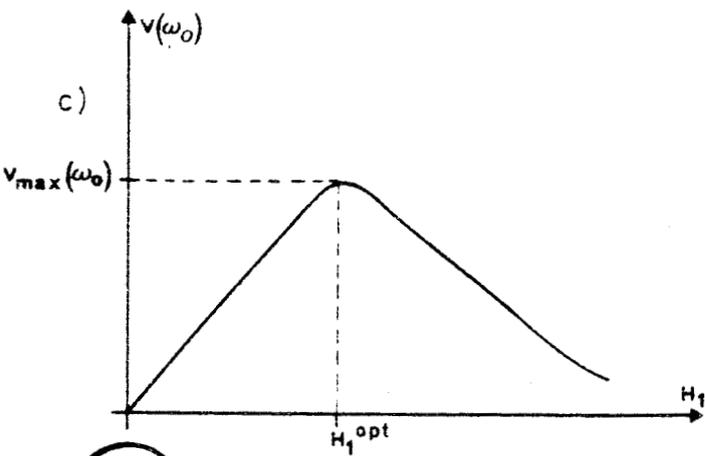
FIGURE III-V :

a) courbe d'absorption et de dispersion sans saturation :

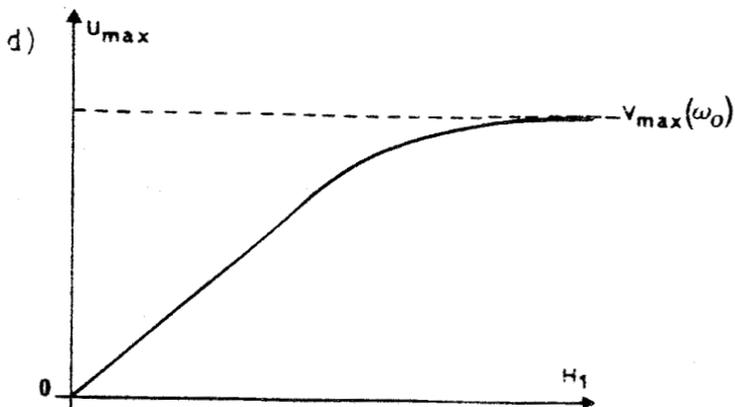
$$\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$$



b) Variation de la largeur du spectre d'absorption  $V(\omega)$  en fonction de l'intensité du champ  $H_1$



c) Variation de l'intensité d'absorption maximale  $V(\omega_0)$  en fonction du champ  $H_1$



d) Variation de l'intensité de la dispersion maximale  $V_{\max}$  en fonction du champ  $H_1$ .

dipolaire entre spins I et S sont additives à un facteur  $\frac{4}{9}$  près. C'est ainsi que lorsque l'on analyse la raie à la fréquence de Larmor  $\nu_I$ , son second moment est :

$$M_{2I} = M_2 (I-I) + \frac{4}{9} M_2 (S-I) \quad (\text{III-B-26})$$

Pour 1 échantillon de poudre ( $k, l \in I, p \in S$ ) dans lequel les molécules sont fixes, les seconds moments en pulsation précédents s'écrivent [15] :

$$\bar{M}_2 (I-I) = \frac{3}{5} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{k \neq l} r_{kl}^{-6} \quad (\text{III-B-27})$$

$$\bar{M}_2 (S-I) = \frac{3}{5} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \sum_{k,p} r_{kp}^{-6}$$

Par la suite, les valeurs correspondant à un échantillon de poudre seront toujours surmontées d'une barre.

Dans les cristaux moléculaires, les interactions dipolaires peuvent être décomposées en deux catégories : intra et inter moléculaire, suivant que les 2 spins considérés appartiennent ou non à la même molécule :

$$M_n(\text{total}) = M_n(\text{intra}) + M_n(\text{inter}) \quad (\text{III-B-28})$$

En général, le calcul du second moment est très difficile à effectuer, mais dans le cas des adamantanes substitués, la rigidité de la molécule permet le calcul précis du terme intra-moléculaire. Seul celui inter moléculaire nécessite un calcul approché. Les mouvements des spins dans l'échantillon ont pour effet de moyennner les champs locaux, ce qui correspond à un rétrécissement de la raie d'absorption. Lorsque la température augmente, la courbe  $M_2 = f(T)$  décroît par paliers plus ou moins marqués (figure III-6). Chacun des paliers correspond au déblocage d'un mouvement. La diminution consécutive du second moment ( $\Delta M_2$ ) permet donc une étude qualitative des réorientations moléculaires.

Dans le cas du chloroadamantane, on distingue parfaitement (fig. III-6) les 3 paliers correspondant à :

- \* des réorientations endosphériques ( $T > 244 \text{ K}$ ) : phase plastique cubique
- \* des rotations uniaxiales ( $150 \text{ K} < T < 244 \text{ K}$ ) : phase ordonnée
- \* des molécules fixes ( $T < 150 \text{ K}$ ) : phase ordonnée.

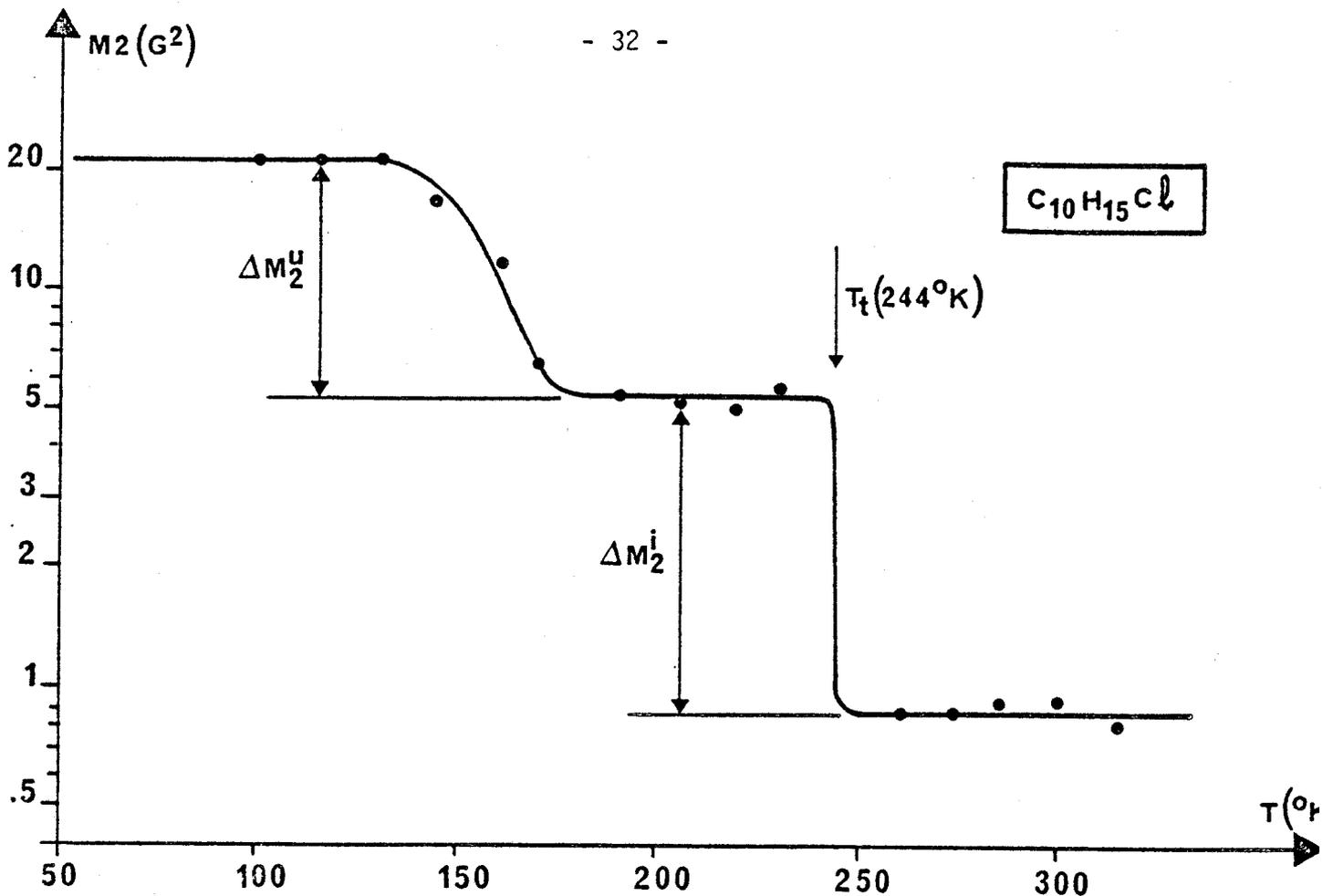


FIGURE III-68 : Evolution en température du second moment  $M_2$  de la raie d'absorption du Chloradamantane.

Lorsque la température augmente, le rétrécissement de la raie par le mouvement (diminution de  $M_2$ ) intervient lorsque la fréquence de celui-ci devient supérieure à l'interaction dipolaire correspondante exprimée en fréquence :  $\frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{\Delta M_2}$ , ce qui correspond environ à  $10^4$  Hz dans les adamantanes substitués.

Molécule	$\overline{M_2(\text{intra})}$	$\overline{M_2(\text{inter})}$	$\overline{M_2(\text{total})}$
fixe	16	5	21
en rotation uniaxiale	4	1.2	5.2
en réorientation endosphérique	0	0.8	0.8

Tableau III-2 : Seconds moments calculés en  $G^2$  de  $C_{10}H_{15}Cl$  [3]



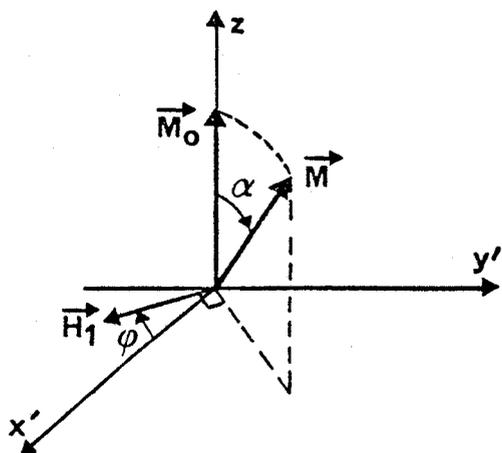
L'étude du second moment est donc une méthode en "tout ou rien". En effet elle ne peut mettre en évidence l'existence d'un mouvement de réorientation que si la fréquence de celui-ci est supérieure à 10 kHz environ. Elle ne permet pas de mesurer cette fréquence elle-même.

### 3. RMN en mode pulsé

#### a. Impulsion radio fréquence

En mode pulsé, on place brutalement le système des spins hors d'équilibre et on observe son retour à l'état initial sous l'effet des différents couplages. En pratique cette opération est réalisée par application suivant  $Ox'$  d'une impulsion (brève devant  $T_2$ ) d'un champ magnétique radio fréquence intense ( $H_1 \approx 50$  G) à la pulsation de résonance  $\omega_0 = \gamma H_0$  des spins analysés.

L'aimantation  $\vec{M}$  précesse autour de ce champ  $\vec{H}_1$  dans le plan  $y'oz$ . En un temps  $\Delta t'$  l'aimantation tourne dans ce plan d'un angle  $\alpha = \gamma H_1 \Delta t'$  (figure III-7).



De façon plus générale, on définit une impulsion par la donnée de deux angles  $\alpha$  et  $\varphi$ .  $\alpha$  réfère l'angle dont bascule l'aimantation par rapport à  $oz$  ( $\equiv$  champ  $\vec{H}_0$ ) et  $\varphi$  indique la direction par rapport à  $ox'$  autour de laquelle se fait le basculement ( $\equiv$  direction du champ  $\vec{H}_1$ ).

FIGURE III- 7 : Description du basculement de l'aimantation dans le référentiel mobile.

Remarque : Pour le proton, le temps pendant lequel on applique le champ  $\vec{H}_1$  pour une impulsion  $(\frac{\pi}{2}, \varphi)$  est de l'ordre de  $1 \mu s$  pour les spectromètres RMN destinés à l'état solide.

b. Signal d'induction libre : F.I.D.

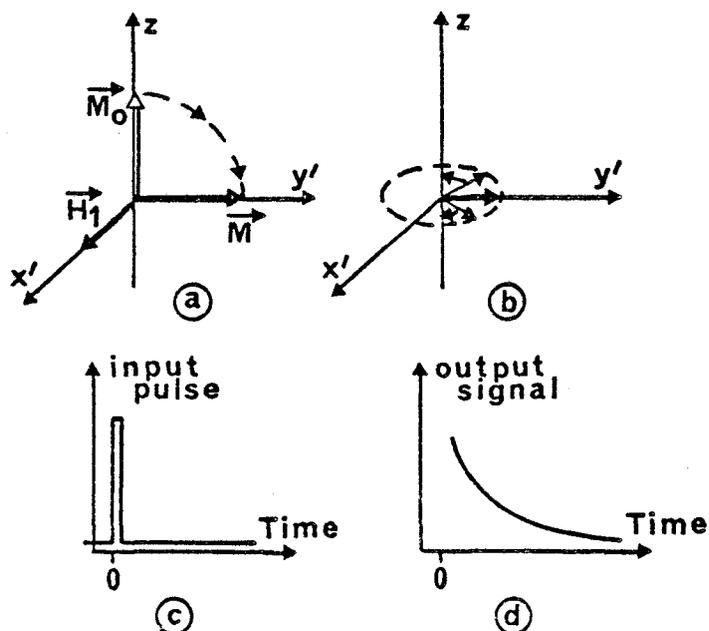


FIGURE III-8 : (a) basculement sur  $OY'$  de l'aimantation après une impulsion  $(\pi/2, 0)$  (c). (d) observation du FID.

On applique à l'aimantation  $\vec{M}_0$  une impulsion du type  $(\frac{\pi}{2}, 0)$ . A l'instant précis où l'aimantation est alignée avec  $OY'$  on arrête le champ radio fréquence. Les spins précessent alors librement (sans champ radio fréquence), d'où le nom d'induction libre que l'on donne au signal observé. Par suite de la perte de cohérence de phase des moments magnétiques dans le plan  $x'Oy'$ , l'aimantation que l'on détecte dans ce plan relaxe avec la constante de temps  $T_2$ . On peut alors observer la décroissance du signal d'in-

duction libre  $v(t)$  : en anglais "Free induction decay ou F.I.D.". De façon générale, on montre que le signal d'absorption  $V(\omega)$  non saturé et le F.I.D. se correspondent par transformée de Fourier. Cette correspondance avait déjà été montrée au chapitre (III-B-2) dans le cas particulier des équations de Bloch où à une relaxation transversale exponentielle correspondait une courbe d'absorption Lorentzienne.

Expérimentalement, pour obtenir la courbe d'absorption  $V(\omega)$  d'un échantillon, on peut donc procéder de deux façons :

- + soit on effectue un balayage continu lent en fréquence ou en champ (mode continu chap. III-B-2) avec un champ  $H_1$  faible ( $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ )
- + soit on effectue une transformée de Fourier du F.I.D.

Remarque :

On montre [15] qu'il est possible d'effectuer un développement en polynômes du signal d'induction libre, faisant intervenir les différents moments en  $\omega$  de la courbe d'absorption. Pour une raie d'absorption symétrique on obtient :

$$v(t) = \sum_n (-1)^n M_{2n} \frac{t^{2n}}{(2n)!} \quad (\text{III-B-29})$$

Théoriquement, l'observation du F.I.D. permet donc de déduire le second moment  $M_2$  de la raie d'absorption. En réalité, les appareils utilisés présentent un temps mort lié à l'électronique (de l'ordre  $4 \mu\text{s}$  en  $^1\text{H}$  pour les CXP Bruker) entre la fin de l'impulsion radio fréquence et le début de l'acquisition du F.I.D.. La validité de cette méthode de détermination de  $M_2$  est donc limitée au cas où le temps mort de l'appareillage est beaucoup plus faible que  $T_2$ , sauf en utilisant une méthode spéciale dite "d'échos" [ 6 ]. Par exemple, dans le cas des adamantanes substitués, les seconds moments pour des molécules en réorientations endosphériques ou isotropes ( $T_2$  endos  $\approx 30 \mu\text{s}$ ) seront parfaitement mesurables. Par contre pour ces mêmes composés, les seconds moments correspondant aux molécules fixes seront inaccessibles ( $T_2 \approx 5 \mu\text{s}$ ).

c. Mesure des temps de relaxation longitudinaux

Les temps de relaxation spin-réseau ( $T_1$ ) sont mesurés en suivant l'évolution temporelle de l'aimantation macroscopique longitudinale mise préalablement hors d'équilibre par des impulsions radio fréquences. Suivant les conditions expérimentales utilisées, il est possible de définir plusieurs temps de relaxation spin réseau :

$\alpha$ ) Temps de relaxation de l'énergie Zeeman :  $T_{1z}$

Comme son nom l'indique,  $T_{1z}$  est le temps de relaxation des niveaux d'énergie Zeeman, créés par l'application du champ magnétique  $\vec{H}_0$ .

$\alpha 1$ ) Méthode d'inversion (ou saturation)-récupération [ 9 ]

On mesure généralement le  $T_{1z}$  en utilisant l'une des deux séquences d'impulsions suivantes :

- Saturation-récupération (SRFT) :  $(\frac{\pi}{2}, 0), \tau, (\frac{\pi}{2}, 0)$
- Inversion-récupération (IRFT) :  $(\pi, 0), \tau, (\frac{\pi}{2}, 0)$

Analysons par exemple la deuxième séquence :

La première impulsion  $(\Pi, 0)$  amène l'aimantation sur l'axe  $(-oz)$  :  $+\vec{M}_0 \rightarrow -\vec{M}_0$ . Sous l'effet des différents couplages, l'aimantation relaxe vers sa valeur initiale  $(+\vec{M}_0)$  avec la constante de temps  $T_{1z}$ . Cette relaxation est suivie en détectant, à des intervalles de temps  $\tau$  différents l'aimantation longitudinale instantanée  $(M_z(\tau))$ , par une impulsion dite de lecture  $(\frac{\Pi}{2}, 0)$ . L'aimantation qui tourne autour de  $oz$  à la fréquence de Larmor  $\nu_0$ , induit dans une bobine réceptrice placée dans le plan  $xoy$  une force électromotrice proportionnelle à :

$$M_z(\tau) = M_0(1 - 2 e^{-\tau/T_{1z}}) \quad (\text{III-B-30})$$

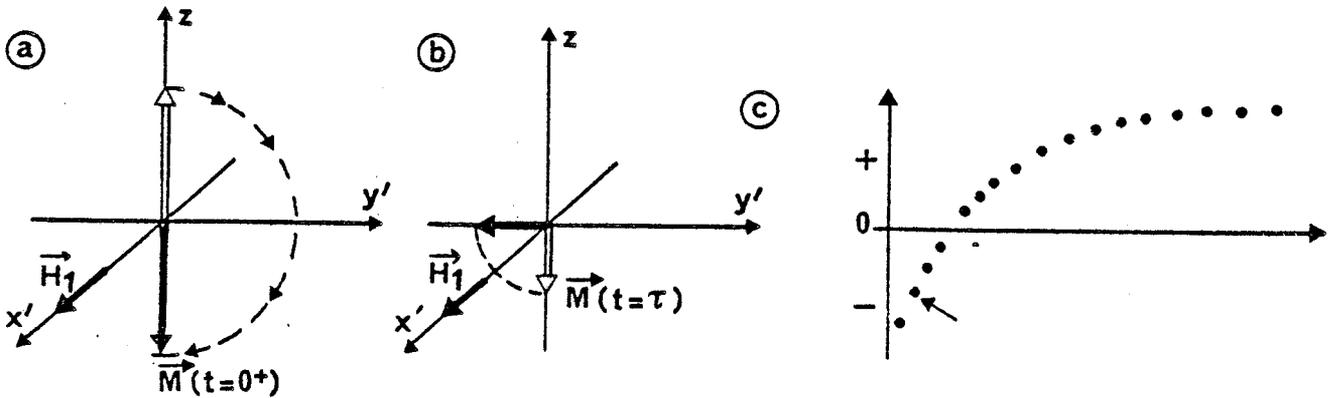


Figure III-9 :

Determination of  $T_1$  by  $180^\circ, \tau, 90^\circ$  sequences. (a)  $M$  is inverted by a  $180^\circ$  pulse at time 0. (b) After a time  $\tau$  a  $90^\circ$  pulse rotates  $M$  to the  $y'$  (or  $-y'$ ) axis. (c) The initial amplitude of the FID after the  $90^\circ$  pulse, which is proportional to the value of  $M$  at time  $\tau$ , is plotted as a function of  $\tau$ . Note that each point results from a separate  $180^\circ, \tau, 90^\circ$  sequence. The point corresponding to (b) is indicated by the arrow.

Remarques :

- l'intervalle de temps entre deux mesures de  $T_{1z}$  ou deux accumulations de spectres, doit être au moins de  $5 \times T_{1z}$  : ceci afin qu'entre deux séquences d'impulsions le système des spins ait le temps de relaxer à sa valeur initiale  $\vec{M}_0$ .

- Il est possible, lorsqu'on utilise la séquence  $(\Pi, 0), \tau, (\frac{\Pi}{2}, 0)$ , d'obtenir la valeur de  $T_{1z}$  à partir du temps  $\tau^\circ$  caractérisant l'annulation de l'aimantation longitudinale :  $T_{1z} = \tau^\circ / \ln 2$ . Cependant, en dépit de sa rapidité, cette méthode dite du passage à zéro est peu utilisée car imprécise. En effet si la valeur instantanée de l'aimantation après la première impulsion n'est pas exactement égale à  $(-\vec{M}_0)$ , ce qui est souvent le cas, la pente du graphe  $\ln[M_0 - M_z(\tau)] = f(\tau)$  donnera une valeur exacte du  $T_{1z}$ , tandis que le passage à zéro donnera une valeur erronée.

α2) *Méthode de saturation progressive* [ 9 ]

Une impulsion  $(\frac{\pi}{2}, 0)$  amène l'aimantation transversalement suivant  $Oy'$ , où elle s'annule très rapidement ( $T_2$ ). La composante longitudinale augmente plus lentement ( $T_{1z}$ ) à partir de zéro. Au bout du temps  $\tau$ , une deuxième impulsion  $(\frac{\pi}{2}, 0)$  renvoie alors l'aimantation longitudinale (inférieure à  $\vec{M}_0$ ) sur  $Oy'$  et le processus précédent recommence. Si l'expérience est répétée à des intervalles de temps  $\tau$  égaux, l'aimantation longitudinale juste avant l'impulsion évolue vers la valeur stationnaire :  $M_z(\tau) = M_0(1 - e^{-\tau/T_{1z}})$ .

En pratique on commence à accumuler les F.I.D. au bout de quelques impulsions (3 suffisent pour atteindre l'état stationnaire), on réalise sa transformée de Fourier et on recommence pour diverses valeurs de  $\tau$ . Cette méthode est utilisée pour mesurer des temps  $T_{1z}$  très longs pour des spins en faible concentration ( $^{13}C$ ) car elle évite l'attente prohibitive entre 2 accumulations ( $5 \cdot T_{1z}$ ) (séquences IRFT, SRFT).

β) Temps de relaxation dans le référentiel tournant [ 9 ] :  $T_{1\rho}$

Dans ce cas on s'intéresse à la relaxation des niveaux d'énergie Zeeman, non plus dans le champ  $\vec{H}_0$  mais dans le champ tournant  $\vec{H}_{\text{eff}} \equiv \vec{H}_1$  (à la résonance). Une impulsion R.F.  $(\frac{\pi}{2}, 0)$  à  $\omega_0$ , amène l'aimantation sur  $Oy'$  : aussitôt le champ  $\vec{H}_1$  est déphasé de  $90^\circ$  et se retrouve donc aligné avec l'aimantation. Celle-ci ne subissant aucun couple reste donc suivant  $Oy'$  tant que  $\vec{H}_1$  est appliqué. On dit que les spins sont bloqués (spin lock) sur  $Oy'$  par le champ  $\vec{H}_1$  qui doit être supérieur au champ local  $H_\ell$  :

$$H_\ell^2 = \frac{M_2}{3} \ll H_1^2 \ll H_0^2 \quad (\text{III-B-31})$$

Le fait que les spins soient bloqués n'élimine pas la décroissance de l'aimantation sous l'effet des processus de relaxation. Dans ce cas, dans le référentiel tournant,  $\vec{H}_1$  joue le rôle de  $\vec{H}_0$  dans le référentiel du laboratoire lors des mesures de  $T_{1z}$ . C'est pourquoi cette relaxation est caractérisée par un temps  $T_{1\rho}$  appelé temps de relaxation dans le référentiel tournant. On ne peut détecter l'aimantation pendant que  $\vec{H}_1$  est appliqué. De ce fait,  $T_{1\rho}$  est déterminé en notant la valeur initiale du F.I.D. suivant l'arrêt à l'instant  $\tau$  du champ  $\vec{H}_1$ . En répétant le processus pour différentes valeurs de  $\tau$ , l'amplitude initiale du F.I.D. en fonction de  $\tau$  donne accès à  $T_{1\rho}$ .

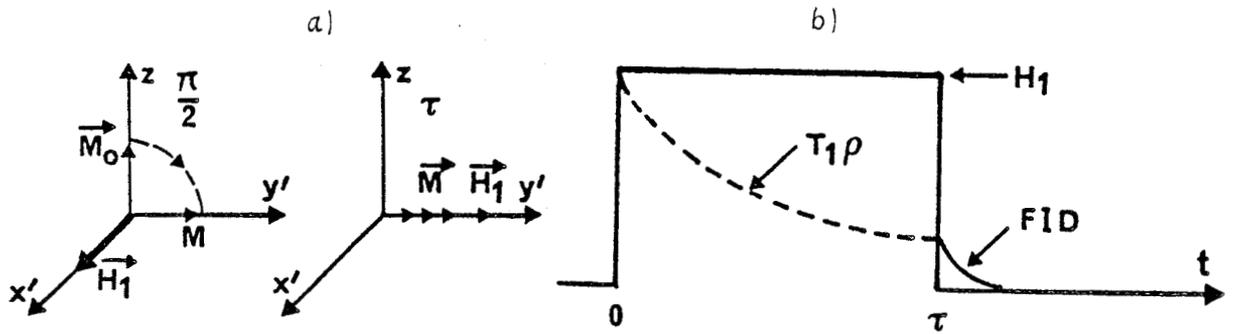


FIGURE III-10 : Relaxation de l'aimantation dans le référentiel tournant ( $T_{1\rho}$ ).  
 a) Basculement sur  $OY'$  de l'aimantation  
 b) Observation du FID.

γ) Temps de relaxation de l'énergie dipolaire [10] :  $T_{1D}$

L'énergie dipolaire très inférieure à celle Zeeman est difficilement observable : très faible contribution au FID. Pour mesurer  $T_{1D}$ , on transforme à l'aide de la séquence d'impulsions de Jeener, l'énergie Zeeman en énergie dipolaire. La détection à des temps  $\tau$  différents de l'aimantation longitudinale donne accès à la valeur de  $T_{1D}$

séquence de Jeener :  $\left[ \left( \frac{\pi}{2}, 0 \right), \Delta t, \left( \frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2} \right), \tau, \left( \frac{\pi}{2}, 0 \right) \right]$

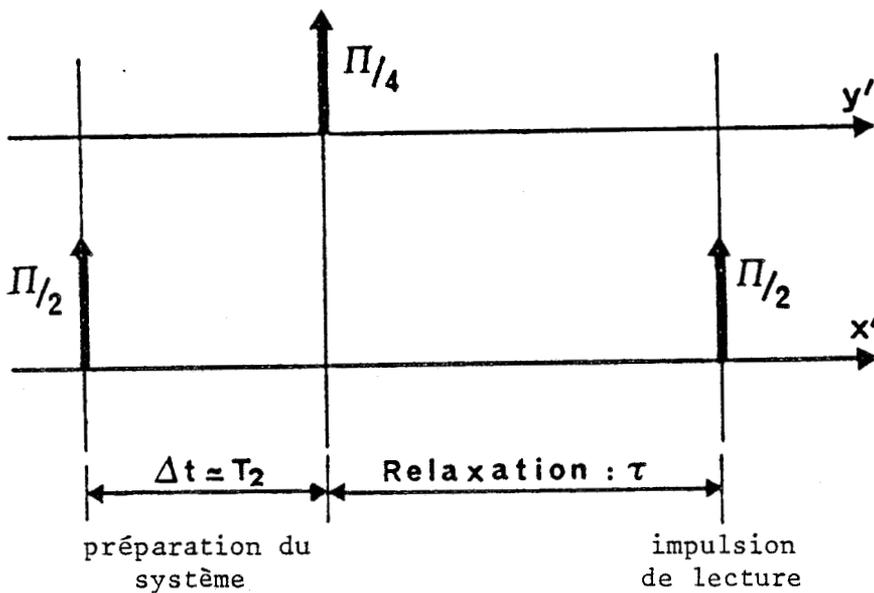


Figure III-11 : Déroulement de la séquence de Jeener.

#### 4. Expressions des temps de relaxation dans les solides

##### a. Introduction

Les principales théories de dynamique des spins nucléaires sont celles de :

- Bloembergen, Purcell, Pound (BPP) [ 11 ]
- Kubo - Tomita (KT) [ 12 ]
- Bloch - Wangness - Redfield (BWR) [ 13 ]

Ces théories permettent de comprendre les implications physiques des équations de Bloch et relient les temps de relaxation aux fluctuations moléculaires.

\* La théorie B.P.P. la plus ancienne, a été introduite dans l'étude du cas particulier de la molécule d'eau, système de deux spins  $1/2$ . Le système des spins est traité comme une évolution dans le temps des populations de spins dans les différents niveaux énergétiques. Cette théorie ne permet pas de traiter le temps de relaxation spin-spin.

\* La théorie K.T a été la première à présenter le phénomène de relaxation à partir d'une base théorique solide. Son but est de décrire les équations phénoménologiques de Bloch. K.T. proposent des expressions microscopiques pour  $T_1$  et  $T_2$ , leur formalisme permet aussi la détermination des formes de raie. Cette théorie a rencontré peu de succès probablement à cause de sa complexité mathématique et de sa limitation aux systèmes de spins dans les champs magnétiques forts.

\* La première utilisation de la matrice densité en RMN a été effectuée presque simultanément par Wangness et Bloch étendue par Redfield, puis reformulée par Hubbard et Abragam. L'équation du mouvement de l'opérateur densité du système spin-réseau, décrite dans l'espace de Von-Neuman-Liouville aboutit à une matrice de relaxation permettant de calculer  $T_1$  et  $T_2$ . Son approche, de même que celle K.T. est formulée entièrement dans le cadre de la mécanique quantique.

##### b. Expressions des $T_1$ homonucléaires, pour des interactions dipolaires

Il existe plusieurs mécanismes permettant la relaxation nucléaire. Ces mécanismes traduisent le fait que les noyaux ne sont pas isolés, mais

qu'ils interagissent entre eux et avec le reste du système. Dans les solides, le mécanisme d'interaction le plus efficace est très souvent celui causé par les fluctuations des couplages dipolaires. Ceci est particulièrement le cas pour le fluoroadamantane composé de protons, fluor et carbones, c'est-à-dire d'atomes sans moments quadripolaires. Nous allons donc ici analyser exclusivement l'effet de ces couplages dipolaires entre les atomes k et l ayant des spins identiques, sur les temps de relaxation longitudinaux  $T_1$ . L'hamiltonien qui caractérise cette interaction dipolaire peut se mettre sous la forme d'un produit de 2 opérateurs tensoriels, l'un fonction des variables de spin V, l'autre fonction des variables d'espace U(t) :

$$H_D(t) = \hbar \sum_{k \neq l} \sum_{m=-2}^2 U_{kl}^m(t) V_{kl}^m \quad (\text{III-B-32})$$

Avec :

$$U_{kl}^m(t) = (-1)^m \sqrt{\frac{3}{10}} \frac{\gamma^2}{r_{kl}^3} Y_2^{-m}(\vec{r}_{kl}) \quad (\text{III-B-33})$$

m	$V_{ij}^m$	$Y_2^{-m}(\vec{r})$
0	$(I_+^k I_-^l + I_-^k I_+^l - 4I_z^k I_z^l) / \sqrt{6}$	$\frac{\sqrt{5}}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
$\pm 1$	$I_z^k I_{\pm}^l + I_{\pm}^k I_z^l$	$\pm \sqrt{\frac{15}{2}} \sin \theta \cos \theta e^{\mp i \varphi}$
$\pm 2$	$I_{\pm}^k I_{\pm}^l$	$\sqrt{\frac{15}{8}} \sin^2 \theta e^{\mp 2i \varphi}$

Tableau III-3 :

\*  $\vec{r}(r, \theta, \varphi)$  est le vecteur internucléaire joignant les spins k et l.

\* Les  $Y_2^m(\theta, \varphi)$  sont les harmoniques sphériques d'ordre 2 normalisés :

$$\int Y_2^m(\Omega) Y_2^{m'}(\Omega) d\Omega = \delta_{mm'} \quad (\text{III-B-34})$$

La partie de  $H_D$  qui commute avec  $H_Z$  ( $[H_D', H_Z] = 0$ ) est appelée partie séculaire :  $H_D'(t) = H_D(t)$  (m=0) =  $\hbar \sum_{k \neq l} U_{kl}^0(t) V_{kl}^0$

$H_D'$  participe à la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie Zeeman, et donc aux largeurs des raies d'absorption.

La partie  $H_D^m(t)$  ( $m \neq 0$ ), non séculaire, peut induire des transitions entre ces différents niveaux et donc provoquer la relaxation de ces raies d'absorption. Les réorientations moléculaires modulent  $\vec{r}$  et l'opérateur  $U(t)$  est donc une fonction aléatoire du temps qui par sa fluctuation induit la relaxation des aimantations. Pour un système de spins identiques on obtient :

$$T_{1Z}^{-1} = \frac{2}{5} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{k \neq 1} [J_{k1}^1(\omega_I) + 4 J_{k1}^2(2\omega_I)] \quad (\text{III-B-35})$$

$$T_{1\rho}^{-1} = \frac{2}{5} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{k \neq 1} \left[ \frac{3}{2} J_{k1}^0(2\omega_I) + \frac{5}{2} J_{k1}^1(\omega_I) + J_{k1}^2(2\omega_I) \right] \quad (\text{III-B-36})$$

$$T_{1D}^{-1} = \frac{2}{5} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{k \neq 1} \left[ \frac{J_{k1}^0(0)}{1 + \frac{2}{3} M_2 \tau^2} + \frac{8}{3} J_{k1}^1(\omega_I) + \frac{16}{3} J_{k1}^2(2\omega_I) \right] \quad (\text{III-B-37})$$

Avec  $\omega_I = \gamma_I H_0$ ,  $\omega_1 = \gamma_I H_1$ ,  $M_2 =$  second moment de la raie d'absorption. Les  $J_{k1}^m$  sont les densités spectrales de la fonction d'auto corrélation  $G_{k1}^m$  de la fonction aléatoire  $f_{k1}^m$  :

$$f_{k1}^m(\vec{r}) = \gamma_2^m (\vec{r}_{k1}) / r_{k1}^3 \quad (\text{III-B-38})$$

$$G_{k1}^m(t) = \langle f_{k1}^{m*}(0) f_{k1}^m(t) \rangle \quad (\text{III-B-39})$$

$$J_{k1}^m(\omega) = \int_0^\infty G_{k1}^m(t) \cos(\omega t) dt \quad (\text{III-B-40})$$

En RMN comme dans beaucoup d'autres techniques, la dynamique moléculaire est toute entière contenue dans les fonctions d'auto corrélation  $G$ . En effet la mesure des temps de relaxation permet par l'intermédiaire des densités spectrales  $J$  d'accéder aux temps de résidence microscopiques. Une étude détaillée de ces fonctions  $G$  sera effectuée au chapitre (III-D).

### c. Modèle de diffusion rotationnelle [ 11 ]

#### a) Définition

Ce modèle proposé dès 1948 par Blombergen, Purcell et Pound (B.P.P) est historiquement le plus ancien à avoir été utilisé pour l'interprétation des courbes de relaxation. Il suppose que la molécule effectue des rotations

isotropes (ou uniaxiales) d'amplitude aléatoire. Ces réorientations sont caractérisées par un temps de résidence  $\tau_i$  (ou  $\tau_u$ ). Les fonctions d'auto-corrélation des  $Y_2^m$  sont alors mono-exponentielles et les densités spectrales s'écrivent :

$$J_{K1}^m(\omega) = \frac{L(\omega, \tau)}{r_{K1}^6} = \frac{1}{r_{K1}^6} \cdot \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{III-B-41})$$

Dans les solides, ce modèle décrit mal les mouvements moléculaires, mais il est (du fait de sa simplicité) celui que l'on rencontre le plus dans la bibliographie. En général, on admet de plus que, dans une même phase, le temps de résidence varie en fonction de la température  $\Theta$  suivant une loi d'Arrhénus :

$$\tau_i = \tau_i^0 \exp\left(\frac{\Delta H}{k\Theta}\right) \quad (\text{III-B-42})$$

L'énergie d'activation  $\Delta H$  correspond à la barrière de potentiel que la molécule doit franchir pour effectuer ce mouvement. Le facteur préexponentiel  $\tau_i^0$  n'a pas de signification physique précise.

### B) Application aux temps de relaxation

On appelle  $\Delta M_2 = M_2$  (fixe) -  $M_2$  (rotation), la variation de l'interaction dipolaire consécutive au déblocage du mouvement. Dans le cas d'une molécule composée de spins identiques, effectuant une diffusion rotationnelle, on obtient :

$$T_{12}^{-1} = \frac{2}{3} \Delta M_2 [L(\omega_I, \tau) + 4L(2\omega_I, \tau)] \quad (\text{III-B-43})$$

$$T_{1\rho}^{-1} = \frac{2}{3} \Delta M_2 \left[ \frac{3}{2} L(2\omega_I, \tau) + \frac{5}{2} L(\omega_I, \tau) + L(2\omega_I, \tau) \right] \quad (\text{III-B-44})$$

$$T_{1D}^{-1} = \frac{2}{3} \Delta M_2 \left[ \frac{L(0, \tau)}{1 + \frac{2}{3} M_2 \tau^2} + \frac{8}{3} L(\omega_I, \tau) + \frac{16}{3} L(2\omega_I, \tau) \right] \quad (\text{III-B-45})$$

Dans le cas du rétrécissement extrême ( $\omega_I \tau \ll 1$ ), les temps de relaxation sont inversement proportionnels à  $\tau$  et indépendants de  $\omega_I$ , donc de  $\vec{H}_0$  :

$$T_{12}^{-1} \# T_{1\rho}^{-1} \# \frac{10}{3} \Delta M_2 \tau, \quad T_{1D}^{-1} \# 6 \Delta M_2 \tau \quad (\text{III-B-46})$$

Dans le cas des longues corrélations ( $\omega_1 \tau \gg 1$ ), les temps de relaxation sont proportionnels à  $\tau$  :

$$T_{1z}^{-1} \# \frac{4}{3} \frac{\Delta M_2}{\omega_I^2 \tau}, \quad T_{1\rho}^{-1} \# \frac{\Delta M_2}{4 \omega_1^2 \tau}, \quad T_{1D}^{-1} \# \frac{\Delta M_2}{M_2 \tau} \quad (\text{III-B-47})$$

Et l'on a :

$$T_{1z}/T_{1\rho} = \frac{3}{16} \frac{\omega_I^2}{\omega_1^2} = \frac{3}{16} \left( \frac{H_0}{H_1} \right)^2 \quad (\text{III-B-48})$$

Entre ces deux extrêmes, les temps de relaxation présentent un minimum :

$$T_{1z}^{\min} \approx \frac{\omega_I}{\Delta M_2} \quad \text{pour } \tau \approx 0.6/\omega_I \quad (\text{III-B-49})$$

$$T_{1\rho}^{\min} \approx \frac{4\omega_1}{\Delta M_2} \quad \text{pour } \tau \approx 0.5/\omega_1 \quad (\text{III-B-50})$$

$$T_{1D}^{\min} \approx \frac{\sqrt{6} M_2}{\Delta M_2} \quad \text{pour } \tau \approx \sqrt{\frac{3}{2 M_2}} \quad (\text{III-B-51})$$

Pour un même spectromètre, on constate que les minima des différents temps de relaxation correspondent à des températures et à des temps de résidence  $\tau$  très différents. Sachant que l'amplitude de ce minimum permet de déduire facilement des informations sur la nature du mouvement considéré, on a intérêt à analyser le temps de relaxation longitudinal qui présente un minimum dans la zone de température accessible expérimentalement.

De plus, de façon plus générale, on cherche à étudier le temps de relaxation le plus court possible afin de pouvoir négliger l'effet des autres couplages ou des erreurs expérimentales.

C'est ainsi que dans les adamantanes substitués, les réorientations sont très rapides, ce qui impose souvent l'étude du  $T_{1z}$  si l'on veut observer un minimum. En très basse température, lorsque les mouvements deviennent lents on analyse le  $T_{1\rho}$  ou le  $T_{1D}$ . L'avantage du  $T_{1D}$  sur le  $T_{1\rho}$  est que sa mesure ne nécessite pas le blocage des spins (paragraphes III-B-3-c- $\beta$ ) qui peut dans certains cas échauffer l'échantillon et qui fatigue l'émetteur R.F. De plus, le  $T_{1D}$  permet d'étudier des mouvements extrêmement lents, car son minimum (III-B-51) ne dépend d'aucune fréquence. L'inconvénient majeur, qui fait que l'on rencontre peu de mesures de  $T_{1D}$  dans la littérature, est la complexité du calcul de sa valeur théorique.

Dans la zone des mouvements de fréquence moyenne, on peut utiliser les 3 types de  $T_1$ , tout en sachant bien que  $T_{1z}$  est le plus facile à mesurer et à interpréter.

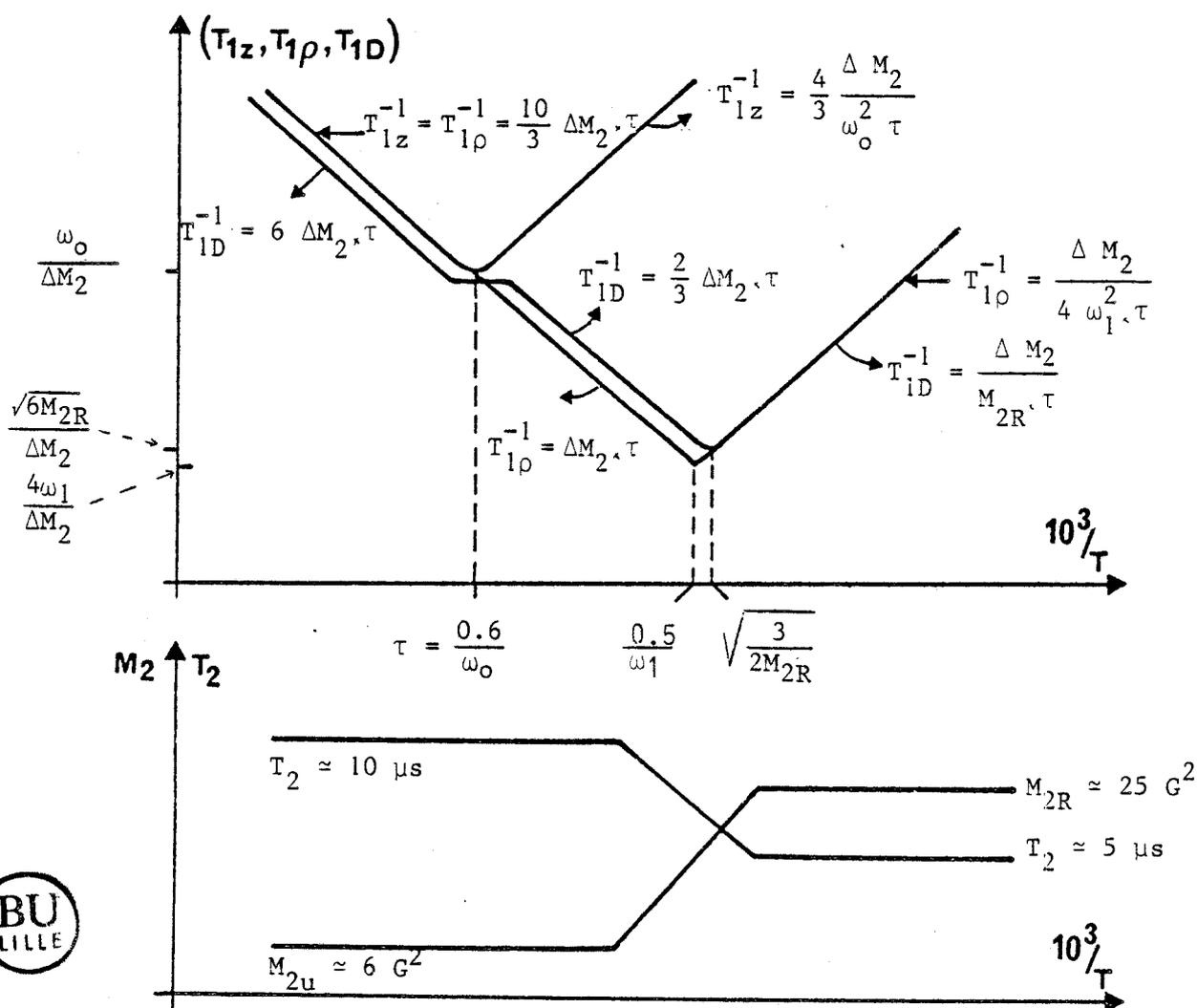


FIGURE III-12 : Description de l'évolution en température des temps de relaxation  $T_2$ ,  $T_{1z}$ ,  $T_{1\rho}$ ,  $T_{1D}$  et du second moment  $M_2$  de la raie d'absorption. Pour réaliser cette figure nous avons utilisé un modèle BPP, avec une valeur du second moment pour une molécule fixe  $M_{2R} = 4 \omega_1^2$ .

1. Introduction
2. Système de 2 spins : I-S
  - a. Termes de relaxation croisée : définition
  - b. Interaction dipolaire
3. Expérience réalisée sans découplage sur une molécule Ini Sns dans laquelle n'existent que des interactions dipolaires
  - a. Nombre d'interactions croisées
  - b. Passage relaxation croisée - relaxation classique
  - c. Evolution temporelle des aimantations
  - d. Modèle de diffusion rotationnelle isotrope
    - α) expression des termes d'interaction
    - β) cas des courtes corrélations ( $\omega\tau \ll 1$ )
  - e. Définition du  $T_{1z}$  en présence d'interactions croisées
  - f. Application aux interactions proton-fluor dans  $C_{10}H_{15}F$ 
    - α) courtes corrélations ( $\omega\tau \ll 1$ )
    - β) longues corrélations ( $\Delta\omega.\tau \gg 1$ )
    - γ) relaxation vraiment bi-exponentielle
  - g. Application aux interactions proton-fluor dans le cas général
4. Expérience réalisée avec découplage : effet NOE
  - a. Origine et définition
  - b. Facteur Overhauser d'une molécule Ini Sns
  - c. Interactions dipolaires et scalaires en haute température
  - d. Effet NOE maximum
5. Un exemple d'étude : Ammonium fluoroberyllate :  $(NH_4)_2 BeF_4$
6. Interactions dipolaires croisées et relaxation transversale dans les liquides et gaz
  - a. Système d'équations différentielles
  - b. Résolution du système d'équations différentielles
    - α)  $\omega_I - \omega_S \gg 1/T_2$  et  $1/T_2^*$
    - β)  $0 < \omega_I - \omega_S \leq 1/T_2$  et  $1/T_2^*$
    - γ)  $\omega_I = \omega_S$
  - c. Comparaison avec les équations d'Abraham
7. Interactions dipolaires croisées et  $T_{1\rho}$ 
  - a. Systèmes d'équations différentielles
    - α)  $\omega_i - \omega_S \leq$  largeurs de raies intrinsèques
    - β)  $\omega_i - \omega_S \gg$  largeurs de raie
  - b. Application aux interactions proton-fluor dans  $C_{10}H_{15}F$
8. Unité utilisée en RMN pour exprimer  $M_2$  et  $T_1$



## 1. Introduction

L'étude en RMN d'échantillons composés de plusieurs types d'atomes différents fait intervenir des termes de relaxation croisée entre spins différents. La définition précédente (III-B-35) du  $T_{1z}$ , ne faisant intervenir que des interactions entre spins identiques, ne suffit plus et il est nécessaire de modifier les équations de Bloch (chap. III-B-2) pour rendre compte de ces nouvelles interactions.

Dans ce qui précède nous avons vu que l'application d'un champ magnétique continu  $\vec{H}_0$  suffisamment intense lève la dégénérescence des niveaux Zeeman et crée des réservoirs d'énergie auxquels on associe une température de spin  $\theta$ . Il y a autant de réservoirs Zeeman que de types de spin différents dans la molécule et ces réservoirs peuvent interagir thermiquement entre eux. ex : cas de deux ensembles de spins I et S.

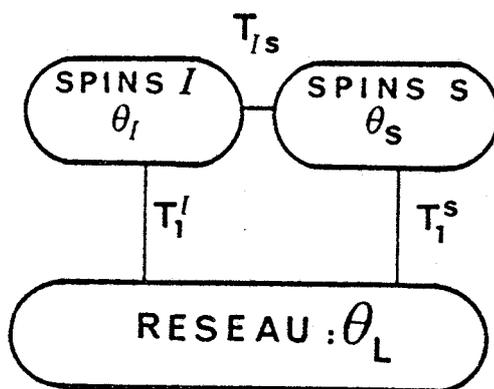


FIGURE III-13 : Réservoirs d'énergie Zeeman, de deux ensembles de spins I et S en interaction.

L'étude de la relaxation des atomes I doit donc éventuellement tenir compte, en plus des termes d'interactions classiques entre spins identiques (I-I), des termes de couplages dits croisés entre spins différents (I-S).

On montre [8] que (sauf cas très particulier) en RMN de l'état solide les fonctions d'inter-correlations faisant intervenir plus de deux spins ont une influence négligeable dans la relaxation. On ne prendra donc pas en compte les termes du type S-I-S' ou I-S-I' et on ne considèrera que les

couplages entre spins identiques ou différents pris deux à deux. Ces termes d'interactions croisées deviennent très importants lorsque la molécule est composée de fluors et d'hydrogènes, car les fréquences de Larmor de ces noyaux ne diffèrent que de 6 %.

L'intérêt de la compréhension du mécanisme des relaxations croisées est donc évident si on veut étudier par RMN la molécule de fluoradamantane ( $C_{10}H_{15}F$ ). De plus comme ce composé ne contient qu'un seul atome de fluor, la relaxation intra-moléculaire du fluor ne peut se faire que par interaction croisée avec les hydrogènes. Il sera donc très intéressant d'effectuer conjointement une étude en RMN du proton et du fluor.

Le prolongement naturel de ces travaux sera d'étudier la relaxation des différents carbones de la molécule. Le spin du carbone 12 étant nul, en RMN seul le carbone 13 est détecté. La très faible abondance naturelle des atomes de  $^{13}C$  (1%) entraîne que le terme d'interaction directe  $^{13}C-^{13}C$  est négligeable devant les termes d'interaction croisés  $^{13}C-H$  et  $^{13}C-^{19}F$ . Cette étude en  $^{13}C$  permettrait d'obtenir à chaque température de nombreux paramètres expérimentaux. C'est ainsi que dans le cas de  $C_{10}H_{15}F$  il existe 4 carbones différents et donc 4 temps de relaxation Zeeman différents (chap.V).

2. Système de deux spins : I-S

a. Termes de relaxation croisée : définition

Examinons un système composé de deux spins I et S différents placés dans un champ magnétique  $\vec{H}_0$ .

L'énergie Zeeman de ce système est :

$$E_Z = -[\gamma_I m_Z^I + \gamma_S m_Z^S] \hbar H_0 \quad (\text{III-C-1})$$

$m_Z^I$  et  $m_Z^S$  représentent les projections sur l'axe oz des moments cinétiques de spin. Par la suite dans un souci de simplification, nous supposerons temporairement une valeur identique pour les deux moments cinétiques :

$$I = S = 1/2 \quad (m_Z = \pm \frac{1}{2}).$$

Ce système de deux spins 1/2 est donc caractérisé par 4 états et par 4 populations  $N_i$ . Nous noterons  $|+ - \rangle$  un état pour lequel  $m_Z^I = + 1/2$  et  $m_Z^S = - 1/2$ .

état	N	$2E_Z/\hbar$	$E_{\text{totale}}$
1 = $ + + \rangle$	$N_1$	$-\omega_I - \omega_S$	$E_Z^1 - \hbar J/4$
2 = $ + - \rangle$	$N_2$	$-\omega_I + \omega_S$	$E_Z^2 + \hbar J/4$
3 = $ - + \rangle$	$N_3$	$\omega_I - \omega_S$	$E_Z^3 + \hbar J/4$
4 = $ - - \rangle$	$N_4$	$\omega_I + \omega_S$	$E_Z^4 - \hbar J/4$

Tableau III-4

L'énergie totale ( $E_{\text{tot}} = E_Z - \hbar J \vec{I} \vec{S}$ ) tient compte de la constante de couplage J entre les spins I et S (interaction scalaire faible du premier ordre).

Le spectre d'absorption RMN ainsi que le diagramme d'énergie de ce système (appelé AX) représentés fig. III-14 se rencontrent couramment dans les liquides

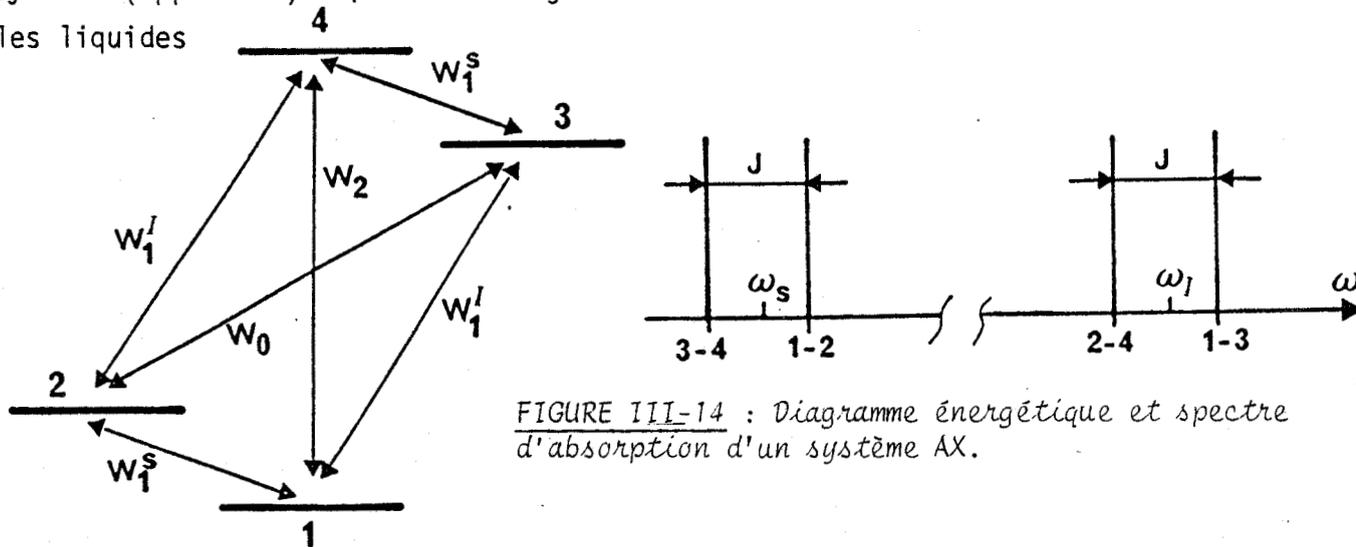


FIGURE III-14 : Diagramme énergétique et spectre d'absorption d'un système AX.

Sur la figure (III-14) les probabilités par unité de temps pour qu'une transition ait lieu entre deux états sont notées:

-  $W_1^I$  ( $W_1^S$ ) est la probabilité par unité de temps pour que le spin I(S) change d'état d'énergie, l'état de l'autre spin ne variant pas ;

-  $W_0$  et  $W_2$  sont les probabilités par unité de temps pour que l'on ait respectivement  $|+ - \rangle \leftrightarrow |- + \rangle$  ou  $|+ + \rangle \leftrightarrow |- - \rangle$  ;

- Solomon a montré [14] que l'équation d'évolution des populations  $N^\alpha$  vers leur état d'équilibre  $N_\alpha^0$  peut se mettre sous forme matricielle :

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} N_1 \\ N_2 \\ N_3 \\ N_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -W_1^I - W_1^S - W_2 & W_1^S & W_1^I & W_2 \\ W_1^S & -W_1^I - W_1^S - W_0 & W_0 & W_1^I \\ W_1^I & W_0 & -W_1^I - W_1^S - W_0 & W_1^S \\ W_2 & W_1^I & W_1^S & -W_1^I - W_1^S - W_2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} N_1 - N_1^0 \\ N_2 - N_2^0 \\ N_3 - N_3^0 \\ N_4 - N_4^0 \end{bmatrix}$$

Tableau III-5

On effectue un changement de variable faisant apparaître les variables expérimentalement observables :

\* les aimantations macroscopiques  $M_Z^I$  et  $M_Z^S$  :

$$N_I = (N_1 + N_2) - (N_3 + N_4) \propto M_Z^I \quad (\text{III-C-2a})$$

$$N_S = (N_1 + N_3) - (N_2 + N_4) \propto M_Z^S \quad (\text{III-C-2b})$$

\* le nombre total de spins du système :

$$N_t = N_1 + N_2 + N_3 + N_4 \quad (\text{III-C-2c})$$

\* la différence d'aimantations entre les 2 raies de chacun des doublets (assymétrie) :

$$N_{\text{assym}} = (N_1 - N_2) - (N_3 - N_4) = (N_4 - N_2) - (N_3 - N_1) \quad (\text{III-C-2d})$$

On obtient :

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} N_t \\ N_I \\ N_S \\ N_{\text{assym}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -(2W_1^I + W_2 + W_0) & W_0 - W_2 & 0 \\ 0 & W_0 - W_2 & -(2W_1^S + W_2 + W_0) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2(W_1^I + W_1^S) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} N_t \\ N_I - N_I^0 \\ N_S - N_S^0 \\ N_{\text{assym}} \end{bmatrix}$$

Tableau III-6

On vérifie que le nombre total de spins  $N_t$  est constant. La matrice des paramètres de relaxation est partiellement diagonalisée. On est passé d'un système de 4 équations différentielles couplées à un système de trois équations différentielles partiellement découplées, qui s'écrivent sous la forme bien connue [15] :

$$\frac{\partial M_Z^I(t)}{\partial t} = -\frac{\Delta M_Z^I}{T_{II}} - \frac{\Delta M_Z^S}{T_{IS}} \quad (\text{III-C-3})$$

$$\frac{\partial M_Z^S(t)}{\partial t} = -\frac{\Delta M_Z^I}{T_{SI}} - \frac{\Delta M_Z^S}{T_{SS}}$$

Avec :

$$\Delta M_Z^\alpha = M_Z^\alpha(t) - M_Z^\alpha(\infty) \quad (\text{III-C-4})$$

$$\frac{1}{T_{\alpha\alpha}} = 2W_1^\alpha + W_2 + W_0 \quad (\text{III-C-5})$$

$$\frac{1}{T_{\alpha\beta}} = \frac{1}{T_{\beta\alpha}} = W_2 - W_0 \quad (\alpha \neq \beta \in I, S)$$

Abraham a démontré que les équations (III-C-3) étaient tout à fait générales et qu'elles restaient valables quels que soient les spins considérés, égaux ou non.

Il apparaît donc, sauf cas très particulier ( $W_0 = W_2$ ), que les aimantations macroscopiques auront une décroissance bi-exponentielle. Par contre l'assymétrie de chacune des aimantations va décroître de manière mono-exponentielle, avec la constante de temps :

$$T_{\text{assym}} = \frac{1}{2(W_1^I + W_1^S)} \quad (\text{III-C-6})$$

Un système de deux spins est donc a priori caractérisé par quatre probabilités de transition ( $W_1^I, W_1^S, W_0, W_2$ ) ou ce qui revient au même par quatre temps de relaxation ( $T_{II}, T_{SS}, T_{IS}, T_{assym}$ ). Cependant le paramètre d'assymétrie  $T_{assym}$  est très difficilement accessible dans les solides car les raies observées sont alors très larges et ne permettent pas de différencier deux doublets particuliers.

Remarques :

\* Une propriété remarquable apparait sur les équations (III-C-3). Les aimantations des spins I et S sont couplées de telle sorte qu'un champ RF à la fréquence  $\nu_I$  agit sur  $M_Z^I$  et  $M_Z^S$ .

\* Si les spins sont tout à fait identiques ( $I \equiv S, W_1^I \equiv W_1^S \equiv W_1$ ) une seule aimantation est alors observable :

$$M_Z^I + M_Z^S \propto (N_I + N_S) = 2(N_1 - N_4) \quad (III-C-7)$$

son évolution est alors donnée par :

$$\frac{\partial}{\partial t} (M_Z^I + M_Z^S) = -2(W_1 + W_2) \Delta(M_Z^I + M_Z^S) \quad (III-C-8)$$

La relaxation de l'aimantation totale est donc dans ce cas mono-exponentielle et la vitesse de relaxation est bien évidemment égale à sa valeur classique définie (III-B-35) en négligeant les termes de relaxation croisée :

$$\frac{1}{T_{1z}} = 2(W_1 + W_2) \quad (III-C-9)$$

\* On réserve quelquefois dans la littérature la dénomination "temps de relaxation croisée" aux seuls termes  $T_{IS}$  et  $T_{SI}$ . Cependant par la suite, par souci de clarté, nous avons choisi d'appeler "termes croisés" tous ceux faisant intervenir uniquement des interactions entre spins différents I et S et dans ce cas nous mettrons un astérisque pour bien les remarquer :  $T_{II}^*, T_{IS}^*, T_{SI}^*$  et  $T_{SS}^*$ . Les termes classiques d'interaction entre spins identiques seront notés sans astérisque :  $T_{II}$  et  $T_{SS}$ .

b. Interaction dipolaire

Si l'interaction est purement dipolaire, on montre [15] que les probabilités par unité de temps ( $W_m$ ) sont proportionnelles aux densités spectrales du même ordre :  $W_m \propto J^m$ .

En utilisant des densités spectrales normalisées (III-B-34) on obtient alors :

$$\frac{1}{T_{II}^*} = \frac{2}{5} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \left\{ \frac{1}{3} J_{kp}^0(\omega_I - \omega_S) + J_{kp}^1(\omega_I) + 2J_{kp}^2(\omega_I + \omega_S) \right\} \quad (\text{III-C-10})$$

$$\frac{1}{T_{IS}^*} = \frac{2}{5} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 I(I+1) \left\{ 2 J_{kp}^2(\omega_I + \omega_S) - \frac{1}{3} J_{kp}^0(\omega_I - \omega_S) \right\} \quad (\text{III-C-11})$$

Les termes  $T_{SS}^*$  et  $T_{SI}^*$  s'obtiennent par permutation sur les différents indices.

Remarques :

\* De manière générale, dans les expressions des temps de relaxation, on utilisera toujours par la suite les indices k,l et p,q respectivement pour les atomes I et S.

\* Les temps de relaxation croisés, que nous venons de définir sont identiques à ceux énoncés par ABRAGAM [15], en tenant compte des conditions de normalisations des densités spectrales :

$$\begin{aligned} J^0(\text{ABR}) &= \frac{24}{15} J^0 \text{ (ici)} \\ J^1(\text{ABR}) &= \frac{4}{15} J^1 \text{ (ici)} \\ J^2(\text{ABR}) &= \frac{16}{15} J^2 \text{ (ici)} \end{aligned} \quad (\text{III-C-12})$$

3. Expérience réalisée sans découplage sur une molécule  $I_{n_I} S_{n_S}$  dans laquelle n'existent que des interactions dipolaires

a. Nombre d'interactions croisées

L'étude de la relaxation d'une molécule de formule  $I_{n_I} S_{n_S}$ , nous amène à considérer 2 catégories de temps de relaxation: classiques ( $T_{II}$  et  $T_{SS}$ ) ou croisés ( $T_{II}^*$ ,  $T_{SS}^*$ ,  $T_{IS}^*$ ,  $T_{SI}^*$ ).

Dans le cas d'un système de spins identiques les expressions des temps de relaxations s'expriment en fonction de la somme des interactions agissant sur un noyau moyen. C'est ainsi que dans le cas d'interaction purement dipolaire on obtient :

$$\frac{1}{T_{1(II)}} = \frac{2}{5n_i} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{k \neq 1,1}^{n_i} [J_{k1}^1(\omega_I) + 4 J_{k1}^2(2\omega_I)] \quad (\text{III-C-13})$$

Dans le cas d'un système de spins différents, procéder de façon équivalente pour les temps de relaxations croisées en tenant compte à la fois de  $n_i$  et de  $n_s$ , n'est pas a priori, un problème simple. Nous allons, pour résoudre cette difficulté, prendre comme exemple une molécule utopique :  $I_2 S_6$ .

Par souci de simplification, nous allons supposer que les six atomes S sont fixés aux sommets d'un hexagone plan, les deux atomes I étant situés sur l'axe de l'hexagone symétriquement par rapport à celui-ci (fig. III-15).

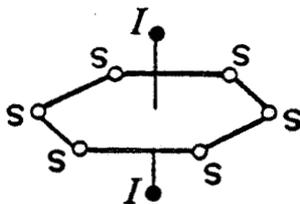


FIGURE III-15 : Molécule de formule  $I_2 S_6$

Les aimantations macroscopiques longitudinales vérifient les équations (III-C-3) :

$$\frac{\partial M_Z^I}{\partial t} = -\Delta M_Z^I \left( \frac{1}{T_{II}} + \frac{1}{T_{II}^*} \right) - \frac{\Delta M_Z^S}{T_{IS}^*} \quad (\text{III-C-14})$$

$$\frac{\partial M_Z^S}{\partial t} = -\frac{\Delta M_Z^I}{T_{SI}^*} - \Delta M_Z^S \left( \frac{1}{T_{SS}} + \frac{1}{T_{SS}^*} \right) \quad (\text{III-C-15})$$

avec :  $M_Z^I = M_Z^{I1} + M_Z^{I2}$  ,  $M_Z^S = \sum_{m=1}^6 M_Z^{Sm}$  (III-C-16)

$M_Z^{Sm}$  représente la contribution de l'atome S numéro m à l'aimantation macroscopique  $M_Z^S$  de l'ensemble des noyaux S.  $\Delta M_Z^S = M_Z^S(t) - M_Z^S(\infty)$  est la variation de l'aimantation des atomes S, par rapport à sa valeur d'équilibre thermique dans le champ  $\vec{H}_0$ . Nous allons essayer de relier la somme des interactions croisées qui s'exercent en moyenne sur un spin aux interactions unitaires ( $T^{*u}$ ) s'exerçant entre deux spins individuels. Pour cela nous allons considérer un atome S particulier, par exemple  $S_1$ . La variation de l'aimantation de l'atome  $S_1$  liée à la présence de l'atome  $I_1$  est donnée par :

$$\frac{\partial M_Z^{S_1}(I_1)}{\partial t} = - \frac{\Delta M_Z^{S_1}}{T_{SS}^{*u}} - \frac{\Delta M_Z^{I_1}}{T_{SI}^{*u}} \quad (\text{III-C-17})$$

De même celle liée à la présence de l'atome  $I_2$  s'écrit :

$$\frac{\partial M_Z^{S_1}(I_2)}{\partial t} = - \frac{\Delta M_Z^{S_1}}{T_{SS}^{*u}} - \frac{\Delta M_Z^{I_2}}{T_{SI}^{*u}} \quad (\text{III-C-18})$$

la contribution à la relaxation de l'atome  $S_1$  provenant des atomes  $I_1$  et  $I_2$  est donc donnée par (III-C-17 plus 18) :

$$\frac{\partial M_Z^{S_1}}{\partial t} = - \frac{2\Delta M_Z^{S_1}}{T_{SS}^{*u}} - \frac{\Delta(M_Z^{I_1} + M_Z^{I_2})}{T_{SI}^{*u}} = - \frac{2\Delta M_Z^{S_1}}{T_{SS}^{*u}} - \frac{\Delta M_Z^I}{T_{SI}^{*u}} \quad (\text{III-C-19})$$

Il est facile de vérifier que l'on obtient des équations analogues pour les cinq autres atomes  $S_m$ . En sommant les six équations ainsi obtenues on obtient :

$$\frac{\partial M_Z^S}{\partial t} = - \frac{2\Delta M_Z^S}{T_{SS}^{*u}} - \frac{6\Delta M_Z^I}{T_{SI}^{*u}} \quad (\text{III-C-20})$$

ceci montre que :  $T_{SS}^{*u} = \frac{T_{SS}^{*u}}{n_i}$  ,  $T_{SI}^{*u} = \frac{T_{SI}^{*u}}{n_s}$  (III-C-21)

Par un raisonnement identique sur les atomes I, on montre que :

$$\frac{\partial M_Z^I}{\partial t} = - \frac{6\Delta M_Z^I}{T_{II}^{*u}} - \frac{2\Delta M_Z^S}{T_{IS}^{*u}} \quad (\text{III-C-22})$$

et donc :

$$T_{II}^* = \frac{T_{II}^{*U}}{n_S} , \quad T_{IS}^* = \frac{T_{IS}^{*U}}{n_i} \quad (\text{III-C-23})$$

De manière plus générale, si on appelle  $C_\alpha$  la concentration pour l'atome  $\alpha$  en "bons" isotopes (ex pour le carbone :  $C(^{13}C) = 1\%$ ) pour une molécule de formule  $I_{n_i} S_{n_S}$  on aura ( $\beta \neq \alpha \in I, S$ ) :

$T_{\alpha\alpha}^* = \frac{T_{\alpha\alpha}^{*U}}{n_\beta C_\beta}$	$T_{\alpha\beta}^* = \frac{T_{\alpha\beta}^{*U}}{n_\alpha C_\alpha}$
--	--

(III-C-24)

Les temps de relaxations intra moléculaires correspondant à la molécule  $I_{n_i} S_{n_S}$  s'écrivent donc :

$$\frac{1}{T_{II}^*} = \frac{2}{5} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \frac{C_S n_S}{n_S n_I} \sum_{k=1}^{n_I} \sum_{p=1}^{n_S} \left[ \frac{1}{3} J_{kp}^0(\omega_I - \omega_S) + J_{kp}^1(\omega_I) + 2J_{kp}^2(\omega_I + \omega_S) \right] \quad (\text{III-C-25})$$

$$\frac{1}{T_{IS}^*} = \frac{2}{5} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 I(I+1) \frac{C_I n_I}{n_S n_I} \sum_{k=1}^{n_I} \sum_{p=1}^{n_S} \left[ 2J_{kp}^2(\omega_I + \omega_S) - \frac{1}{3} J_{kp}^0(\omega_I - \omega_S) \right] \quad (\text{III-C-26})$$

$$\frac{1}{T_{II}} = \frac{2}{5} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \frac{C_I}{n_I} \sum_{\substack{k=1 \\ l \neq k}}^{n_I} \left[ J_{kl}^1(\omega_I) + 4J_{kl}^2(2\omega_I) \right] \quad (\text{III-C-27})$$

On vérifie que :

$$C_I n_I I(I+1) T_{IS}^* = C_S n_S S(S+1) T_{SI}^* \quad (\text{III-C-28})$$

par la suite on posera :

$$\frac{1}{T_{\alpha\alpha}^t} = \frac{1}{T_{\alpha\alpha}} + \frac{1}{T_{\alpha\alpha}^*} \quad (\text{III-C-29})$$

b. Passage : relaxation croisée - relaxation classique

Prenons l'exemple de la molécule d'hexafluorure d'uranium ( $UF_6$ ) analysée en détail par Virlet [ 5 ]. Dans la phase solide il existe deux types de fluor (4 équatoriaux et 2 axiaux) ayant des fréquences de Larmor légèrement différentes (déplacements chimiques). Nous les noterons  $I(\gamma, C, n_i, \omega_i)$  et  $S(\gamma, C, n_S, \omega_S)$ . On observe alors deux raies distinctes (fig. III-16).

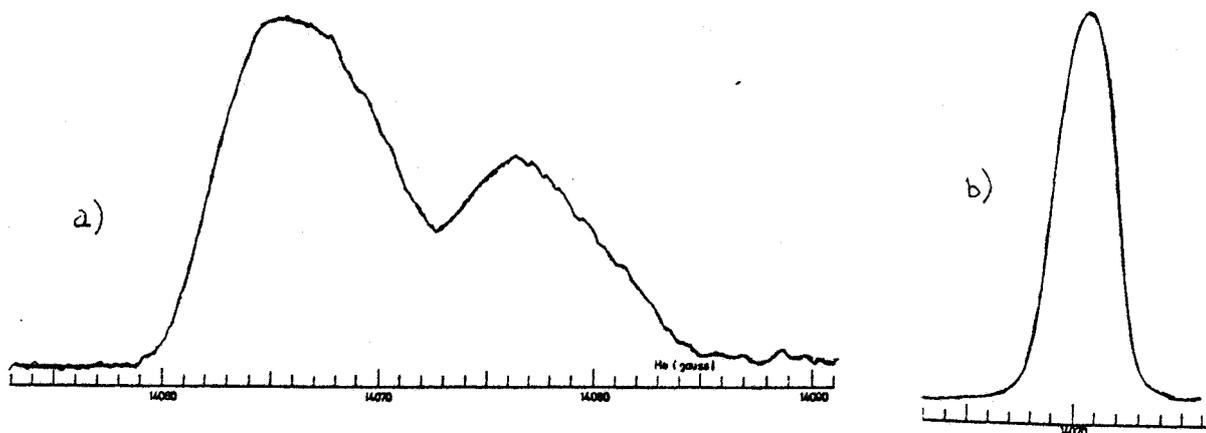


FIGURE III-16 : Spectres d'absorption de  $UF_6$  : a)  $T = -30^\circ C$ , b)  $T = 49^\circ C$

Quand la température s'élève, le spectre se simplifie (fig. III-16) et l'on n'observe plus qu'une seule raie (d'intensité  $M_Z^{I+S} = M_Z^I + M_Z^S$ ) au centre de gravité des 2 raies observées en basse température. Ceci est lié au passage rapide des fluors entre les sites axiaux et équatoriaux. Dans ce cas nous noterons les fluors  $T(\gamma, C, n = n_i + n_s, \omega)$ .

Nous allons montrer que les équations (III-C-14 et 15) écrites en basse température restent valables à plus haute température. Pour cela considérons la somme des équations (III-C-14 + 15) :

$$\frac{\partial M_Z^{I+S}}{\partial t} = - \Delta M_Z^I \left( \frac{1}{T_{II}^t} + \frac{1}{T_{SI}^*} \right) - \Delta M_Z^S \left( \frac{1}{T_{SS}^t} + \frac{1}{T_{IS}^*} \right) \quad (III-C-30)$$

A l'aide des expressions (III-C-25 à 27) on obtient :

$$\frac{1}{T_{II}^t} + \frac{1}{T_{SI}^*} = \frac{2}{5} \gamma^4 \hbar^2 T(T+1) \frac{C}{n_i} \sum_{k=1}^{n_i} \sum_{\substack{p=1 \\ \neq k}}^{n_i+n_s} (J_{kp}^1(\omega) + 4J_{kp}^2(2\omega)) \quad (III-C-31)$$

$$\frac{1}{T_{SS}^t} + \frac{1}{T_{IS}^*} = \frac{2}{5} \gamma^4 \hbar^2 T(T+1) \frac{C}{n_s} \sum_{q=1}^{n_s} \sum_{\substack{p=1 \\ \neq q}}^{n_i+n_s} (J_{qp}^1(\omega) + 4J_{qp}^2(2\omega)) \quad (III-C-32)$$

Si on appelle  $\Delta\mu_z$  l'écart par rapport à l'équilibre thermique de l'aimantation de chacun des atomes I et S :

$$\Delta M_Z^I = n_i \cdot \Delta\mu_z, \quad \Delta M_Z^S = n_s \cdot \Delta\mu_z \quad (III-C-33)$$

L'équation (III-C-30) se réécrit :

$$\frac{\partial M_Z^{I+S}}{\partial t} = - \Delta\mu_Z \left[ n_i \left( \frac{1}{T_{II}^t} + \frac{1}{T_{SI}^*} \right) + n_s \left( \frac{1}{T_{SS}^t} + \frac{1}{T_{IS}^*} \right) \right] \quad (\text{III-C-34})$$

$$\frac{\partial M_Z^{I+S}}{\partial t} = - \Delta\mu_Z (n_i + n_s) \frac{2}{5} \gamma^4 \hbar^2 \frac{T(T+1)C}{n_i + n_s} \sum_{\alpha=1}^{n_i+n_s} \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^{n_i+n_s} (J_{\alpha\beta}^1(\omega) + 4J_{\alpha\beta}^2(2\omega)) \quad (\text{III-C-35})$$

On retrouve donc l'équation de Bloch usuelle (III-B-35) :

$$\frac{\partial M_Z^{I+S}}{\partial t} = - \frac{\Delta M_Z^{I+S}}{T_{1Z}(\text{classique})} \quad (\text{III-C-36})$$

### c. Evolution temporelle des aimantations

La résolution des équations (III-C-14 et 15) nous donne l'évolution temporelle des aimantations macroscopiques ( $\alpha \neq \beta \in I, S$ ) :

$$\Delta M_Z^\alpha(t) = K_\alpha^+ e^{-t/T^+} + K_\alpha^- e^{-t/T^-} \quad (\text{III-C-37})$$

Avec

$$\frac{2}{T^\pm} = \frac{1}{T_{II}^t} + \frac{1}{T_{SS}^t} \pm \sqrt{D} \quad (\text{III-C-38})$$

$$D = \left( \frac{1}{T_{II}^t} - \frac{1}{T_{SS}^t} \right)^2 + \frac{4}{T_{IS}^* T_{SI}^*} \quad (\text{III-C-39})$$

Les valeurs  $K_\alpha^d$  dépendent des conditions initialement réalisées lors des expériences de relaxation ( $d \neq e \in +, -$ ) :

$$K_\alpha^d = d \left[ \Delta M_Z^\alpha(0) \left( \frac{1}{T_{\alpha\alpha}^t} - \frac{1}{T^e} \right) + \frac{\Delta M_Z^\beta(0)}{T_{\alpha\beta}^*} \right] / \sqrt{D} \quad (\text{III-C-40})$$

Presque toujours, on envoie initialement une seule impulsion RF de fréquence  $\nu_\alpha$ . On a donc  $\Delta M_Z^\beta(0) = 0$ , ce qui correspond à :

$$\Delta M_Z^\alpha(t) = \Delta M_Z^\alpha(0) [p_\alpha e^{-t/T^+} + (1-p_\alpha) e^{-t/T^-}] \quad (\text{III-C-41})$$

$$\Delta M_Z^\beta(t) = \frac{\Delta M_Z^\alpha(0)}{T_{\beta\alpha}^* \sqrt{D}} (e^{-t/T^+} - e^{-t/T^-}) \quad (\text{III-C-42})$$

Avec : 
$$p_{\alpha} = \left( \frac{1}{T_{\alpha}^+} - \frac{1}{T_{\alpha}^-} \right) / \sqrt{D} \quad (\text{III-C-43a})$$

L'expression (III-C-41) montre que la relaxation des atomes  $\alpha$  est mathématiquement biexponentielle. Cependant on peut remarquer que si  $p_{\alpha}$  est proche de 0 ou 1, ou si  $T^+$  et  $T^-$  sont peu différents l'un de l'autre on observera expérimentalement une relaxation quasi-monoexponentielle des atomes  $\alpha$ .

Si ce sont les spins  $\beta$  qui sont initialement mis hors d'équilibre, on obtient des équations identiques à celles (III-C-41 à 43a) en intervertissant  $\alpha$  et  $\beta$ .

On vérifie que l'on a 
$$p_{\beta} = 1 - p_{\alpha} \quad (\text{III-C-43b})$$

#### d. Modèle de diffusion rotationnelle isotrope

##### a) Expressions des termes d'interactions

Lorsque l'on utilise un modèle de diffusion rotationnelle isotrope (chap. III-B-4-c), les vitesses de relaxation (III-C-25 à 27) s'écrivent :

$$\frac{1}{T_{II}} = \frac{2}{3} \overline{M_{II}} \{ L(\omega_I, \tau) + 4 L(2\omega_I, \tau) \} \quad (\text{III-C-44})$$

$$\frac{1}{T_{II}^*} = \frac{2}{3} \overline{M_{SI}^*} \left\{ \frac{1}{3} L(\omega_I - \omega_S, \tau) + L(\omega_I, \tau) + 2 L(\omega_I + \omega_S, \tau) \right\} \quad (\text{III-C-45})$$

$$\frac{1}{T_{IS}^*} = \frac{2}{3} \overline{M_{IS}^*} \left\{ 2 L(\omega_I + \omega_S, \tau) - \frac{1}{3} L(\omega_I - \omega_S, \tau) \right\} \quad (\text{III-C-46})$$

Les seconds moments (classiques  $\overline{M}$  ou croisés  $\overline{M}^*$ ) calculés pour des molécules fixes dans des échantillons de poudre s'écrivent (III-B-27) :

$$\overline{M_{II}} = \frac{3}{5} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) C_I (n_I - 1) \tilde{R}_{II}^{-6} \quad (\text{III-C-47})$$

$$\overline{M_{IS}^*} = \frac{3}{5} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 I(I+1) C_I n_I \tilde{R}_{IS}^{-6} \quad (\text{III-C-48})$$

$\tilde{R}_{\alpha\beta}$  correspond à la distance moyenne (du point de vue RMN) entre les spins  $\alpha$  et  $\beta$  définie par :

$$\widetilde{R}_{II}^{-6} = \frac{1}{n_i(n_i-1)} \sum_{k=1}^{n_i} \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{n_i} r_{kl}^{-6} \quad (\text{III-C-49})$$

$$\widetilde{R}_{IS}^{-6} = \frac{1}{n_i n_s} \sum_{k=1}^{n_i} \sum_{p=1}^{n_s} r_{kp}^{-6} \quad (\text{III-C-50})$$

Rappel :

\* Lorsque l'on observe le spin I, le second moment expérimental de sa raie, en présence d'interactions croisées I-S, est donné (III-B-26) par :

$$\overline{M}_I = \overline{M}_{II} + \frac{4}{9} \overline{M}_{SI}^*$$

B) Cas des courtes corrélations ( $\omega\tau \ll 1$ )

Lorsque les mouvements sont suffisamment rapides ( $\omega\tau \ll 1$ ), on peut remplacer les Lorentziennes des équations (III-C-44 à 46) par  $\tau$ . Il est alors possible de simplifier les équations générales de relaxations croisées en effectuant un développement limite de  $\sqrt{D}$  (III-C-39).

$$U = \frac{2z \sqrt{ab}}{3 + 2(a-b)z - 3t} \quad (\text{III-C-51})$$

Avec  $a = \frac{C_s n_s}{C_i n_i}$      $b = \frac{I(I+1)}{S(S+1)}$      $z = \frac{\gamma_s \overline{M}_{IS}^*}{b \gamma_i \overline{M}_{II}}$      $t = \left(\frac{\gamma_s}{\gamma_i}\right)^2 \frac{\overline{M}_{SS}}{\overline{M}_{II}}$

Dans ce cas :  $\sqrt{D} = \frac{1}{3} [ 3 + 2(a-b)z - 3t ] \sqrt{1 + U^2}$     (III-C-52)

En reportant (III-C-52) dans (III-C-38 et 43) et en supposant de plus que  $U^2 \ll 1$ , si ce sont les atomes I qui sont initialement mis hors d'équilibre on obtient :

$$\frac{1}{T^+} = \frac{1}{T_{II}^t} + \frac{z \sqrt{ab}}{2 T_{II}} (U + \epsilon U^2 + \dots)$$

$$\frac{1}{T^-} = \frac{1}{T_{SS}^t} - \frac{z \sqrt{ab}}{2 T_{II}} (U + \epsilon' U^2 + \dots)$$

$$P_\alpha \neq 1 - \frac{U}{4} \quad (\text{III-C-53})$$

Quel que soit l'atome  $\alpha \in (I, S)$  mis initialement hors d'équilibre, la relaxation de son aimantation sera dans ce cas toujours mono-exponentielle ( $P_\alpha \neq 1$ ) de constante de temps  $T_{\alpha\alpha}^t$ .

\* La condition  $U^2 \leq 1$  est presque toujours vérifiée. Pour qu'elle ne le soit pas il est nécessaire que  $\gamma_i \neq \gamma_S$  et que  $C_i n_i \approx C_S n_S$ . Dans ce cas, qui peut correspondre à une molécule dans laquelle il y a environ autant de protons que de fluors, la relaxation peut être biexponentielle en extrême narrowing.

e. Définition du  $T_{1Z}^\alpha$  en présence d'interactions croisées

Nous avons vu que la relaxation des aimantations d'un système de deux ensembles de spins I et S peut être bi-exponentielle. Dans ce cas la théorie de Bloch ne permet plus a priori de définir un temps de relaxation Zeeman. Cependant, dans certains cas, en tenant compte des erreurs expérimentales, la décroissance des aimantations est quasi-monoexponentielle. On peut alors définir un  $T_{1Z}^\alpha$ , comme la dérivée à  $t = 0$  de l'aimantation macroscopique des atomes  $\alpha$  mis précédemment hors d'équilibre.

$$\text{On a } \Delta M_Z^\beta(t=0) = 0 \text{ et donc } \frac{\partial M_Z^\alpha}{\partial t}(t=0) = \frac{-\Delta M_Z^\alpha(t=0)}{T_{\alpha\alpha}^t} \quad (\text{III-C-54})$$

$$\text{D'après notre définition } T_{1Z}^\alpha = T_{\alpha\alpha}^t \quad (\text{III-C-55})$$

Si on admet que les fonctions d'intercorrélation de plus de 2 spins ont toujours une influence négligeable, cette expression peut facilement se généraliser au cas où existent plusieurs groupes d'atomes différents :

$$\frac{1}{T_{1Z}^\alpha} = \frac{1}{T_{\alpha\alpha}} + \sum_{g \neq \alpha} \frac{1}{T_{\alpha\alpha}^*(g)} \quad (\text{III-C-56})$$

Le premier terme  $T_{\alpha\alpha}$  est le terme d'interaction classique. Le second représente l'ensemble des termes d'interactions croisés, en prenant les groupes d'atomes deux à deux. Lorsque la courbe de relaxation est effectivement bi-exponentielle, notre définition devient tout à fait arbitraire. Dans ce cas, seuls  $T^+$  et  $T^-$  ont un sens et doivent être calculés à l'aide d'un modèle dynamique.

f. Application aux interactions proton-fluor dans  $C_{10}H_{15}F$

Dans ce cas on a  $I_\alpha = 1/2$ ,  $C_\alpha = 1$ ,  $n_H = 15$ ,  $n_F = 1$ . Par souci de simplification on ne considère que les termes intramoléculaires et on utilise un modèle de diffusion rotationnelle isotrope (III-B-4) avec le temps de résidence obtenu sur l'AM 400 (chapitre III-E) dans la phase plastique de  $C_{10}H_{15}F$  :

$\tau = 1.445 \cdot 10^{-14} \exp\left(\frac{2429}{T}\right)$  s. La connaissance des distances interatomiques (tableau II-3) nous permet de calculer les distances moyennes et les seconds moments intra-moléculaires correspondant aux molécules fixes dans ce composé :

$$\begin{aligned} \tilde{R}_{HH} &= 2.60 \text{ \AA} & \overline{M}_{HH} &= 16.2 \text{ G}^2 \\ \tilde{R}_{HF} &= 2.99 \text{ \AA} & \overline{M}_{HF}^* &= 7.5 \text{ G}^2 \end{aligned} \quad (\text{III-C-57})$$

On suppose que  $\nu_H = \nu_F/0.94 = 400$  MHz, donc  $\Delta\nu = \nu_H - \nu_F = 24$  MHz. La figure (III-17) montre que les courbes de relaxation présentent 3 minima, 2 pour  $T^+$  et 1 pour  $T^-$ . Ceux vers  $\frac{10^3}{T} \approx 4.2$  correspondent approximativement à  $\omega\tau \approx 1$  et celui vers  $\frac{10^3}{T} = 5.4$  à  $\Delta\omega\tau \approx 1$ .

a) Courtes corrélations :  $\omega\tau \ll 1$  ( $10^3/T < 3.5$ )

Les valeurs précédentes nous permettent de calculer (III-C-51)  $U^2 = 0.007$ . Si les spins  $\alpha$  sont initialement mis hors d'équilibre, ils y retournent mono-exponentiellement avec les constantes de temps :  $T^+ \# T_{HH}^t \# T_{HH}$  si  $\alpha \equiv H$ ,  $T^- \# T_{FF}^*$  si  $\alpha \equiv F$ .

b) Longues corrélations :  $\Delta\omega\tau \gg 1$  ( $10^3/T > 5.8$ )

On a alors  $T^+ \approx T_{FF}^*$ ,  $T^- \approx T_{HH}$ ,  $p_H = 0.066$  d'après (III-C-43). Les spins mis initialement hors d'équilibre relaxeront ensuite de façon bi-exponentielle. Cependant en tenant compte de la très faible valeur de  $p_H$  et de l'imprécision expérimentale, il sera très difficile de mettre en évidence cette bi-exponentialité. C'est ainsi que pour le proton, en affinant les résultats expérimentaux (fig. III-18) avec une seule exponentielle, suivant la quantité et la précision des points mesurés aux temps courts, on obtiendra  $T_{HH}$  ou  $T_{HH}^t$ .

c) Relaxation véritablement bi-exponentielle

L'observation d'une relaxation vraiment bi-exponentielle (fig. III-19) correspond à  $p_H$  de l'ordre de 0.5, c'est-à-dire à une zone en température très restreinte ( $4.5 \leq \frac{10^3}{T} \leq 4.8$ ). Cette zone dans laquelle les 2 exponentielles ont un poids équivalent est en réalité occultée dans  $C_{10}H_{15}F$  par la transition de phase ( $\frac{10^3}{T_t} = 4.52$ ).

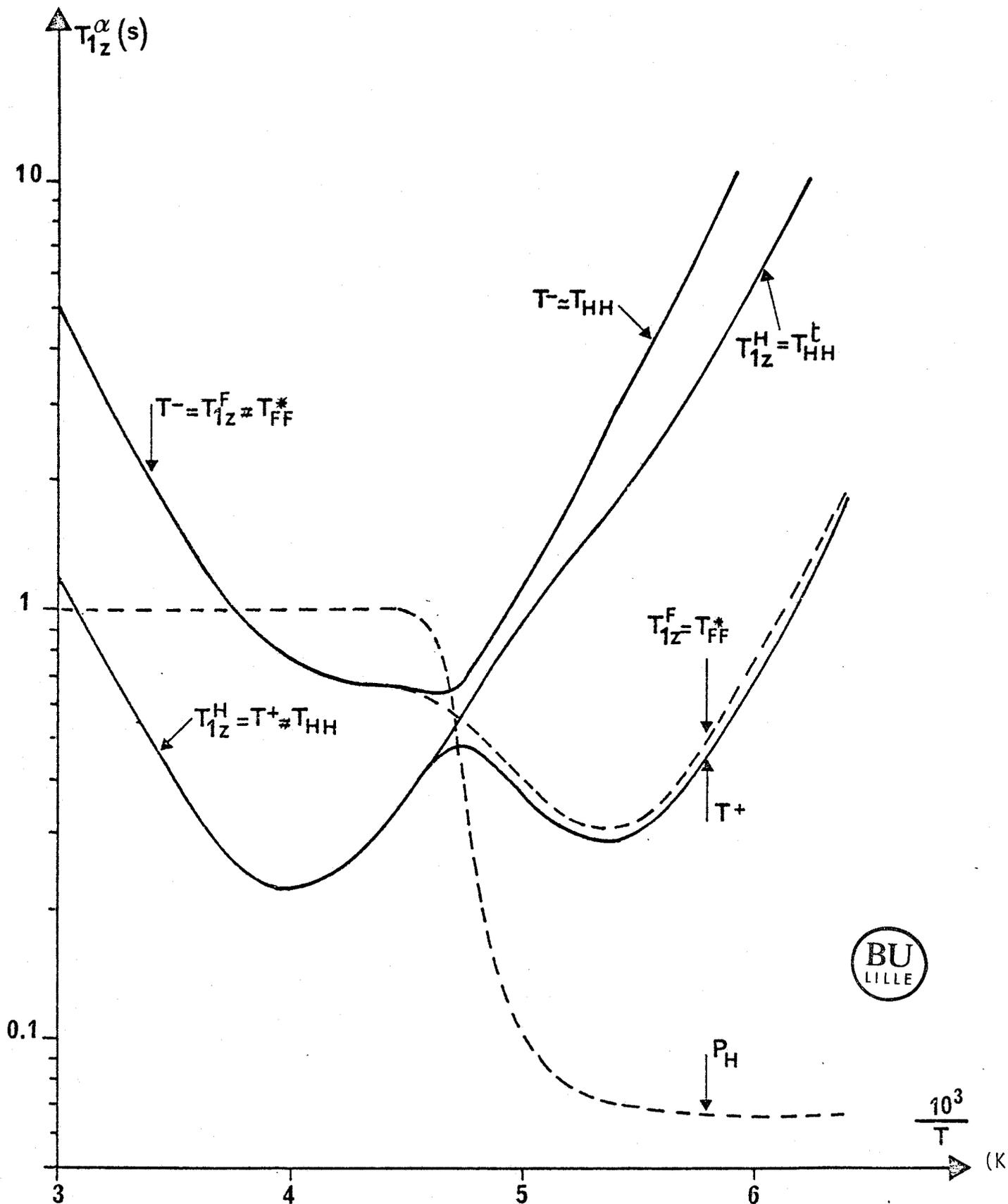


FIGURE III-17 : Description de l'évolution en température des temps de relaxation Zeeman ( $T_{1z}^H$ ,  $T_{1z}^F$ ) dans le cas de la molécule de Fluoroadamantane. Les expressions utilisées sont données dans les paragraphes III C 3° d et f.

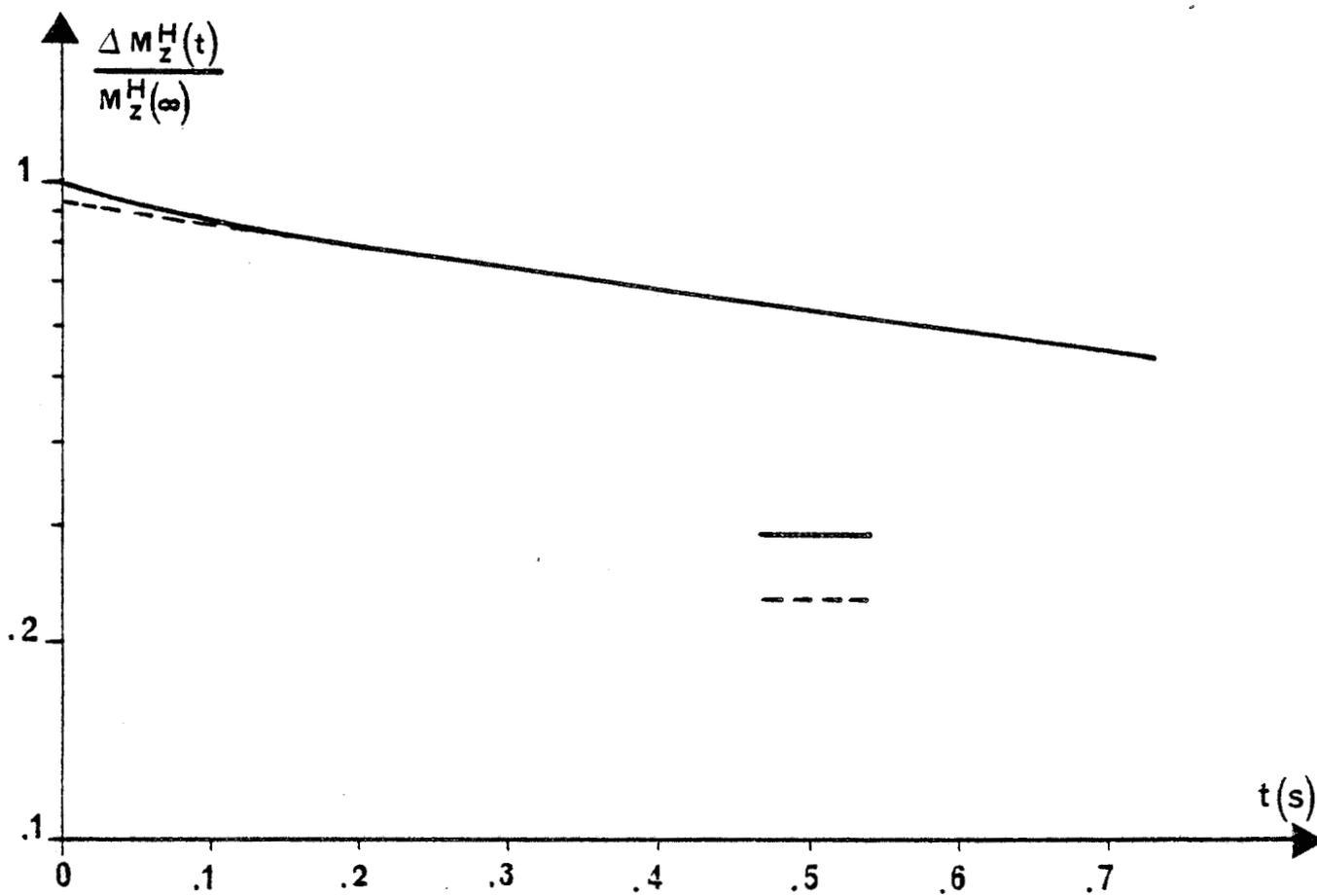


FIGURE III-18 : Relaxation de l'aimantation des protons, dans la zone des longues corrélations ( $\frac{10^3}{T} \approx 5.2$ ), avec ( $\Delta M_z^H(\text{total})$ ) et sans ( $\Delta M_z^H$ ) terme d'interaction croisée (voir paragraphe III C 3° c).



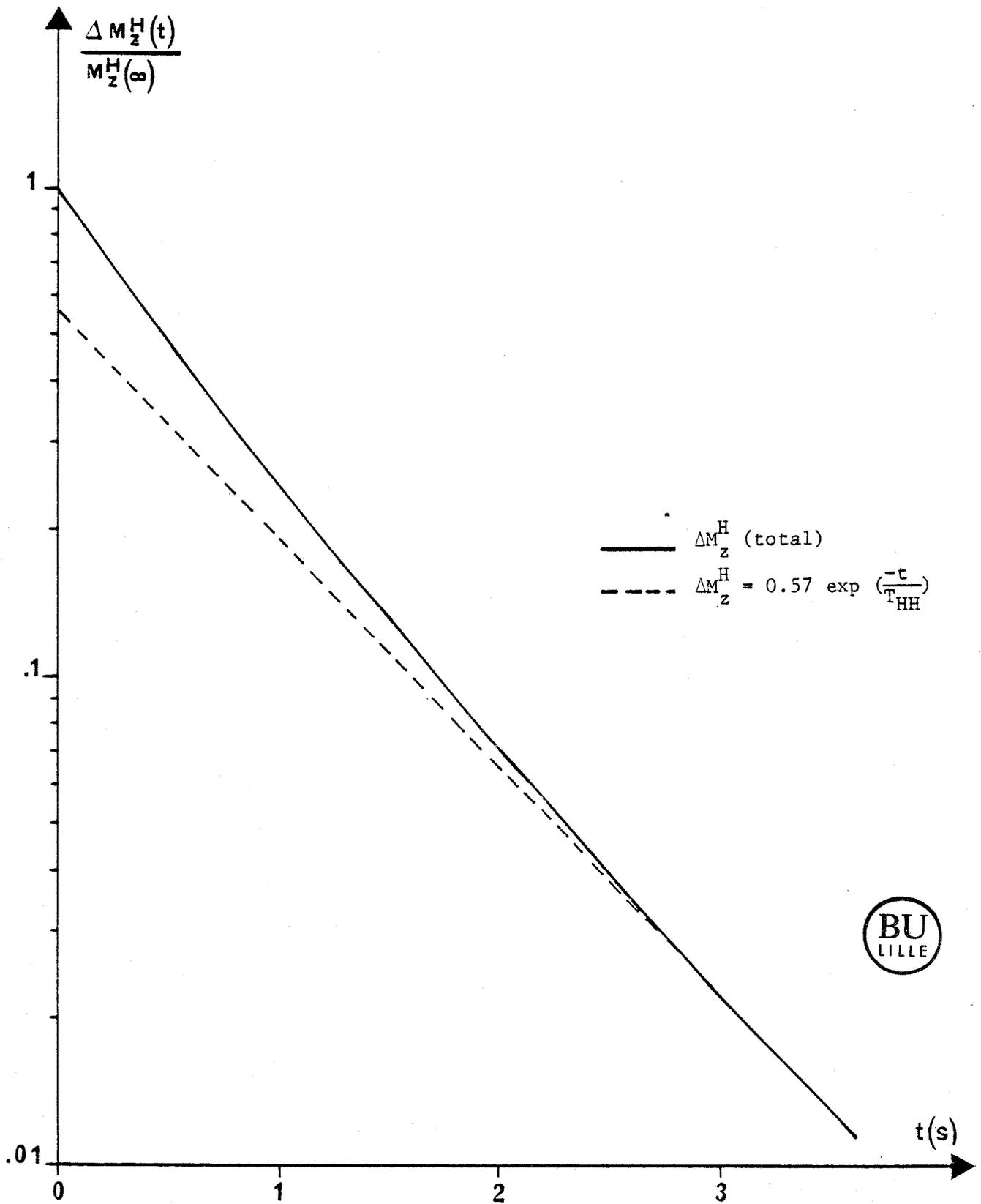


FIGURE III-19 : Exemple de relaxation *fi*-exponentielle de l'aimantation des protons dans  $C_{10}H_{15}F$  ( $\frac{10^3}{T} = 4.7$ ).

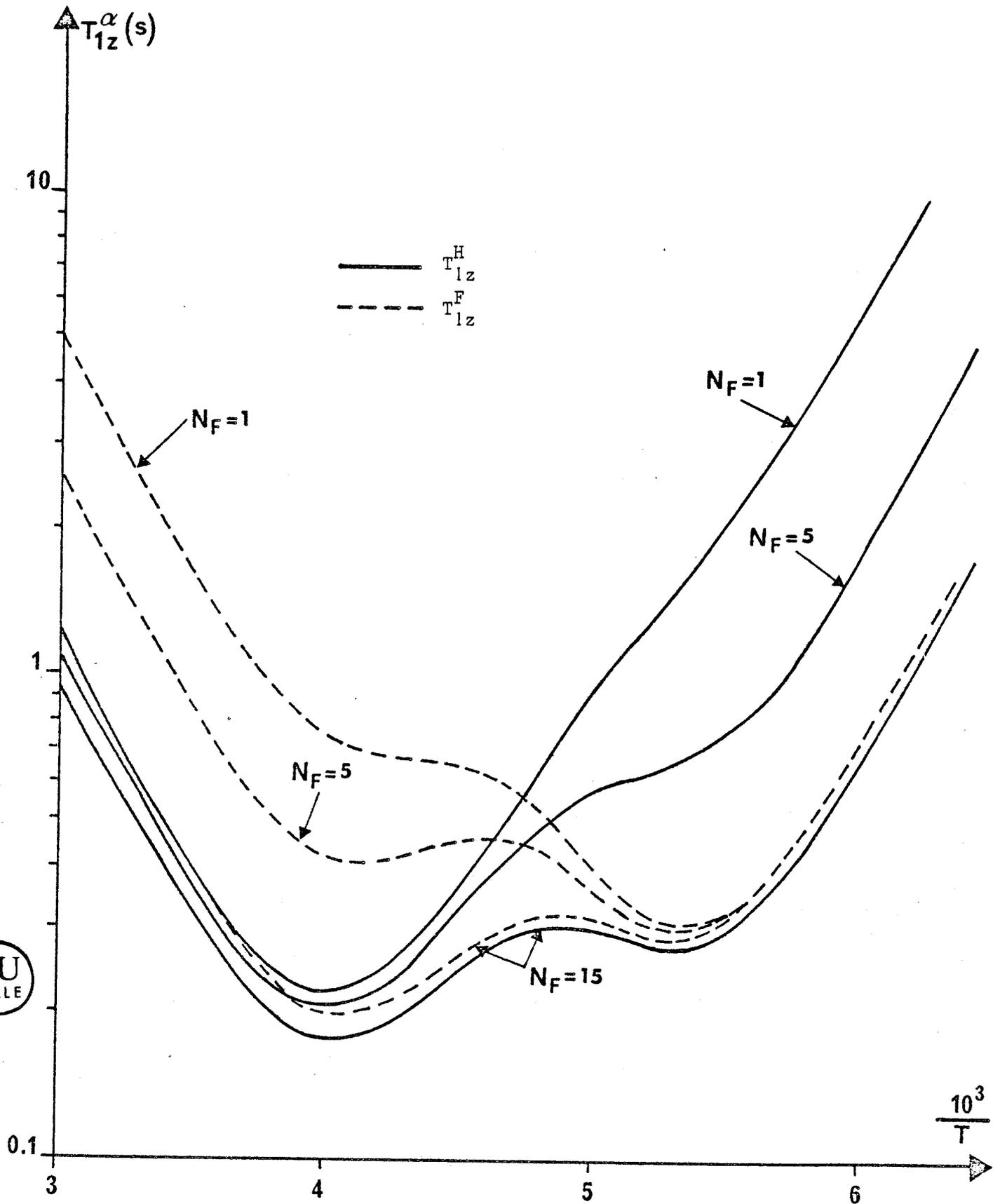


FIGURE III-20 : Influence du nombre d'atome de Fluor sur les temps de relaxation ( $T_{1z}^H, T_{1z}^F$ );  $N_F$  varie de 1 à 15.

### g. Application aux interactions proton-fluor, cas général

Afin de simuler le cas général, nous avons étudié une molécule hypothétique :  $C_{10}H_{15}F_{n_f}$ , dont le nombre de fluor peut varier à volonté. Lorsque  $n_f = 1$ , cette molécule correspond au fluoro-adamantane. Nous avons utilisé les valeurs de (III-C-57) avec de plus  $R_{FF} = R_{HH}$ , ce qui permet d'obtenir  $\overline{M_{FF}}$  en fonction de  $n_f$  (III-C-47).

On constate sur la figure (III-20) que l'introduction d'un nombre important de fluors modifie légèrement les amplitudes des minima et surtout transforme les points d'inflexion en minimum.

### 4. Expérience réalisée avec découplage : effet NOE [16]

#### a. Origine et définition

On considère deux spins couplés I et S dans un fort champ magnétique continu  $\vec{H}_0$ . Si on découple les spins I par l'application d'un champ rf de fréquence  $\nu_I$ , les spins S vont ressentir cette perturbation par l'intermédiaire des termes d'interactions croisés. Les raies S s'affinent ( $M_{IS}^*$  diminue) et leurs intensités ainsi que souvent leurs vitesses de relaxation varient. Suivant que les spins I et S sont du même type ou non, on parle de découplage homo ou hétéronucléaire.

Si on appelle  $M_Z^S$  et  $M_Z'^S$  l'intensité de la raie S sans et avec irradiation des spins I, on définit le facteur overhauser :

$$\eta_{S[I]} = [M_Z'^S - M_Z^S] / M_Z^S \quad (\text{III-C-58})$$

L'effet NOE (Nuclear Overhauser Effect) est bien connu dans les liquides. Le formalisme que nous avons précédemment introduit nous permet de le généraliser facilement aux solides. Les deux seules hypothèses que nous ayons toujours utilisées concernent l'absence d'intercorrélations croisées et le fait que les spins I et S sont faiblement couplés. Dans le cas contraire les calculs seraient très compliqués dans les solides et pour l'instant ils n'ont pas reçu de solution.

#### b. Facteur Overhauser d'une molécule $I_{n_i}-S_{n_s}$

En présence d'un fort champ RF à  $\omega_I$ , les populations des divers niveaux correspondant aux spins I s'égalisent :

$$M_Z^I(t) = 0 \rightarrow \Delta M_Z^I(t) = - M_Z^I(\infty)$$

L'équation (III-C-14) n'est valable que lorsque l'aimantation  $M_Z^I(t)$  peut relaxer librement et ne s'applique donc pas ici. L'équation (III-C-15) nous donne :

$$\frac{\partial M_Z^S(t)}{\partial t} = - \frac{\Delta M_Z^S(t)}{T_{SS}^t} + \frac{M_Z^I(\infty)}{T_{SI}^*}$$

or

$$M_Z^I(\infty) = \frac{I(I+1)\gamma_I^2 C_I n_I}{S(S+1)\gamma_S^2 C_S n_S} M_Z^S(\infty), \text{ donc}$$

$$\begin{aligned} M_Z^S(t) &= (1 + \eta_{S[I]}) M_Z^S(\infty) + \text{cste} \exp\left(-\frac{t}{T_{SS}^t}\right) \\ \eta_{S[I]} &= \frac{I(I+1)\gamma_I C_I n_I T_{SS}^t}{S(S+1)\gamma_S C_S n_S T_{SI}^*} \end{aligned} \quad \text{(III-C-59)}$$

La constante pré-exponentielle des équations (III-C-59) dépend des conditions expérimentales initiales. La composante longitudinale des spins S non irradiés relaxe donc exponentiellement avec la constante de temps  $T_{SS}^t$  vers sa valeur de pseudo-équilibre :  $(1 + \eta_{S[I]}) M_Z^S(\infty)$ .

### c. Interactions dipolaires et scalaires à haute température

Supposons que nous ayons deux types d'interactions :

- la première dipolaire, modulée par un mouvement de diffusion rotationnelle isotrope rapide :  $\omega\tau \ll 1$  (extrême narrowing) ;
- la seconde scalaire, caractérisée par le temps d'échange  $\tau_e$ .

En utilisant les équations (III-C-44 à 46) (avec  $\omega\tau \ll 1$ ) ainsi que celles homologues pour l'interaction scalaire, on obtient :

$$\eta_{S[I]} = \frac{\gamma_I}{2\gamma_S} \frac{1 - 2 A_{SC}}{1 + \frac{3}{2} \frac{M_{SS}}{M_{IS}^*} + A_{SC}} \quad \text{(III-C-60)}$$

Avec :

$$A_{SC} = \frac{J^2}{\hbar^4} \frac{R_{IS}^6}{\gamma_I \gamma_S} \frac{\tau/\tau_e}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_e^2} \quad \text{(III-C-61)}$$

Les couplages scalaires et dipolaires sont les seuls donnant des contributions intervenant au numérateur et au dénominateur de  $\eta_{S[I]}$ .

Tous les autres mécanismes d'interaction n'introduisent que des termes positifs supplémentaires au dénominateur de  $\eta$  car ils ne concernent qu'un seul noyau. Suivant les signes relatifs de  $\gamma_I$  et  $\gamma_S$ ,  $\eta_{S[I]}$  est positif ou négatif.

#### d. Effet NOE maximum

On voit facilement sur l'équation (III-C-60) que  $\eta_{S[I]}$  est maximum lorsque seule existe l'interaction dipolaire avec de plus  $\bar{M}_{SS} \ll \bar{M}_{IS}^*$ . Cette dernière condition se produit dans les solides lorsque les atomes S sont peu nombreux à cause de la composition chimique (ex : S  $\equiv$  fluor et I  $\equiv$  hydrogène dans  $C_{10}H_{15}F$ ) ou à cause de leur faible concentration en "bons isotopes" (ex : S  $\equiv$  Carbone).

Dans ce cas en utilisant un modèle BPP on obtient :

$$\eta_{S[I]}^{\max} = \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \frac{6L(\omega_I + \omega_S, \tau) - L(\omega_I - \omega_S, \tau)}{6L(\omega_I + \omega_S, \tau) + L(\omega_I - \omega_S, \tau) + 3L(\omega_S, \tau)} \ll \frac{\gamma_I}{2\gamma_S} \quad (\text{III-C-62})$$

Dans les liquides on est toujours en extrême narrowing et l'on a donc alors [16] lorsque les corrélations croisées sont négligeables :  $\eta_{S[I]}^{\max} = \frac{\gamma_I}{2\gamma_S}$ .

#### 5. Un exemple d'étude [17] : Amonium fluoroberyllate $(NH_4)_2 BeF_4$

Cette molécule est formée par 3 tétraèdres : deux  $NH_4^+$  tournant très rapidement et un  $BeF_4^{--}$  beaucoup plus lentement. L'interprétation des courbes de relaxation (fig. III-21) a été réalisée à l'aide d'un modèle B.P.P.

\*  $T < 250$  K. Les réorientations des fluors sont très lentes et de ce fait la relaxation des protons et des fluors est exclusivement gouvernée par la rotation des  $NH_4^+$ . Cette interprétation est confirmée par la faible activation thermique des temps de relaxation. Les études en onde continue montrent que  $\bar{M}_{HH}$  est beaucoup plus grand que  $\bar{M}_{HF}^*$ ,  $\bar{M}_{FH}^*$  et  $\bar{M}_{FF}$ . Ceci entraîne que les différents termes d'interaction dans les équations (III-C.14 et 15) ont des valeurs très différentes ; on observe donc des relaxations mono-exponentielles :  $T_1^F \approx T_{FH}^* > T_1^H \approx T_{HH}$ . Les deux tétraèdres  $NH_4^+$  tournent à des fréquences légèrement différentes ce qui entraîne l'existence de 2 minima distincts.

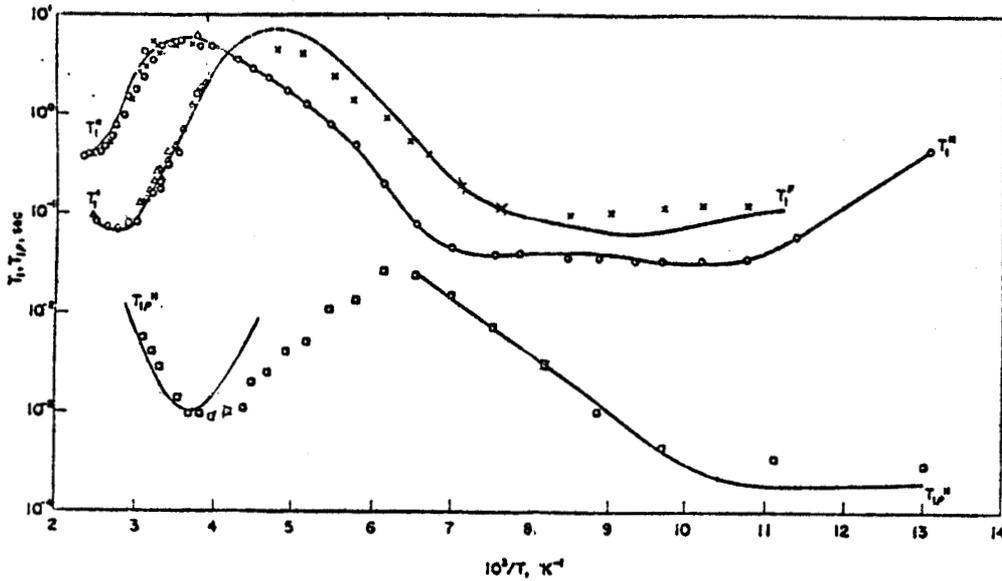


Figure III-21

$T_1$  and  $T_{1\rho}$  data for  $H^1$  and  $F^{19}$  in polycrystalline  $(NH_4)_2BeF_6$  at 42 Mc/sec and  $H_1 = 16$  G, versus inverse temperature. Protons:  $T_1$ ,  $\circ$ ;  $T_{1\rho}$ ,  $\square$ .  $T_1$  for  $F^{19}$ :  $\Delta$ ,  $\times$ . The solid curves are calculated

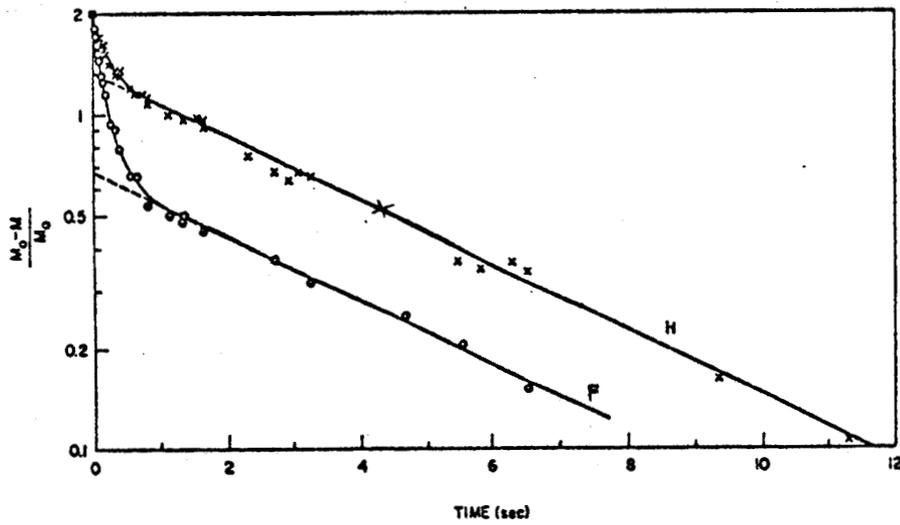


FIGURE III-22 : Un exemple de relaxation bi-exponentielle :  
 $(NH_4)_2 Be F_6$



\* T > 250 K. Les réorientations des protons sont trop rapides pour contribuer efficacement aux relaxations qui sont alors contrôlées par les rotations des ions  $\text{BeF}_4^{--}$ .  $\bar{M}_{\text{FF}}$ ,  $\bar{M}_{\text{FH}}^*$  et  $\bar{M}_{\text{HF}}^*$  ayant des valeurs comparables, les termes de relaxation (III-C-14 et 15) sont du même ordre de grandeur, ce qui entraîne l'observation d'une relaxation bi-exponentielle en fluor et proton, de mêmes constantes de temps  $T^+$  et  $T^-$  (fig. III-22) :

$$3.\Delta M_Z^{\text{H}}(t) \approx e^{-t/T^-} + 2e^{-t/T^+}$$

$$3.\Delta M_Z^{\text{F}}(t) \approx 2e^{-t/T^-} + e^{-t/T^+} \quad (\text{III-C-63})$$

Avec  $T^+ \approx T_{\text{FF}}^t$  et  $T^- \approx T_{\text{HF}}^*$

L'étude en RMN du fluor du produit deutéré confirme les résultats précédents, par l'observation d'une relaxation mono-exponentielle de constante de temps presque égale à  $T^+$ .

\* Des mesures en proton du  $T_{1\rho}$  confirment ce qui a été fait précédemment. Les minima du  $T_{1\rho}$  sont beaucoup plus faibles que ceux du  $T_{1z}$  et décalés vers les basses températures (fig. III-21).

\* Pour conclure, il est à noter que la structure de ce composé complique singulièrement l'interprétation des résultats. Il est en effet impossible à cause de l'existence de trois boules tournant à des fréquences différentes; d'établir des modèles dynamiques précis, même dans le cadre de la diffusion rotationnelle isotrope. De plus, pour la même raison il est impossible d'évaluer les seconds moments  $\bar{M}_{\text{HF}}^*$  et  $\bar{M}_{\text{FH}}^*$  qui doivent tous deux être déterminés indépendamment l'un de l'autre par affinement.

## 6. Interactions dipolaires croisées et relaxation transversale dans les liquides et gaz [43]

### a. Système d'équations différentielles

Très récemment [18], les équations régissant la relaxation des aimantations transverses d'un système de 2 spins I et S ont été décrites. Ces équations ne sont valables que dans les liquides et les gaz lorsque le mouvement est la seule cause d'élargissement des raies et lorsque la notion de

$T_2$  a un sens précis. Nous allons généraliser ce formalisme au cas d'une molécule  $I_{n_i} S_{n_s}$  en solution ou sous forme gazeuse, dans laquelle ne s'exercent que des interactions dipolaires. Pour ce faire nous utiliserons les mêmes notations que précédemment.

L'amplitude des aimantations transversales décrites dans les repères mobiles (comme le rappelle la notation  $M_{X'}$ , voir paragraphe III-B-2-d) s'écrit :

$$\frac{\partial M_{X'}^I}{\partial t} = - \frac{M_{X'}^I}{T_{2,II}^t} - \frac{M_{X'}^S}{T_{2,IS}^*}, \quad \frac{\partial M_{X'}^S}{\partial t} = - \frac{M_{X'}^I}{T_{2,SI}^*} - \frac{M_{X'}^S}{T_{2,SS}^t} \quad (\text{III-C-64})$$

$$\text{Avec } \frac{1}{T_{2,\alpha\alpha}^t} = \frac{1}{T_{2,\alpha\alpha}} + \frac{1}{T_{2,\alpha\alpha}^*} \quad (\text{III-C-65})$$

$$\frac{1}{T_{2,II}^t} = \frac{1}{15} \gamma_i^4 h^2 I(I+1) \frac{C_i}{n_i} \sum_{k=1}^{n_i} \sum_{l \neq k}^{n_i} [ 9 J_{kl}^0(0) + 15 J_{kl}^1(\omega_I) + 6 J_{kl}^2(2\omega_I) ] \quad (\text{III-C-66})$$

$$\frac{1}{T_{2,II}^*} = \frac{1}{15} \gamma_i^2 \gamma_s^2 h^2 S(S+1) \frac{C_s}{n_i} \sum_{k=1}^{n_i} \sum_{p=1}^{n_s} [ J_{kp}^0(\omega_I - \omega_S) + 3 J_{kp}^1(\omega_I) + 4 J_{kp}^0(0) + 6 J_{kp}^1(\omega_S) + 6 J_{kp}^2(\omega_I + \omega_S) ] \quad (\text{III-C-67})$$

$$\frac{1}{T_{2,IS}^*} = \frac{1}{15} \gamma_i^2 \gamma_s^2 h^2 I(I+1) \frac{C_i}{n_s} \sum_{k=1}^{n_i} \sum_{p=1}^{n_s} [ 2 J_{kp}^0(0) + 2 J_{kp}^0(\omega_I - \omega_S) + 3 J_{kp}^1(\omega_I) + 3 J_{kp}^1(\omega_S) ] \quad (\text{III-C-68})$$

L'équation (III-C-28) est donc valable longitudinalement et transversalement.

### b. Résolution du système d'équations différentielles

L'équation séculaire de ce système s'écrit :

$$\begin{vmatrix} i(\omega - \omega_I) - \frac{1}{T_{2,II}^t} & - \frac{1}{T_{2,IS}^*} \\ - \frac{1}{T_{2,SI}^*} & i(\omega - \omega_S) - \frac{1}{T_{2,SS}^t} \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{III-C-69})$$

c'est à dire

$$\omega_{\pm} = \frac{\omega_I + \omega_S}{2} - \frac{i}{2} \left( \frac{1}{T_{2,II}^t} + \frac{1}{T_{2,SS}^t} \right) \pm \sqrt{\left[ (\omega_I - \omega_S) - i \left( \frac{1}{T_{2,II}^t} - \frac{1}{T_{2,SS}^t} \right) \right]^2 - \frac{4}{T_{2,IS}^* T_{2,SI}^*}} \quad (\text{III-C-70})$$

$$\alpha) \underline{\omega_I - \omega_S} \gg \underline{1/T_2} \text{ et } \underline{1/T_2^*}$$

Dans ce cas l'écart entre les raies est beaucoup plus grand que leur largeur. En effectuant un développement limité de la racine carrée précédente au second ordre, on obtient :

$$\begin{aligned} \omega^+ &= \omega_I - \frac{i}{T_{2,II}^t} - \delta_0^+ \dots \\ \omega^- &= \omega_S - \frac{i}{T_{2,SS}^t} + \delta_0^+ \dots \end{aligned} \quad (\text{III-C-71})$$

Les 2 raies I et S se rapprochent donc l'une de l'autre légèrement, leur déplacement chimique à partir de  $\omega_I$  et  $\omega_S$  est égal à :

$$\delta_0 = [(\omega_I - \omega_S) T_{2,IS}^* T_{2,SI}^*]^{-1}$$

Les largeurs des raies restent égales à :  $\frac{1}{T_{2,II}^t}$  et  $\frac{1}{T_{2,SS}^t}$ .

$$\beta) \underline{0 < \omega_I - \omega_S} \leq \underline{1/T_2} \text{ et } \underline{1/T_2^*}$$

Dans ce cas l'écart entre les raies est plus petit ou égal à leur largeur quand ils sont sans interaction. On a alors :

$$\frac{4}{T_{2,IS}^* T_{2,SI}^*} \gg \left[ \omega_I - \omega_S - i \left( \frac{1}{T_{2,II}^t} - \frac{1}{T_{2,SS}^t} \right) \right]^2$$

On peut donc effectuer un développement limité de la racine carrée et on obtient :

$$\begin{aligned} \omega_{\pm} &= \frac{\omega_I + \omega_S}{2} \pm \frac{\omega_I - \omega_S}{4} \left( \frac{1}{T_{2,II}^t} - \frac{1}{T_{2,SS}^t} \right) \sqrt{T_{2,IS}^* T_{2,SI}^*} - \frac{i}{2} \left( \frac{1}{T_{2,II}^t} + \frac{1}{T_{2,SS}^t} \right) \\ &\pm \frac{i}{\sqrt{T_{2,IS}^* T_{2,SI}^*}} \mp \frac{i}{8} (\omega_I - \omega_S)^2 \sqrt{T_{2,IS}^* T_{2,SI}^*} \pm \frac{i}{8} \left( \frac{1}{T_{2,II}^t} - \frac{1}{T_{2,SS}^t} \right)^2 \sqrt{T_{2,IS}^* T_{2,SI}^*} + \dots \end{aligned} \quad (\text{III-C-72})$$

L'amplitude de l'absorption  $\tilde{\alpha}^+$  décroît comme  $(\omega_I - \omega_S)^2$ , alors que celle correspondant à  $\tilde{\alpha}^-$  est maximum : on n'observe qu'une seule raie.

$$\gamma) \underline{\omega_I = \omega_S}$$

Lorsque les spins sont identiques ( $I \equiv S \equiv T(\gamma, C, n_i + n_s, \omega)$ ), quelque soit la rapidité des mouvements moléculaires on n'observe qu'une seule raie :  $M_{X'}^{I+S}$ .

En sommant les équations (III-C-64) on obtient :

$$\frac{\partial M_{X'}^{I+S}}{\partial t} = - M_{X'}^I \left( \frac{1}{T_{2,II}^t} + \frac{1}{T_{2,SI}^*} \right) - M_{X'}^S \left( \frac{1}{T_{2,SS}^t} + \frac{1}{T_{2,IS}^*} \right) \quad (III-C-73)$$

En utilisant les équations (III-C-66 à 68) comme au paragraphe III-C-3-b) on obtient :

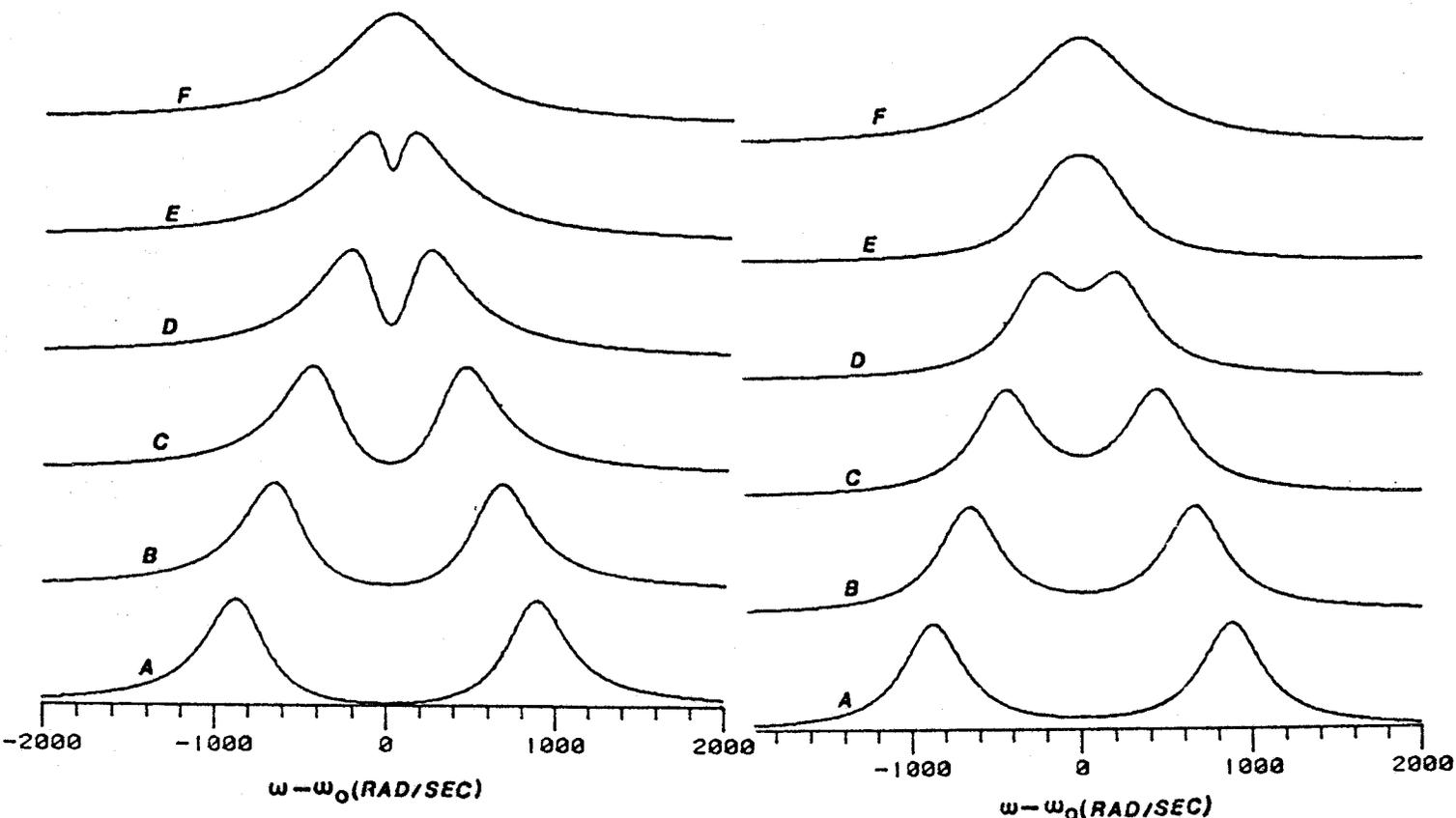
$$\frac{\partial M_{X'}^{I+S}}{\partial t} = - M_{X'}^{I+S} \frac{\gamma^4}{15} \hbar^2 T(T+1) \frac{C}{n_i + n_s} \sum_{\alpha=1}^{n_i + n_s} \sum_{\beta \neq \alpha}^{n_i + n_s} [ 9 J_{\alpha\beta}^0(0) + 15 J_{\alpha\beta}^1(\omega) + 6 J_{\alpha\beta}^2(2\omega) ] \quad (III-C-74)$$

$$\frac{\partial M_{X'}^{I+S}}{\partial t} = - \frac{M_{X'}^{I+S}}{T_2 \text{ classique}} \quad (III-C-75)$$

On retrouve le terme classique de l'équation (III-C-66)

### c. Comparaison avec les équations d'Abragam

Abragam [15] n'avait pas introduit les termes  $T_{2,IS}^*$  et  $T_{2,SI}^*$ , ce qui donnait donc des équations de relaxation non couplées. Cependant, il est facile de vérifier sur la figure (III-23) que ces deux termes de couplage n'interviennent que lorsque l'écart en fréquence des raies  $(\omega_I - \omega_S)$  est inférieur à quatre fois leurs largeurs individuelles. Les équations d'Abragam étaient donc valables pour les systèmes faiblement couplés.



a) Vasavada & Kaplan

b) Abragam

Figure III-23

7. Interactions dipolaires croisées et  $T_{1\rho}$  [49]

a. Système d'équations différentielles

α)  $\omega_i - \omega_s \ll$  largeurs de raies intrinsèques

Dans ce système fortement couplé, on envoie un champ RF à  $\omega_0$  intermédiaire entre  $\omega_i$  et  $\omega_s$ , et d'une amplitude suffisante  $H_1 = \omega_1/\gamma$  pour bloquer les spins I et S. Dans le repère tournant, les amplitudes des 2 aimantations transversales bloquées  $M_{y'}^I$ , et  $M_{y'}^S$ , suivent le système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{\partial M_{y'}^I}{\partial t} = - \frac{M_{y'}^I}{T_{1\rho,II}^t} - \frac{M_{y'}^S}{T_{1\rho,IS}^*}$$

(III-C-76)

$$\frac{\partial M_{y'}^S}{\partial t} = - \frac{M_{y'}^I}{T_{1\rho,SI}^*} - \frac{M_{y'}^S}{T_{1\rho,SS}^t} \quad (\text{III-C-77})$$

Avec 
$$\frac{1}{T_{1\rho,II}^t} = \frac{1}{T_{1\rho,II}} + \frac{1}{T_{1\rho,II}^*} \quad (\text{III-C-78})$$

O'Reilly [17] a montré que l'on déduisait les formules de  $T_{1\rho}$  de celles équivalentes de  $T_2$  (III-C-66 à 68) en remplaçant  $J^0(0)$  par  $J^0(2\omega_1)$ . Lorsque les spins I et S deviennent identiques, on n'observe qu'une seule raie. En utilisant la même méthode qu'au paragraphe (III-C-3-b), on retrouve bien que cette raie relaxe de façon mono-exponentielle avec le temps  $T_{1\rho}$  usuel.

b)  $\omega_I - \omega_S \gg$  largeurs de raie

Dans ce système faiblement couplé, on envoie un champ RF à  $\omega_I$ . Les spins I sont donc bloqués mais pas ceux S. Dans ce cas l'aimantation des spins I relaxe toujours mono-exponentiellement.

$$\frac{\partial M_{y'}^I}{\partial t} = - \frac{M_{y'}^I}{T_{1\rho,II}^t} \quad (\text{III-C-79})$$

$T_{1\rho,II}$  et  $T_{1\rho,II}^*$  sont alors déduits de  $T_{2,II}$  et  $T_{2,II}^*$  en remplaçant  $J^0(0)$  respectivement par  $J^0(2\omega_1)$  et  $J^0(\omega_1)$ .

Lorsque l'on est en extrême narrowing ( $\omega_I \tau \ll 1$ ) que le système soit faiblement ou fortement couplé, on retrouve toujours les mêmes relaxations des spins localisés que lors d'une mesure de  $T_{1z}$ .

### b. Application aux interactions proton-fluor dans $C_{10}H_{15}F$

Dans ce système faiblement couplé l'aimantation  $\alpha$  bloquée relaxe de façon mono-exponentielle, avec la constante de temps  $T_{1\rho,\alpha\alpha}^t$ . En utilisant un modèle de diffusion rotationnelle on a :

$$\frac{1}{T_{1\rho,\alpha\alpha}} = \frac{2}{3} \overline{M}_{\alpha\alpha} \left[ \frac{1.5\tau}{1 + 4\omega_{1\alpha}^2 \tau^2} + \frac{2.5\tau}{1 + \omega_{\alpha}^2 \tau^2} + \frac{\tau}{1 + 4\omega_{\alpha}^2 \tau^2} \right] \quad (\text{III-C-80})$$

$$\frac{1}{T_{1\rho,\alpha\alpha}^*} = \frac{2}{3} \bar{M}_{\beta\alpha}^* \left[ \frac{2\tau/3}{1 + \omega_{1\alpha}^2 \tau^2} + \frac{\tau/6}{1 + \Delta\omega^2 \tau^2} + \frac{\tau/2}{1 + \omega_{\alpha}^2 \tau^2} + \frac{\tau}{1 + \omega_{\beta}^2 \tau^2} + \frac{\tau}{1 + (\omega_{\alpha} + \omega_{\beta})^2 \tau^2} \right] \quad (\text{III-C-81})$$

Le minimum du  $T_{1\rho}$  est observé pour  $\omega_{1\alpha} \tau \approx 1$ , et l'on a alors :

$$\frac{1}{T_{1\rho,\alpha\alpha}^t} \approx \bar{M}_{\alpha\alpha} \frac{\tau}{1 + 4\omega_{1\alpha}^2 \tau^2} + \frac{4 \bar{M}_{\beta\alpha}^*}{9} \frac{\tau}{1 + \omega_{1\alpha}^2 \tau^2} \quad (\text{III-C-82})$$

En tenant compte du fait que  $\bar{M}_{HH} \gg \bar{M}_{FH}^*$ , le minimum du  $T_{1\rho}$  en proton correspond à  $\frac{4\omega_{1H}}{\bar{M}_{HH}}$ .

Sur la figure (III-24) nous avons représenté les courbes de  $T_{1\rho}$  et  $T_{1z}$  en proton et fluor. Les paramètres utilisés correspondent à ceux du paragraphe III-f.

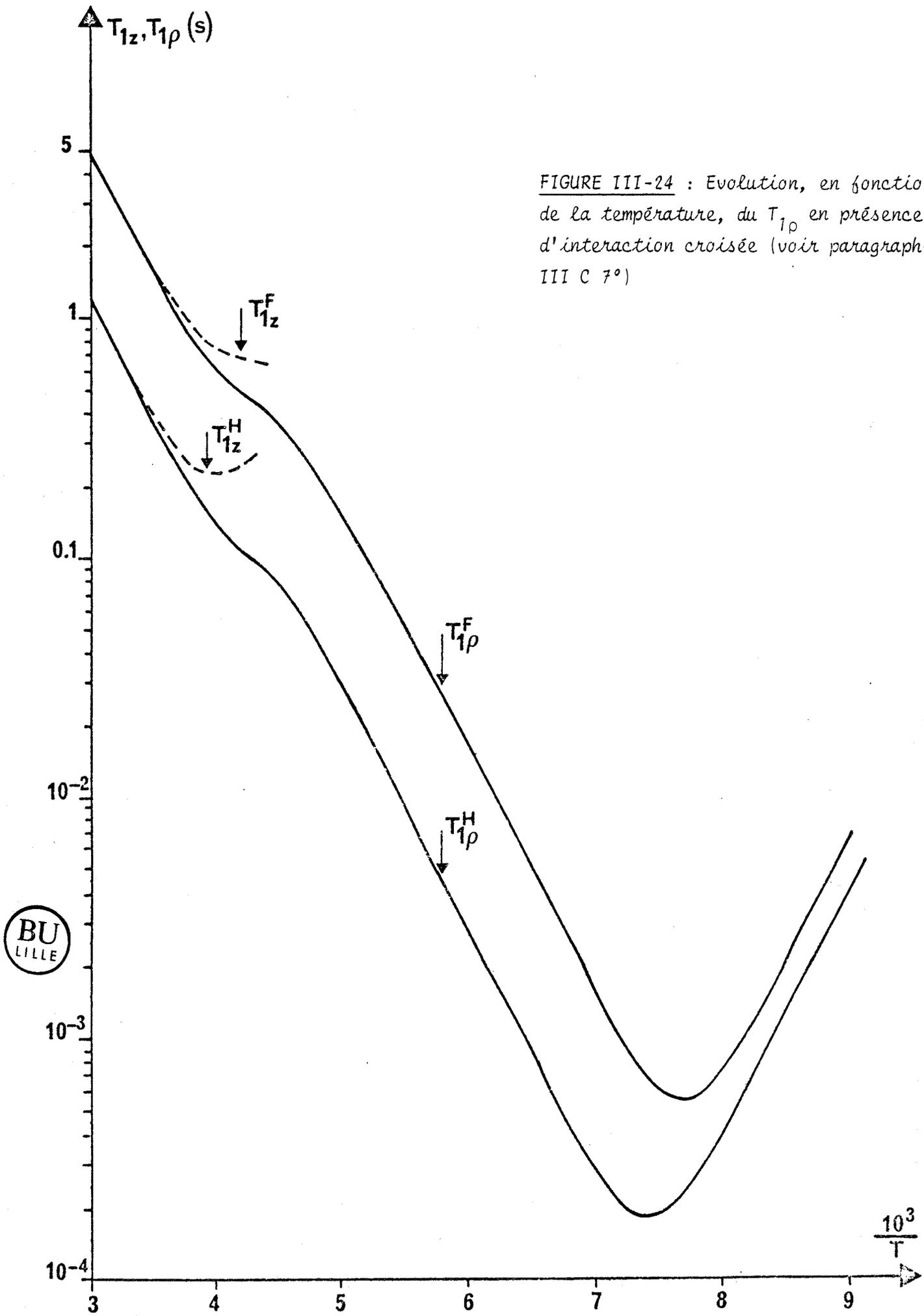


FIGURE III-24 : Evolution, en fonction de la température, du  $T_{1\rho}$  en présence d'interaction croisée (voir paragraphe III C 7°)

8)

Annexe au chapitre III :  
Unité utilisée en RMN pour exprimer  $M_2$  et  $T_1$

a) La formule (III-B-25) montre que les seconds moments sont homogènes à des pulsations au carré ( $\text{rad}^2/\text{s}^2$ ).

b) Historiquement, à cause de la faible sensibilité des spectromètres liée à l'impossibilité d'obtenir des champs  $H_0$  élevés, les mesures de RMN ont longtemps concerné presque exclusivement les interactions proton-proton.

De ce fait, les seconds moments ont été exprimés en Gauss<sup>2</sup> en divisant la relation (III-B-27) par  $\gamma_H^2$  ( $\frac{\omega^2}{\gamma_H^2} = H_0^2$  (Gauss<sup>2</sup>)) :

$$\begin{aligned} M_2 \text{ (H-H)} \text{ (G}^2\text{)} &= M_2 \text{ (H-H)} \text{ (rad}^2/\text{s}^2\text{)} / \gamma_H^2 \\ &= \frac{3}{5} \gamma_H^2 \hbar^2 I(I+1) \sum r_{kl}^{-6} \end{aligned}$$

avec :  $\gamma_H = 26\,752$  (rad/s/G)

$\hbar = 1.0546 \times 10^{-27}$  (erg.s)

$r$  en centimètre

ce qui entraîne :  $M_2 \text{ (H-H)} \text{ (G}^2\text{)} = 358.1 \sum r_{kl}^{-6}$  avec  $r$  en Angström.

Par exemple le second moment correspondant à deux protons distants de  $2 \text{ \AA}$  est :  $M_2 \text{ (H-H)} = 5.6 \text{ (G}^2\text{)}$ .

Dans ce cas, si on utilise des seconds moments en  $G^2$ , la valeur du  $T_{1Z}^H$  en seconde est obtenue en multipliant (III-B-43) par  $\gamma_H^2$  :

$$\frac{1}{T_{1Z}^H} \text{ (s)} = \frac{2}{3} \underbrace{\gamma_H^2}_{\left(\frac{\text{rad}}{\text{G}\cdot\text{s}}\right)^2} \underbrace{M_2 \text{ (H-H)}}_{G^2} \left[ L(\omega_H, \tau) + 4L(2\omega_H, \tau) \right]$$

Dans l'exemple précédent, si l'on suppose que les deux protons sont animés d'un mouvement de rotation diffusionnelle isotrope (définie chapitre III-B) avec  $\tau = 10^{-10}$  s, dans la zone de rétrécissement extrême ( $\omega_H \tau \ll 1$ ) le  $T_{1Z}^H$  peut se calculer de la façon suivante :

$$\frac{1}{T_{1Z}^H (s)} = \frac{10}{3} \underbrace{\gamma_H^2}_{\left(\frac{\text{rad}}{\text{G}\cdot\text{s}}\right)^2} \cdot \underbrace{M_2 (H-H)}_{G^2} \cdot \tau$$

$$\frac{1}{T_{1Z}^H (s)} = \frac{10}{3} (26752)^2 \times 5.6 \times 10^{-10}$$

$$T_{1Z}^H = 0.75 \text{ s}$$

c) Interaction homonucléaire entre des noyaux différents des protons

Dans ce cas, il suffit pour obtenir les seconds moments en  $G^2$ , de diviser par  $\gamma_{I \neq H}$  l'expression (III-B-27). On retrouve donc pratiquement le cas précédent. Exemple ( $I \equiv {}^{19}\text{F}$ ) pour l'hexafluorobenzène  $\text{C}_6\text{F}_6$ .

d) Interactions croisées

Dans le cas des interactions croisées entre spins différents (chapitre III-C), les seconds moments liés aux interactions dipolaires I-S s'écrivent (III-B-27) :

$$\underbrace{M_2 (I-S)}_{\frac{\text{rd}^2}{\text{s}^2}} = \frac{3}{5} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 I(I+1) \sum_{kp} r_{kp}^{-6}$$

Exprimée en  $G^2$  cette expression n'est pas a priori évidente. En effet, faut-il la diviser par  $\gamma_I^2$ ,  $\gamma_S^2$  ou  $\gamma_I \cdot \gamma_S$  ?

En pratique, on considère deux cas :

\* l'un des noyaux (I) est un proton

Dans ce cas on exprime usuellement  $M_2$  en  $G^2$  par rapport au proton en divisant (III-B-27) par  $\gamma_H^2$  (comme en a)).

On obtient alors les temps de relaxation "croisés" en multipliant par  $\gamma_H^2$  (comme en a)).

\* s'il n'y a pas de proton, on doit obligatoirement exprimer les seconds moments en  $(\text{rad}^2/\text{s}^2)$ .

D. Calcul des fonctions autocorrélation

1. Introduction

2. Modèle de Frenkel

3. Fonction  $F(t)$  des  $Y_m^2$

a. Description générale

b. Réorientation autour d'axes fixes

α) expressions générales

β) 1er exemple : rotation uniaxiale d'ordre  $n$

γ) 2ème exemple : molécule de symétrie  $T_d$  ou  $O_h$  dans un réseau cubique

c. Réorientations autour d'axes fixes et mobiles

α) expressions générales

β) application : expression du  $T_{12}$  classique

B1) expressions générales

B2) cas du rétrécissement extrême :  $\omega\tau \ll 1$

B3) rotations uniaxiales statiques

B4) réorientations cubiques statiques

B5) obtention du modèle BPP à partir du modèle à deux mouvements

d. Application au cas du fluoradamantane

α) description du modèle dynamique utilisé

β) expression des temps de relaxation



## 1. Introduction

Les réorientations moléculaires peuvent être étudiées par différentes techniques : relaxation diélectrique, diffusion Raman, diffusion incohérente des neutrons, RMN, etc... Dans tous les cas les résultats expérimentaux sont toujours liés aux fonctions de corrélation  $F(t)$  d'une fonction aléatoire  $f(\vec{r}, t)$  caractérisant l'état du système. L'interprétation précise de ces résultats expérimentaux nécessite donc le calcul de ces fonctions  $F(t)$ , ce qui ne peut se faire que dans le cadre de modèles dynamiques précis. Ceux-ci sont très variés, mais ils supposent presque toujours que les temps de saut sont négligeables devant les temps de résidence.

Nous avons introduit au chapitre (III-B) les modèles de diffusion rotationnelle. Ceux-ci supposent que les réorientations se font par des petits angles d'amplitude aléatoire. Ce modèle qui donne généralement de bons résultats dans les liquides est le plus utilisé car le plus simple. Les fonctions d'autocorrélation accessibles en RMN s'écrivent alors [11] ( $\tau_c = \tau_u$  ou  $\tau_j$ ) :

$$F(t) = F(0) \exp \left( - \frac{t}{\tau_c} \right) \quad (\text{III-D-1})$$

A l'état solide cristallin, la structure n'autorise généralement qu'un nombre fini de réorientations correspondant aux symétries du réseau cristallin et (ou) de la molécule. Le modèle de diffusion rotationnelle est souvent inadéquat et l'on doit utiliser un modèle de Frenkel. Dans le cadre de ce modèle, le calcul des fonctions d'autocorrélation ne peut se faire facilement qu'en utilisant la théorie des groupes.

Dans les cristaux moléculaires on rencontre très souvent des molécules de haute symétrie ( $D_{3h}$ ,  $C_{3v}$ , etc...) qui effectuent dans leur phase plastique 2 types de réorientations :

- \* une rotation autour de leur axe principal de symétrie
- \* un basculement de cet axe suivant différentes directions équivalentes du réseau cristallin (souvent cubique).

Par la suite nous allons calculer les fonctions d'autocorrélation correspondant à l'existence de ces deux types de réorientations. L'évaluation de la contribution inter moléculaire a été décrite par Virlet [5] mais ses résultats ne s'appliquent qu'aux structures ordonnées et non aux phases plastiques. Nous n'étudierons donc que les fonctions d'autocorrélation intramoléculaires, celles intermoléculaires pouvant être approchées à l'aide d'un modèle de diffusion rotationnelle. Dans ce qui va suivre, nous avons utilisé les travaux de Rigny [22], Virlet [5], Quiroga [20] et ceux d'Amoureux et Castelain [49].

## 2. Modèle de Frenkel

Considérons un vecteur  $\vec{r}$  lié à la molécule, pouvant prendre du fait des réorientations  $n$  positions d'équilibres équiprobables repérées par les angles polaires  $\Omega = (\theta, \varphi)$  dans le référentiel du laboratoire.

Soit  $f[\Omega(t)]$  une fonction aléatoire attachée au vecteur  $\vec{r}$ , décrivant dans le référentiel du laboratoire l'état de la molécule à l'instant  $t$  ( $f_i \equiv f(\vec{r}_i)$ ). Par définition, la fonction d'auto-corrélation associée à  $f$  s'écrit :

$$F(t) = \langle f[\Omega(0)] f^*[\Omega(t)] \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i,j=1}^n f_i^* f_j P_{ij}(t) \quad (\text{III-D-2})$$

$P_{ij}(t)$  représente la probabilité conditionnelle pour que  $\vec{r} = \vec{r}_j$  à l'instant  $t$  si  $\vec{r} = \vec{r}_i$  à  $t = 0$ .

Si on suppose que les réorientations suivent un processus de Markov stationnaire, l'évolution des probabilités est donnée par :

$$\frac{\partial P_{ij}(t)}{\partial t} = \sum_l P_{il}(t) \Pi_{lj} \quad (\text{III-D-3})$$

L'expression de la matrice  $\bar{\Pi}$  dépend du modèle dynamique considéré. Le calcul de la fonction d'auto-corrélation, qui passe donc par la résolution de l'équation (III-D-3), nécessite quelques hypothèses supplémentaires pour pouvoir appliquer la théorie des groupes :

- \* toutes les orientations que prend le vecteur  $\vec{r}$  au cours du temps se déduisent les unes des autres par des opérations de symétrie d'un groupe  $G$ .
- \* la probabilité par unité de temps pour qu'une réorientation ait lieu est identique pour toutes les opérations du groupe appartenant à la même classe ( hypothèse des forces centrales).

### 3. application à la R.M.N. : Fonction d'auto corrélation des harmoniques sphériques $Y_2^m$

#### a. Description générale

A l'état solide la relaxation nucléaire est très souvent liée aux fluctuations du couplage dipolaire entre les spins (chap. III-B). Dans ce cas la fonction caractérisant l'état du système est  $f(\Omega_H) = \frac{Y_2^m(\Omega_H)}{r^3}$ .

Le vecteur internucléaire  $\vec{r}$  est décrit par les coordonnées polaires  $\Omega_H = (\theta_H, \varphi_H)$  dans le référentiel du laboratoire défini avec  $\vec{H}_0$  suivant Oz. Par la suite nous supposerons toujours que la molécule est rigide:  $r = \text{cste}$ . Le calcul de la fonction d'auto corrélation intramoléculaire liée au couplage dipolaire se ramène donc à celui de la fonction d'auto-corrélation des harmoniques sphériques d'ordre 2 :

$$F^m(t) = \langle Y_2^{m*}(0) Y_2^m(t) \rangle \quad (\text{III-D-4})$$

#### b. Réorientations autour d'axes fixes

##### a) Expressions générales

On considère le cas où les axes de réorientation de la molécule sont fixes dans le repère du laboratoire. Un exemple courant est celui des molécules de symétrie axiale ( $C_{3v}$  par exemple) effectuant dans une phase ordonnée des rotations autour de leur axe moléculaire principal.

Dans le repère du laboratoire on peut écrire [20] :

$$f(\Omega_H) = Y_2^m(\Omega_H) = \sum_{m'=-2}^2 D_2^{m'm}(\omega_H) \cdot Y_2^{m'}(\Omega_f) \quad (\text{III-D-5})$$

\*  $\Omega_f = (\theta_f, \varphi_f)$  repère le vecteur  $\vec{r}$  dans le référentiel fixe (moléculaire ou cristallin suivant les cas).

\* les éléments de la matrice de Wigner  $D_2^{m'm}(\omega_H)$  représentent dans l'espace des  $Y_2^m$  la rotation d'angle d'Euler  $\omega_H = (\alpha_H, \beta_H, \gamma_H)$  amenant le référentiel fixe en coïncidence avec celui du laboratoire (fig. III-25).

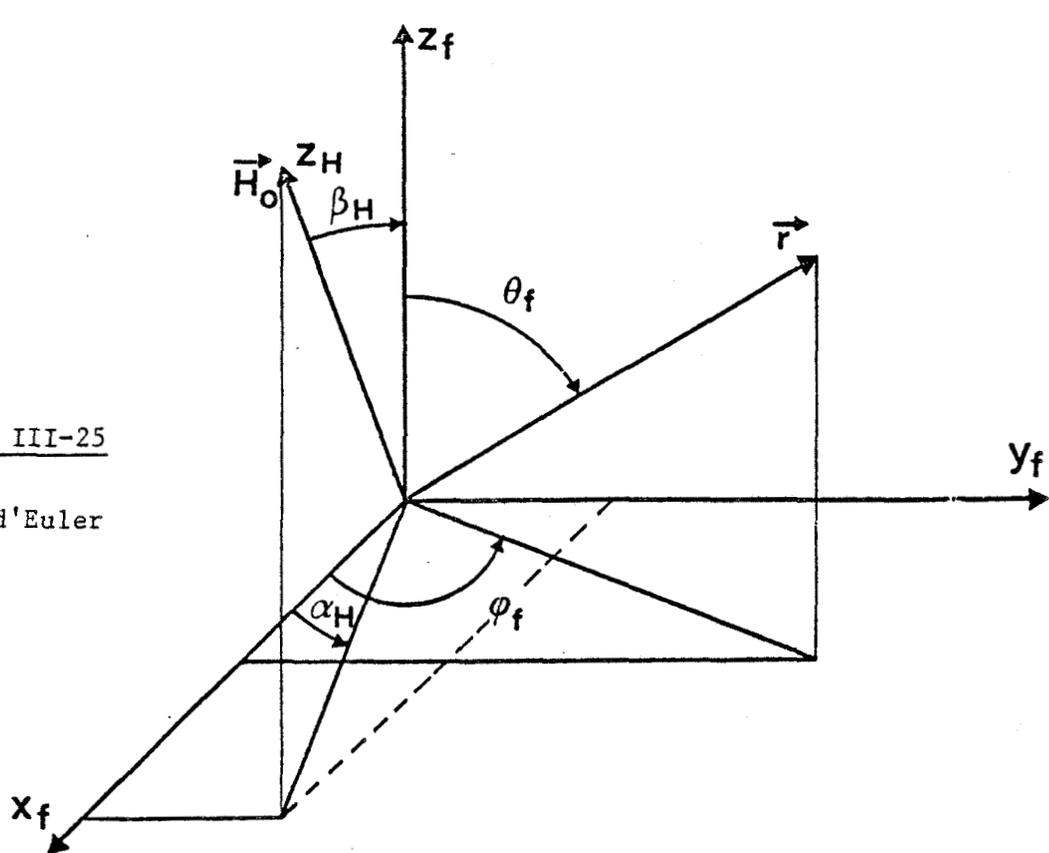


Figure III-25

Angles d'Euler

Les orientations d'équilibre de la molécule dans le repère fixe sont décrites par le groupe de symétrie G. Il est donc possible de décomposer  $f(\Omega_f) = Y_2^m(\Omega_f)$  en une combinaison linéaire de fonctions adaptées à ce groupe G. Ces fonctions  $\phi$  forment une base de dimension  $d_\mu$  pour les différentes représentations irréductibles  $\Gamma_\mu$  du groupe G :

$$\phi_{K,i}^\mu(\Omega_f) = \sum_{m=-2}^2 a_{K,i}^{m\mu} Y_2^m(\Omega_f) \quad \text{(III-D-6)}$$

L'indice K qui indique la dimension de la représentation irréductible varie de 1 à  $d_\mu$ . Celui de dégénérescence i qui varie de 1 à  $n_\mu$  indique le nombre de fois où la représentation  $\Gamma_\mu$  apparaît dans la réduction. Les coefficients  $a_{K,i}^{m\mu}$  sont des caractéristiques propres à chaque groupe de symétrie tabulés dans la référence [48].

En utilisant (III-D-5 et 6) on obtient donc :

$$f(\Omega_H) = Y_2^m(\Omega_H) = \sum_{\mu,K,i} B_{K,i}^{m\mu}(\omega_H) \phi_{K,i}^\mu(\Omega_f) \quad \text{(III-D-7)}$$

$$\text{Avec } B_{K,i}^{m\mu}(\omega_H) = \sum_{m'=-2}^2 a_{K,i}^{m'\mu*} D_2^{m'm}(\omega_H) \quad \text{(III-D-8)}$$

L'expression de la fonction d'auto corrélation  $F^m(t)$  (III-D-4) devient donc :

$$F^m(t) = \sum_{\mu} \frac{e^{-t/\tau_\mu}}{d_\mu} \sum_{ij} \left[ \sum_K B_{K,i}^{m\mu*}(\omega_H) B_{K,j}^{m\mu}(\omega_H) \right] \times \left[ \sum_K \phi_{K,i}^{\mu*}(\Omega_f) \phi_{K,j}^\mu(\Omega_f) \right] \quad \text{(III-D-9)}$$

Avec 
$$\frac{1}{\tau_\mu} = \sum_{\nu} \frac{n_\nu}{\tau_\nu} \left[ 1 - \frac{\chi_\mu(Q_\nu)}{d_\mu} \right] \quad (\text{III-D-10})$$

- \*  $\chi_\mu(Q_\nu)$  est le caractère de la classe  $Q_\nu$  dans la représentation  $\Gamma_\mu$
- \* la somme sur  $\nu$  est effectuée sur toutes les classes de G
- \*  $n_\nu$  est le nombre d'éléments de la classe  $Q_\nu$
- \*  $\tau_\nu^{-1}$  est la probabilité par unité de temps d'avoir une réorientation de la classe  $Q_\nu$ .

Si chaque représentation irréductible n'apparaît qu'une fois (pas de dégénérescence), la relation (III-D-9) se simplifie :

$$F^m(t) = \sum_{\mu} \frac{e^{-t/\tau_\mu}}{d_\mu} \sum_K \left| B_K^{m\mu}(\omega_H) \right|^2 \sum_K \left| \phi_K^{\mu}(\Omega_F) \right|^2 \quad (\text{III-D-11})$$

Le grand avantage de cette décomposition en fonctions adaptées aux symétries réside dans le fait que toute l'information sur l'orientation de l'échantillon par rapport au champ  $\vec{H}_0$  est entièrement contenue dans les termes  $B_{K,i}^{m\mu}(\omega_H)$ .

Généralement les études en RMN s'effectuent sur un échantillon de poudre et dans ce cas il faut prendre la moyenne sur  $\omega_H$ . Les propriétés d'orthogonalité des matrices de Wigner montrent que [20] :

$$\overline{B_{K,i}^{m\mu*} B_{K,j}^{m\mu}} = \frac{1}{5} \sum_{m=-2}^2 a_{K,i}^{m\mu} a_{K,j}^{m\mu*} \quad (\text{III-D-12})$$

A partir de maintenant les valeurs se rapportant à un échantillon de poudre seront toujours surmontées d'une barre. Sur monocristal, les valeurs ne dépendant pas de l'orientation du champ  $\vec{H}_0$  par rapport au réseau seront aussi surmontées d'une barre.

\* Dans le cas général  $F^m(t)$  est composé de plusieurs exponentielles en nombre égal, au maximum, au nombre de représentations irréductibles du groupe G, moins une. En effet, pour la représentation identité  $\tau_\mu$  est infini.

\* Si toutes les réorientations du groupe G ont la même probabilité, tous les  $\tau_\mu$  deviennent identiques et  $F^m(t)$  devient alors une simple exponentielle. Dans ce cas le modèle de Frenkel et celui de diffusion rotationnelle conduisent à la même forme mathématique pour  $F^m(t)$ .

$\beta$ ) 1er exemple : rotation d'ordre n

Dans cet exemple, traité en détail par Quiroga [20, page 24], le repère fixe est celui moléculaire avec l'axe oz confondu avec celui de la rotation d'ordre n.

L'auteur montre que pour les groupes  $C_n$  ( $n=2,3,4$ ) une représentation donnée peut apparaître plusieurs fois dans la réduction des  $Y_2^m(\Omega_f)$ . Les indices  $i$  et  $j$  de l'expression (III-D-9) peuvent être différents de 1, ce qui implique l'existence de termes "croisés" dans  $F^m(t)$ , entre fonctions adaptées différentes. Ces termes, notés  $S^n$  ( $n=2,3,4$ ) seront explicités par la suite (tableau III-9).

Pour les groupes  $C_n$  avec  $n \geq 5$  l'indice  $i$  de dégénérescence est toujours égal à 1 et on peut utiliser l'expression simplifiée (III-D-11). Nous ne donnerons ici que les résultats concernant les échantillons de poudre pour lesquels on retrouve l'expression de Boddemberg et Moreno [24] :

$$4. \overline{F^m(t)} = 3 (\sin^2 2\theta e^{-t/\tau_{r1}} + \sin^4 \theta e^{-t/\tau_{r2}}) + (3\cos^2 \theta - 1)^2 \Psi_m \quad (\text{III-D-13})$$

$\theta$  est l'angle entre  $\vec{r}$  et l'axe de rotation. Avec ( $q = 1$  ou  $2$ ) :

$$\frac{1}{\tau_{r_q}} = 2 \sum_p \frac{\sin^2 \frac{\pi q}{p}}{\tau_{mp}} \quad (\text{III-D-14})$$

$\tau_{mp}$  est le temps que la molécule doit attendre avant d'effectuer une rotation uniaxiale de  $\pm \frac{2\pi}{p}$ , où  $p$  est l'ordre d'une des rotations uniaxiales permises par le groupe  $C_n$  ( $n$  et  $p$  sont des entiers).

$\gamma$ ) 2ème exemple : molécule de symétrie  $T_d$  ou  $O_h$  dans un réseau cubique

Cet exemple correspond aux molécules  $C_{10}H_{16}$ ,  $CBr_4$ ,  $SiF_6 \dots$  dans leur phase plastique. Dans ce cas le repère fixe est confondu avec les axes d'ordre 4 du réseau cristallin cubique. L'indice de dégénérescence  $i$  est toujours égal à 1 et on peut utiliser l'expression simplifiée (III-D-11).

Seules les représentations irréductibles  $T_2$  et  $E$  du groupe cubique  $O$  (avec les temps de corrélation  $\tau_T$  et  $\tau_E$ ) apparaissent dans les fonctions d'auto corrélation des  $Y_2^m$ . Celles ci se mettent alors sous la forme [3 et 50] :

$$F^m(t) = \sum_{\alpha}^{T_2, E} H_{\alpha}^m \overline{A_{\alpha}} e^{-t/\tau_{\alpha}} \quad (\text{III-D-15})$$

$\alpha$	$\tau_{\alpha}^{-1}$	$\bar{A}_{\alpha}$	$\frac{24}{5} H_{\alpha}^0$	$\frac{24}{5} H_{\alpha}^1$	$\frac{24}{5} H_{\alpha}^2$
$T_2$	$\frac{4}{3\tau_{c4}} + \frac{2}{3\tau_{c'2}} + \frac{1}{\tau_{c3}} + \frac{4}{3\tau_{c2}}$	$\frac{3}{2} (1-y_r)$	$12 (1-y_h)$	$8y_h$	$2 (3-y_h)$
E	$\frac{1}{\tau_{c4}} + \frac{1}{\tau_{c'2}} + \frac{3}{2\tau_{c3}}$	$\frac{1}{2}(3y_r-1)$	$6(3y_h-1)$	$12 (1-y_h)$	$3 (1+y_h)$

Tableau III-7

\* Le temps  $\tau_{c\beta}$  ( $\beta = 2, 2', 3, 4$ ) représente le temps que la molécule doit attendre avant de se réorienter suivant l'un quelconque des axes appartenant à cette classe  $\beta$  du groupe 0.

\*  $y_{\gamma}$  ( $\gamma = r$  ou  $h$ ) =  $X_{\gamma}^4 + Y_{\gamma}^4 + Z_{\gamma}^4$ . Les  $X_{\gamma}$ ,  $Y_{\gamma}$ ,  $Z_{\gamma}$  sont les coordonnées réduites par rapport aux axes  $\langle 001 \rangle$  du réseau cristallin cubique de  $\vec{H}_0$  ( $y_h$ ) ou de  $\vec{r}$  ( $y_r$ ).

\* Dans le cas d'un échantillon de poudre, on montre successivement que :

$$\bar{y}_h = \frac{3}{5} \quad \text{(III-D-16)}$$

$$\bar{H}_{\alpha}^m = 1 \quad \text{(III-D-17)}$$

$$\left. \begin{aligned} \bar{F}^m(t) &= \sum_{\alpha} \bar{A}_{\alpha} e^{-t/\tau_{\alpha}} \end{aligned} \right\} \forall m \quad \text{(III-D-18)}$$

c. Réorientations autour d'axes fixes et mobiles : groupes 0 et  $C_n$

a) Expressions générales

Dans la plupart des dérivés monosubstitués de l'adamantane, la symétrie moléculaire  $C_{2v}$  ou  $C_{3v}$  est responsable de l'existence de 2 types de mouvements (groupes  $C_n$  et 0) :

\* Une rotation uniaxiale d'ordre  $n$  autour de l'axe de symétrie moléculaire. Cette rotation est caractérisée par les temps de résidence  $\tau_{mp}$ .

\* Un basculement de l'axe de symétrie moléculaire entre différentes positions d'équilibre respectant la symétrie cubique. Ce basculement est caractérisé par les temps de résidence  $\tau_{c\beta}$ .

Comme nous venons de le faire (III-b-γ) on décompose d'abord  $f(\Omega_H)$  dans le référentiel cristallin ( $\Omega_C = \theta_C, \varphi_C$ ) en utilisant des fonctions adaptées à la symétrie du groupe O. Comme nous l'avons déjà indiqué chaque représentation irréductible n'intervenant qu'une seule fois dans la réduction, l'indice de dégénérescence  $i$  disparaît de (III-D-7) :

$$f(\Omega_H) = Y_2^m(\Omega_H) = \sum_{\mu} T_{2,E} \sum_{K=1} B_K^{m\mu}(\omega_H) \Phi_K^{\mu}(\Omega_C) \quad (\text{III-D-19})$$

$$\text{Avec : } \Phi_K^{\mu}(\Omega_C) = \sum_{m'=-2}^2 a_K^{m'\mu} Y_2^{m'}(\Omega_C) \quad (\text{III-D-20})$$

$$B_K^{m\mu}(\omega_H) = \sum_{m'=-2}^2 a_K^{m'\mu*} D_2^{m'm}(\omega_H) \quad (\text{III-D-21})$$

Les différents termes de ces 3 expressions ayant les mêmes significations qu'au (III-b).

Si on introduit maintenant les rotations uniaxiales, les différents  $Y_2^{m'}(\Omega_C)$  vont à leur tour pouvoir s'exprimer en utilisant des fonctions adaptées au groupe  $C_n$ . Les représentations irréductibles des groupes  $C_n$  étant unidimensionnelles, l'indice équivalent à  $K$  disparaît dans (III-D-7).

$$Y_2^{m'}(\Omega_C) = \sum_{\lambda,j} \sum_{m''=-2}^2 D_2^{m''m'}(\omega_C) b_j^{m''\lambda*} \Psi_j^{\lambda}(\Omega_M) \quad (\text{III-D-22})$$

$\Omega_M = (\theta_M, \varphi_M)$  sont les coordonnées polaires de  $\vec{r}$  dans le référentiel moléculaire.  $j$  est l'indice de dégénérescence donnant le nombre de fois où la représentation  $\lambda$  intervient dans la réduction du groupe  $C_n$ . Pour  $n \geq 5$ , l'indice  $j$  est toujours égal à 1 et disparaît donc. Les fonctions  $\Psi_j^{\lambda}(\Omega_M)$  sont les fonctions adaptées au groupe  $C_n$  :

$$\Psi_j^{\lambda}(\Omega_M) = \sum_{m''=-2}^2 b_j^{m''\lambda} Y_2^{m''}(\Omega_M) \quad (\text{III-D-23})$$

Les éléments de la matrice de Wigner  $D_2^{m''m'}(\omega_C)$  décrivent dans l'espace des  $Y_2$  la rotation d'angle d'Euler  $\omega_C = (\alpha_C, \beta_C, \gamma_C)$  amenant le référentiel moléculaire en coincidence avec le référentiel cristallin.

En tenant compte de (III-D-19,20,22) la fonction  $f(\Omega_H)$  s'écrit donc :

$$f(\Omega_H) = Y_2^m(\Omega_H) = T_{2,E} \sum_{\mu} \sum_{K=1} \sum_{\lambda,j} B_K^{m\mu}(\omega_H) R_{K,j}^{\mu\lambda}(\omega_C) \psi_j^{\lambda}(\Omega_M) \quad (\text{III-D-24})$$

$$\text{Avec } R_{K,j}^{\mu\lambda}(\omega_C) = \sum_{m'=-2}^2 a_K^{m'\mu} \sum_{m''=-2}^2 D_2^{m''m'}(\omega_C) b_j^{m''\lambda*} \quad (\text{III-D-25})$$

Les  $R_{K,j}^{\mu\lambda}(\omega_C)$  sont les fonctions rotateurs adaptées aux symétries 0 et  $C_n$ .  
La fonction d'auto-corrélation peut alors être écrite [20] sous la forme :

$$F^m(t) = T_{2,E} \sum_{\mu} \left[ \sum_K |B_K^{m\mu}(\omega_H)|^2 \right] \sum_{\lambda} \frac{e^{-t(\frac{1}{\tau_{\mu}} + \frac{1}{\tau_{\lambda}})}}{d_{\mu} \cdot d_{\lambda}} \sum_{j,j'} \left[ \sum_K \left\{ R_{K,j}^{\mu\lambda}(\omega_C) R_{K,j'}^{\mu\lambda*}(\omega_C) \right\} \times \left\{ \psi_j^{\lambda}(\Omega_M) \psi_{j'}^{\lambda*}(\Omega_M) \right\} \right] \quad (\text{III-D-26})$$

On constate sur la formule précédente que toute la dépendance de l'échantillon par rapport à  $\vec{H}_0$  a été concentrée dans le premier terme auquel (III-D-12) s'applique dans le cas d'un échantillon de poudre. La description du vecteur internucléaire  $\vec{r}$  dans le repère moléculaire est concentrée dans la dernière parenthèse ( $\psi_j^{\lambda} \psi_{j'}^{\lambda*}$ ). La parenthèse intermédiaire avec les rotateurs décrit l'orientation du repère moléculaire par rapport au repère cristallin cubique. Lorsque la rotation uniaxiale est d'ordre supérieur à 4 ( $n \geq 4$ ) les indices de dégénérescence  $j$  et  $j'$  disparaissent et l'on obtient l'équation simplifiée :

$$F^m(t) = T_{2,E} \sum_{\mu} \left[ \sum_K |B_K^{m\mu}(\omega_H)|^2 \right] \sum_{\lambda} \left[ \sum_K |R_K^{\mu\lambda}(\omega_C)|^2 \right] |\psi^{\lambda}(\Omega_M)|^2 \frac{e^{-t(\frac{1}{\tau_{\mu}} + \frac{1}{\tau_{\lambda}})}}{d_{\mu} \cdot d_{\lambda}} \quad (\text{III-D-27})$$

Quel que soit l'ordre  $n$  de la rotation uniaxiale, on peut finalement écrire :

$$F^m(t) = \langle Y_2^{m*}(0) Y_2^m(t) \rangle = \sum_{\alpha=1}^6 H_{\alpha}^m (\overline{M_{\alpha}} \overline{Q_{\alpha}} + \overline{S_{\alpha}^n}) e^{-t/\tau_{\alpha}} \quad (\text{III-D-28})$$

\* les  $H_\alpha^m$  décrivant l'orientation de  $\vec{H}_0$  par rapport à l'échantillon monocristallin sont décrits dans le tableau III-7 :  $H_1^m = H_2^m = H_3^m = H_{T_2}^m$  et  $H_4^m = H_5^m = H_6^m = H_E^m$ . Lorsque l'échantillon est en poudre on a  $H_\alpha^m = 1 \quad \forall m, \alpha$ .

\* Les termes  $\overline{M}_\alpha = \overline{M}_{\alpha+3} = |Y_2^{\alpha-1}(\vec{r})|^2$  décrivent le vecteur internucléaire  $\vec{r}$  dans le repère moléculaire.

\* L'orientation de l'axe moléculaire dans le réseau cubique est décrite par les termes  $\overline{Q}_\alpha \cdot y_m = X_m^4 + Y_m^4 + Z_m^4$  avec  $X_m, Y_m, Z_m$  les coordonnées réduites de l'axe moléculaire par rapport aux axes  $\langle 001 \rangle$  du réseau cubique.

\* Les termes  $\overline{S}_\alpha^n$  proviennent de la dégénérescence des fonctions  $\psi_j^\lambda$  décrivant les groupes  $C_n$  lorsque  $n \leq 4$ . Ils sont donnés dans le tableau III-9 pour les directions particulières intéressantes de l'axe moléculaire :  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$  ou de façon équivalente  $y_m = 1, \frac{1}{3}$  ou  $\frac{1}{2}$ . Les termes  $\overline{S}_\alpha^n$  pour  $\alpha \geq 4$  s'obtiennent à partir de ce tableau par la relation :  $\overline{S}_\alpha^n = -\overline{S}_{\alpha+3}^n$  (III-D-29)

$\alpha$	1	2	3	4	5	6
$\frac{1}{\tau_\alpha}$	$\frac{1}{\tau_T}$	$\frac{1}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_{r1}}$	$\frac{1}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_{r2}}$	$\frac{1}{\tau_E}$	$\frac{1}{\tau_E} + \frac{1}{\tau_{r1}}$	$\frac{1}{\tau_E} + \frac{1}{\tau_{r2}}$
$2\overline{Q}_\alpha$	$3(1-y_m)$	$4y_m$	$3-y_m$	$3y_m-1$	$4(1-y_m)$	$1+y_m$
$8.\overline{M}_\alpha$	$2(3\cos^2\theta-1)^2$	$3\sin^2 2\theta$	$3\sin^4 \theta$	$2(3\cos^2\theta-1)^2$	$3\sin^2 2\theta$	$3\sin^4 \theta$

Tableau III - 8

n	y <sub>m</sub>	$\overline{S_1^n}$	$\overline{S_2^n}$	$\overline{S_3^n}$
2	1/2	$-\frac{3}{8} \sin^2 \theta \left[ (1-3\cos^2 \theta) \cos 2\varphi + \frac{3}{4} \sin^2 \theta \cos 4\varphi \right]$	$+\frac{3}{8} \sin^2 2\theta \cos 2\varphi$	0
3	1/3	0	$\frac{\sqrt{2}}{2} \sin^3 \theta \cos \theta \cos 3\varphi \leftarrow \rightarrow =$	
4	1	0	$+\frac{3}{8} \sin^4 \theta \cos 4\varphi$	0
	1/2	0	$-\frac{9}{32} \sin^4 \theta \cos 4\varphi$	0

Tableau III - 3

θ et φ dans les tableaux (III-8 et III-3) décrivent  $\vec{r}$  dans le repère moléculaire :  $\Omega_M = (\theta_M, \varphi_M)$

θ est l'angle entre  $\vec{r}$  et l'axe moléculaire et φ est l'angle azimuthal de  $\vec{r}$  autour de cet axe moléculaire. Comme le tableau (III-3) est donné exclusivement pour l'axe moléculaire suivant les directions particulières (001), (111) et (110), φ est défini à partir du plan (110) contenant les 3 directions précédentes.

Pour le groupe C<sub>2</sub>, τ<sub>r<sub>2</sub></sub> = ∞

Pour le groupe C<sub>3</sub>, φ=0 ou π pour  $\vec{r}$  respectivement suivant (110) et (001). A partir des relations précédentes on retrouve bien le fait que F<sup>m</sup>(t) est identique pour  $\vec{r}(\theta, \varphi)$  et  $-\vec{r}(\pi-\theta, \varphi+\pi)$ .

β) Application : expression du T<sub>1z</sub> intra-moléculaire classique

β1) expression générale

Rappelons que l'expression du T<sub>1z</sub> classique pour un système de spins I identiques (III-C-27) :

$$T_{1z}^{-1} = \frac{2}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{i \neq j} [J_{ij}^1(\omega_0) + 4 J_{ij}^2(2\omega_0)]$$

La molécule étant rigide, pour le terme intra-moléculaire on peut écrire :

$$J_{ij}^m(\omega) = r_{ij}^{-6} \int_0^\infty \cos(\omega t) F_{ij}^m(t) dt$$

Dans ce cas En utilisant l'expression (III-D-28), on obtient :

$$T_{1z}^{-1}(\text{intra}) = \frac{2}{5} \gamma^4 h^2 I(I+1) \sum_{\alpha=1}^6 [H_{\alpha}^1 L(\omega_0, \tau_{\alpha}) + 4H_{\alpha}^2 L(2\omega_0, \tau_{\alpha})] \sum_{i \neq j} \frac{\overline{M_{\alpha}^{ij}} \overline{Q_{\alpha}} + \overline{S_{\alpha}^{n,ij}}}{r_{ij}^6} \quad (\text{III-D-30})$$

En introduisant le second moment intra moléculaire sur poudre ( III-B-27) on trouve l'expression simple suivante :

$$T_{1z}^{-1}(\text{intra}) = \frac{2}{3} \overline{M_2} (I-I, \text{intra}) \sum_{\alpha=1}^6 \overline{\Psi_{\alpha}} [H_{\alpha}^1 L(\omega_0, \tau_{\alpha}) + 4H_{\alpha}^2 L(2\omega_0, \tau_{\alpha})] \quad (\text{III-D-31})$$

Avec  $\overline{\Psi_{\alpha}} = \frac{\sum_{i \neq j} [\overline{M_{\alpha}^{ij}} \overline{Q_{\alpha}} + \overline{S_{\alpha}^{n,ij}}] r_{ij}^{-6}}{\sum_{i \neq j} r_{ij}^{-6}}$  (III-D-32)

et  $\sum_{\alpha=1}^6 \overline{\Psi_{\alpha}} = 1$  (III-D-33)

Pour un échantillon de poudre, l'équation (III-D-31) se simplifie ( $\overline{H_{\alpha}^m} = 1$ ) :

$$\overline{T_{1z}^{-1}}(\text{intra}) = \frac{2}{3} \overline{M_2} (I-I, \text{intra}) \sum_{\alpha=1}^6 \overline{\Psi_{\alpha}} [L(\omega_0, \tau_{\alpha}) + 4L(2\omega_0, \tau_{\alpha})] \quad (\text{III-D-34})$$

β2) Cas du rétrécissement extrême :  $\omega_0 \tau_{\alpha} \ll 1$

On peut remplacer  $L(\omega, \tau_{\alpha})$  par  $\tau_{\alpha}$  dans (III-D-31) :

$$T_{1z}^{-1}(\text{intra}) = \frac{10}{3} \overline{M_2} (I-I, \text{intra}) \sum_{\alpha=1}^6 \overline{\Psi_{\alpha}} \tau_{\alpha} \quad (\text{III-D-35})$$

La comparaison des équations (III-D-35) et (III-D-34) pour  $\omega_0 \tau_{\alpha} \ll 1$ , montre que le  $T_{1z}(\text{intra})$  est alors identique sur poudre et sur monocristal. Dans la zone du rétrécissement extrême, une expérience sur monocristal n'apporte donc pas plus de renseignements qu'une expérience sur poudre.

### β3) Rotations uniaxiales statiques

Considérons le cas où dans une certaine gamme de température, les rotations uniaxiales deviennent très lentes :

$$\tau_{r1} = \tau_{r2} = \infty \rightarrow \tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = \tau_T \text{ et } \tau_4 = \tau_5 = \tau_6 = \tau_E$$

A partir de (III-D-31) on obtient donc :

$$\begin{aligned} \tau_{12}^{-1}(\text{intra}) = \frac{10}{3} \overline{M}_2 (I-I, \text{intra}) & \left[ \frac{\overline{C}}{3} [y_h L(\omega_0, \tau_T) + (3-y_h) L(2\omega_0, \tau_T)] \right. \\ & \left. + \frac{1-\overline{C}}{2} [(1-y_h) L(\omega_0, \tau_E) + (1+y_h) L(2\omega_0, \tau_E)] \right] \end{aligned} \quad (\text{III-D-36})$$

$$\text{Avec } \overline{C} = \sum_{\alpha=1}^3 \overline{\Psi}_{\alpha}$$

Cette relation est analogue à celle que l'on obtiendrait dans le cas d'un groupe cubique simple (III-D-15), mais moyennée sur tous les vecteurs se déduisant les uns des autres par symétrie moléculaire  $C_n$ .

#### B4) Réorientations cubiques statiques

Dans le cyanoadamantane [46], en-dessous de 250 K, les réorientations cubiques deviennent suffisamment lentes pour ne plus influencer  $T_{12}$  :

$\tau_T$  et  $\tau_E \gg \frac{1}{\omega_0}$ . On peut alors écrire  $\tau_T = \tau_E = \infty$ , et donc d'après le tableau III-8 :

$$\tau_2 = \tau_5 = \tau_{r1} \quad \text{et} \quad \tau_3 = \tau_6 = \tau_{r2}$$

L'expression du  $T_{12}$  est alors identique à celle obtenue dans le cas d'une rotation uniaxiale simple (III-D-13) lorsque l'effet d'orientation de l'axe moléculaire par rapport au réseau cristallin n'intervient pas. C'est-à-dire sur poudre ou en extrême narrowing pour la rotation uniaxiale.

\* poudre :

$$\begin{aligned} \overline{\tau_{12}^{-1}}(\text{intra}) = \frac{2}{3} \overline{M}_2 (I-I, \text{intra}) & \left[ (\overline{\Psi}_2 + \overline{\Psi}_5) (L(\omega_0, \tau_{r1}) + 4L(2\omega_0, \tau_{r1})) \right. \\ & \left. + (\overline{\Psi}_3 + \overline{\Psi}_6) (L(\omega_0, \tau_{r2}) + 4L(2\omega_0, \tau_{r2})) \right] \end{aligned} \quad (\text{III-D-37})$$

\* cas du rétrécissement extrême :  $\omega_0 \tau_r \ll 1$

$$\overline{\tau_{12}^{-1}} = \frac{10}{3} \overline{M}_2 (I-I, \text{intra}) \left[ (\overline{\Psi}_2 + \overline{\Psi}_5) \tau_{r1} + (\overline{\Psi}_3 + \overline{\Psi}_6) \tau_{r2} \right] \quad (\text{III-D-38})$$

En reportant les expressions de  $\overline{M}_{\alpha}$ ,  $\overline{Q}_{\alpha}$  et  $\overline{S}_{\alpha}^n$  données par les tableaux III-8 et III-9 dans (III-D-32) on vérifie que :

$$\overline{\Psi}_2 + \overline{\Psi}_5 = \frac{3}{4} \sum_{i \neq j} \sin^2 2\theta_{ij} \cdot r_{ij}^{-6} / \sum_{i \neq j} r_{ij}^{-6}$$

$$\overline{\Psi}_3 + \overline{\Psi}_6 = \frac{3}{4} \sum_{i \neq j} \sin^4 \theta_{ij} \cdot r_{ij}^{-6} / \sum_{i \neq j} r_{ij}^{-6}$$

B5) *Obtention des modèles BPP à partir du modèle à 2 mouvements*

Les rotations diffusionnelles isotrope ( $\tau_i$ ) ou uniaxiale ( $\tau_u$ ) peuvent être facilement obtenues à partir du modèle précédent à 2 mouvements dans le cas d'échantillons de poudre ( $H_\alpha^m = 1$ ).

\* cas de la rotation diffusionnelle isotrope

Le remplacement de  $\tau_\alpha$  ( $\alpha = 1 \text{ à } 6$ ) par  $\tau_i$  dans

l'équation (III-D-31) permet de retrouver la relation classique

$$\overline{T_{1z}^{-1}} = \frac{2}{3} \overline{M_2(I-I)} \left[ L(\omega_0, \tau_i) + 4L(2\omega_0, \tau_i) \right] \quad (\text{III-D-39})$$

\* cas de la rotation diffusionnelle uniaxiale. On annule les deux vitesses de corrélation relatives exclusivement au groupe cubique ( $\tau_1^{-1} = \tau_4^{-1} = 0$ ) et on égale les quatre autres :

$$\tau_2 = \tau_3 = \tau_5 = \tau_6 = \tau_u$$

A partir de l'équation (III-D-31), on obtient alors l'équation classique :

$$\overline{T_{1z}^{-1}} = \frac{2}{3} (\bar{\psi}_2 + \bar{\psi}_3 + \bar{\psi}_5 + \bar{\psi}_6) \overline{M_2(I-I)} \left[ L(\omega_0, \tau_u) + 4L(2\omega_0, \tau_u) \right] \quad (\text{III-D-40})$$

Avec  $(\bar{\psi}_2 + \bar{\psi}_3 + \bar{\psi}_5 + \bar{\psi}_6) \approx 3/4$

d. Application au cas du fluoroadamantane

a) Description du modèle dynamique utilisé

L'analyse de la structure de la phase plastique (chap. II) a montré que l'axe moléculaire C-F est suivant les directions  $\langle 111 \rangle$  du réseau cristallin cubique :  $y_m = 1/3$ .

Les réorientations se décomposent donc en 2 catégories :

\* des rotations uniaxiales de  $\pm \frac{2\pi}{3}$  autour de l'axe dipolaire C-F

$$\tau_{r1} = \tau_{r2} = \frac{2\tau_{m3}}{3}$$

\* Un basculement de cet axe C-F suivant les directions  $\langle 111 \rangle$ . Nous supposons (en accord avec l'hypothèse des forces centrales) que le fluor ne saute que vers des positions  $\langle 111 \rangle$  proches voisines.

Les réorientations  $C_4$  du groupe cubique sont donc les seules qui existent :

$$\tau_T = \frac{3}{4} \tau_{C4} \quad \tau_E = \tau_{C4}$$

b) Expressions des temps de relaxation

Les fonctions d'auto-corrélation se mettent donc sous la forme d'une somme de 4 exponentielles ( $\tau_{r1} = \tau_{r2}$ ) :

$$F^m(t) = \sum_{\alpha=1}^4 H_{\alpha}^m \left[ \overline{M}_{\alpha} \overline{Q}_{\alpha} + \overline{S}_{\alpha}^3 \right] e^{-t/\tau_{\alpha}} \quad (\text{III-D-41})$$

Il existe 2 catégories de termes  $\overline{\Psi}_{\alpha}$  (chap. III-C), ceux faisant intervenir les interactions proton-proton ( $\overline{\Psi}_{\alpha}^{HH}$ ) et ceux faisant intervenir les interactions proton-fluor ( $\overline{\Psi}_{\alpha}^{HF}$ )

$\alpha$	1	2	3	4
$\frac{1}{\tau_{\alpha}}$	$\frac{4}{3\tau_{c4}}$	$\frac{4}{3\tau_{c4}} + \frac{3}{2\tau_{m3}}$	$\frac{1}{\tau_{c4}}$	$\frac{1}{\tau_{c4}} + \frac{3}{2\tau_{m3}}$
$4(\overline{M}_{\alpha} \overline{Q}_{\alpha} + \overline{S}_{\alpha}^3)$	$(3\cos^2\theta - 1)^2$	$2\sin^4\theta + \sin^2 2\theta + 4\sqrt{2} \sin^3\theta \cos\theta \cos 3\varphi$	0	$\sin^4\theta + 2\sin^2 2\theta - 4\sqrt{2} \sin^3\theta \cos\theta \cos 3\varphi$
$\overline{\Psi}_{\alpha}^{HH}$	0.252	0.460	0	0.288
$\overline{\Psi}_{\alpha}^{HF}$	# 0	0.575	0	0.425

Tableau III-10

Les valeurs  $\overline{\Psi}_{\alpha}$  ont été calculées à l'aide des coordonnées atomiques du tableau (II-1).  $\overline{\Psi}^{HF}$  dépend presque exclusivement (95 %) des 6 interactions F-H<sub>2</sub> entre le fluor et ses 6 hydrogènes proches voisins. F H<sub>2</sub> est presque à 109° de l'axe moléculaire, ce qui explique la quasi-nullité de  $\overline{\Psi}_1^{HF}$

Lorsque l'on calcule les termes  $\overline{\Psi}_{\alpha}$  il est très important d'introduire les valeurs de  $\theta$  et  $\varphi$  correspondantes et non par exemple  $\theta(\vec{r})$  et  $\varphi(-\vec{r})$  ce qui invertirait les contributions de  $S_2^3$  et  $S_4^3$  à  $\overline{\Psi}_{\alpha}$ .

Pour ce faire, lorsque le fluor est suivant l'axe particulier (111), il suffit d'appliquer au vecteur  $\vec{r}(x,y,z)$  les relations :

$$\cos \theta = \frac{x+y+z}{\sqrt{3} r}, \quad \cos 3\varphi = \frac{(x+y-2z)(z^2-2x^2-2y^2+5xy-xz-yz)}{2(x^2+y^2+z^2-xy-xz-yz)^{3/2}} \quad (\text{III-D-42})$$

$\theta$  étant compris entre 0 et  $\Pi$ , les valeurs de  $\sin^4\theta$ ,  $\sin^2 2\theta$ ,  $\sin^3\theta$  et  $\cos^2\theta$  ne souffrent d'aucune ambiguïté.

En utilisant (III-D-32 et 41) ainsi que les expressions (III-C-25 à 27) et (III-C-47 et 48) on obtient pour les termes intra-moléculaires :

$$\frac{1}{T_{HH}} = \frac{2}{3} \bar{M}_{HH} \sum_{\alpha=1}^4 \bar{\psi}_{\alpha}^{HH} [ H_{\alpha}^1 L(\omega_h, \tau_{\alpha}) + 4 H_{\alpha}^2 L(2\omega_h, \tau_{\alpha}) ] \quad (\text{III-D-43})$$

$$\frac{1}{T_{HH}^*} = \frac{2}{3} \bar{M}_{FH}^* \sum_{\alpha=1}^4 \bar{\psi}_{\alpha}^{HF} [ \frac{1}{3} H_{\alpha}^0 L(\omega_h - \omega_f, \tau_{\alpha}) + H_{\alpha}^1 L(\omega_h, \tau_{\alpha}) + 2H_{\alpha}^2 L(\omega_h + \omega_f, \tau_{\alpha}) ] \quad (\text{III-D-44})$$

$$\frac{1}{T_{HF}^*} = \frac{2}{3} \bar{M}_{HF}^* \sum_{\alpha=1}^4 \bar{\psi}_{\alpha}^{HF} [ 2 H_{\alpha}^2 L(\omega_h + \omega_f, \tau_{\alpha}) - \frac{1}{3} H_{\alpha}^0 L(\omega_h - \omega_f, \tau_{\alpha}) ] \quad (\text{III-D-45})$$

$$\frac{1}{T_{FH}^*} = \frac{2}{3} \bar{M}_{FH}^* \sum_{\alpha=1}^4 \bar{\psi}_{\alpha}^{HF} [ 2 H_{\alpha}^2 L(\omega_h + \omega_f, \tau_{\alpha}) - \frac{1}{3} H_{\alpha}^0 L(\omega_h - \omega_f, \tau_{\alpha}) ] \quad (\text{III-D-46})$$

$$\frac{1}{T_{FF}^*} = \frac{2}{3} \bar{M}_{HF}^* \sum_{\alpha=1}^4 \bar{\psi}_{\alpha}^{HF} [ \frac{1}{3} H_{\alpha}^0 L(\omega_h - \omega_f, \tau_{\alpha}) + H_{\alpha}^1 L(\omega_f, \tau_{\alpha}) + 2 H_{\alpha}^2 L(\omega_h + \omega_f, \tau_{\alpha}) ] \quad (\text{III-D-47})$$

$$1/T_{FF} = 0$$

Avec (III-C-28) :  $\bar{M}_{HF}^* = 15 \bar{M}_{FH}^*$

Si on étudie un échantillon en poudre, les formules (III-D-43 à 47) se simplifient ( $\bar{H}_{\alpha}^m = 1$ ).

On peut rappeler celles déduites du modèle de diffusion rotationnelle isotrope le plus général, comportant des interactions intra (repérées par M et  $\tau$ ) et intermoléculaires (repérées par M' et  $\tau'$ ) qui nous servirons par la suite :

$$\frac{1}{T_{HH}} = \frac{2}{3} \bar{M}_{HH} [ L(\omega_h, \tau) + 4L(2\omega_h, \tau) ] + \frac{2}{3} \bar{M}_{HH}' [ L(\omega_h, \tau') + 4L(2\omega_h, \tau') ] \quad (\text{III-D-48})$$

$$\frac{1}{T_{HH}^*} = \frac{2}{3} \bar{M}_{FH}^* [ \frac{1}{3} L(\omega_h - \omega_f, \tau) + L(\omega_h, \tau) + 2L(\omega_h + \omega_f, \tau) ]$$

$$+ \frac{2}{3} \bar{M}_{FH}^{*'} [ \frac{1}{3} L(\omega_h - \omega_f, \tau') + L(\omega_h, \tau') + 2L(\omega_h + \omega_f, \tau') ]$$

$$\frac{15}{T_{FH}^*} = \frac{1}{T_{HF}^*} = \frac{2}{3} \bar{M}_{HF}^* [ 2L(\omega_h + \omega_f, \tau) - \frac{1}{3} L(\omega_h - \omega_f, \tau) ] + \frac{2}{3} \bar{M}_{HF}^{*'} [ 2L(\omega_h + \omega_f, \tau') - \frac{1}{3} L(\omega_h - \omega_f, \tau') ]$$

$$\frac{1}{T_{FF}^*} = \frac{2}{3} \bar{M}_{HF}^* [ \frac{1}{3} L(\omega_h - \omega_f, \tau) + L(\omega_f, \tau) + 2L(\omega_h + \omega_f, \tau) ]$$

$$+ \frac{2}{3} \bar{M}_{HF}^{*'} [ \frac{1}{3} L(\omega_h - \omega_f, \tau') + L(\omega_f, \tau') + 2L(\omega_h + \omega_f, \tau') ]$$

$$\frac{1}{T_{FF}} = \frac{2}{3} \bar{M}_{FF}' [ L(\omega_f, \tau') + 4L(2\omega_f, \tau') ] \quad \text{Avec (III-C-28) : } \bar{M}_{HF}^* = 15 \bar{M}_{FH}^*$$

E. Résultats expérimentaux et analyse  
à l'aide d'un modèle BPP

1. Rappel des résultats obtenus en RMN à balayage continu

2. Conditions expérimentales en RMN pulsée

- a. CXP-200
- b. CXP-100
- c. AM-400

3. Exploitation des mesures de  $T_{1z}$

- a. Evaluation des seconds moments
- b. Phase plastique
- c. Phase basse température

*α) analyse indépendante de  $T_{1z}^H$  et  $T_{1z}^F$*   
*β) analyse simultanée de  $T_{1z}^H$  et  $T_{1z}^F$*

$$\beta 1) \overline{M_{HF}^*} = 15 \cdot \overline{M_{FH}^*}$$

$$\beta 2) \overline{M_{HF}^*} \neq 15 \cdot \overline{M_{FH}^*}$$

4. Exploitation des mesures de  $T_{1p}^H$

5. Conclusion





### 1. Rappel des résultats obtenus en RMN à balayage continu [ 3 ]

L'étude de l'évolution en température du second moment des atomes d'hydrogène du fluoroadamantane montre que (figure III-26) :

- Au-dessus de 200 K, la molécule effectue des mouvements endosphériques. Le fait que ces mouvements rétrécissent la raie, nous indique que leur fréquence est supérieure à celle correspondant à l'interaction dipolaire ( $\approx 10$  kHz).

- En-dessous de 200 K, les mouvements de la molécule se ralentissent progressivement pour disparaître aux environs de 80 K.

- La transition de phase ( $T_t = 221.6^\circ\text{K}$ ) ne change pas qualitativement les mouvements de la molécule du point de vue des largeurs de raie. Ce comportement est similaire à celui de l'adamantane (figure III-27) mis à part le fait que dans ce cas le blocage des molécules en dessous de  $T_t$  est plus rapide.

D'après la structure de  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{F}$  dans sa phase plastique (II-B) nous savons que deux types de mouvements peuvent exister : une rotation uniaxiale autour de l'axe dipolaire et une réorientation endosphérique de cet axe. Le fait que l'on observe une croissance lente du second moment, et non pas un palier correspondant à la rotation uniaxiale pure (cas de  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$ , figure III-6) nous indique que dans la phase basse température, les deux mouvements coexistent toujours. La transition ne correspond donc pas au blocage de l'un des mouvements, tout au plus doit elle modifier les fréquences des réorientations.

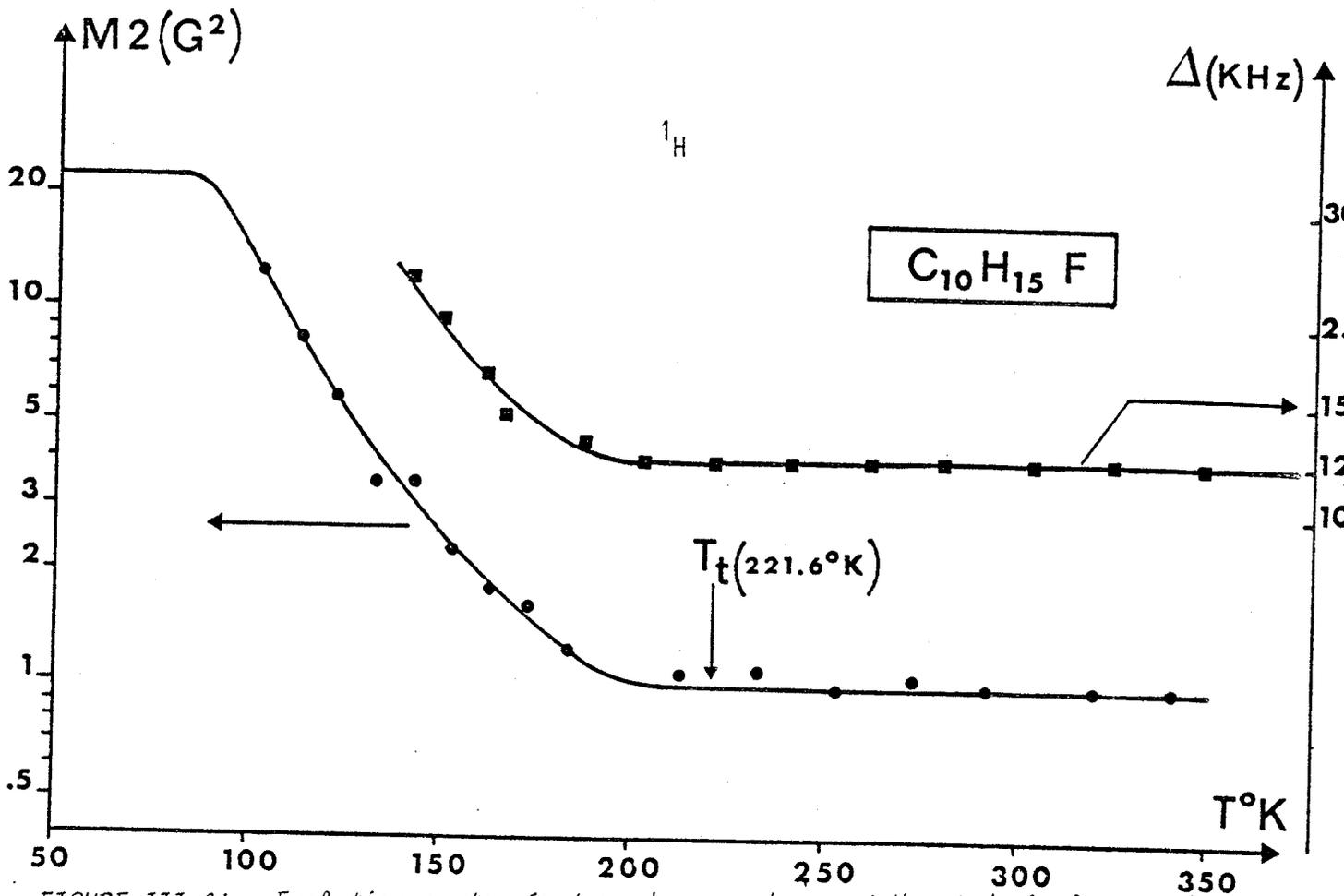


FIGURE III-26 : Evolution en température du second moment  $M_2$  et de la largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption de  $C_{10}H_{15}F$ .

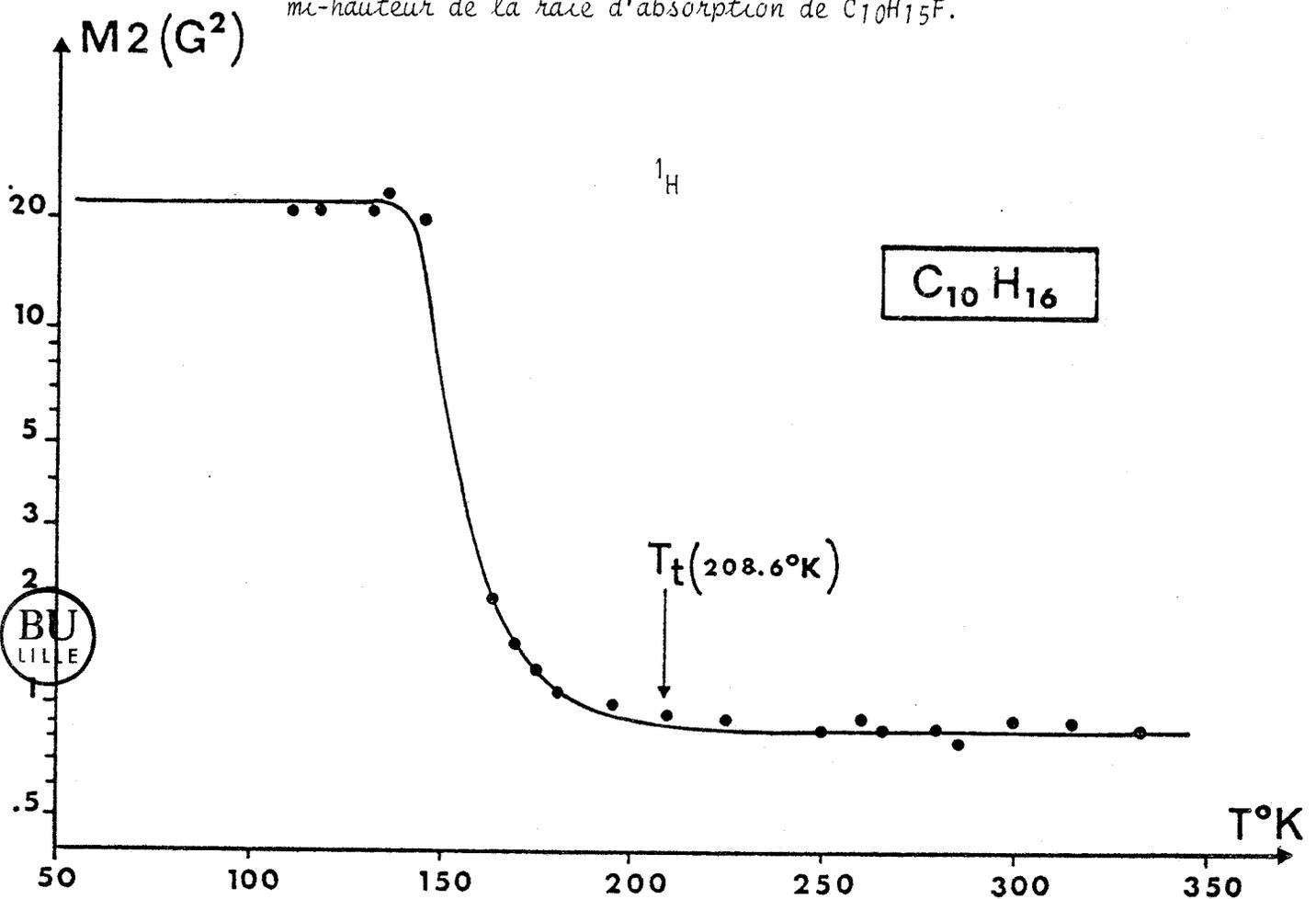


FIGURE III-27 : Evolution en température du second moment  $M_2$  de la raie d'absorption de l'adamantane ( $C_{10}H_{16}$ ).

## 2. Conditions expérimentales en RMN pulsée

Les temps de relaxation spin-réseau ont été mesurés sur trois spectromètres RMN Bruker : CXP (100 et 200) et AM (400).

Les chiffres entre parenthèses indiquent les fréquences de Larmor du proton sur ces spectromètres.

### a. CXP 200

Les premières expériences réalisées sur cet appareil dès 1983 nous ont permis de nous initier à l'utilisation d'un appareil moderne. Les temps de relaxation spin réseau  $T_{1Z}$  ont été mesurés en fluor et en proton respectivement par les séquences  $(\frac{\pi}{2}, \tau, \frac{\pi}{2})$  et  $(\pi, \tau, \frac{\pi}{2})$ . L'utilisation d'une sonde spécialement adaptée au proton a grandement facilité les mesures de  $T_{1Z}^H$ . Cependant en-dessous de 200 K, les mesures ont été compliquées par l'élargissement progressif des raies d'absorption (figure III-26) qui nécessite un réglage continu de l'accord (Tuning).

Les mesures en fluor ont été effectuées avec la même sonde dont les câbles coaxiaux en teflon introduisaient un signal parasite important. Heureusement ce signal "de tête", légèrement décalé en fréquence, relaxait très rapidement quelque soit la température (raie d'absorption déjà maximale pour  $\tau = 1$  ms). Pour l'éliminer nous avons enregistré un spectre après un temps  $\tau$  très court (donc composé presque exclusivement du signal "de tête") que nous avons ensuite soustrait à tous les autres. Cette soustraction nous a permis d'obtenir uniquement la raie correspondant au fluoradamantane (figure III-28).

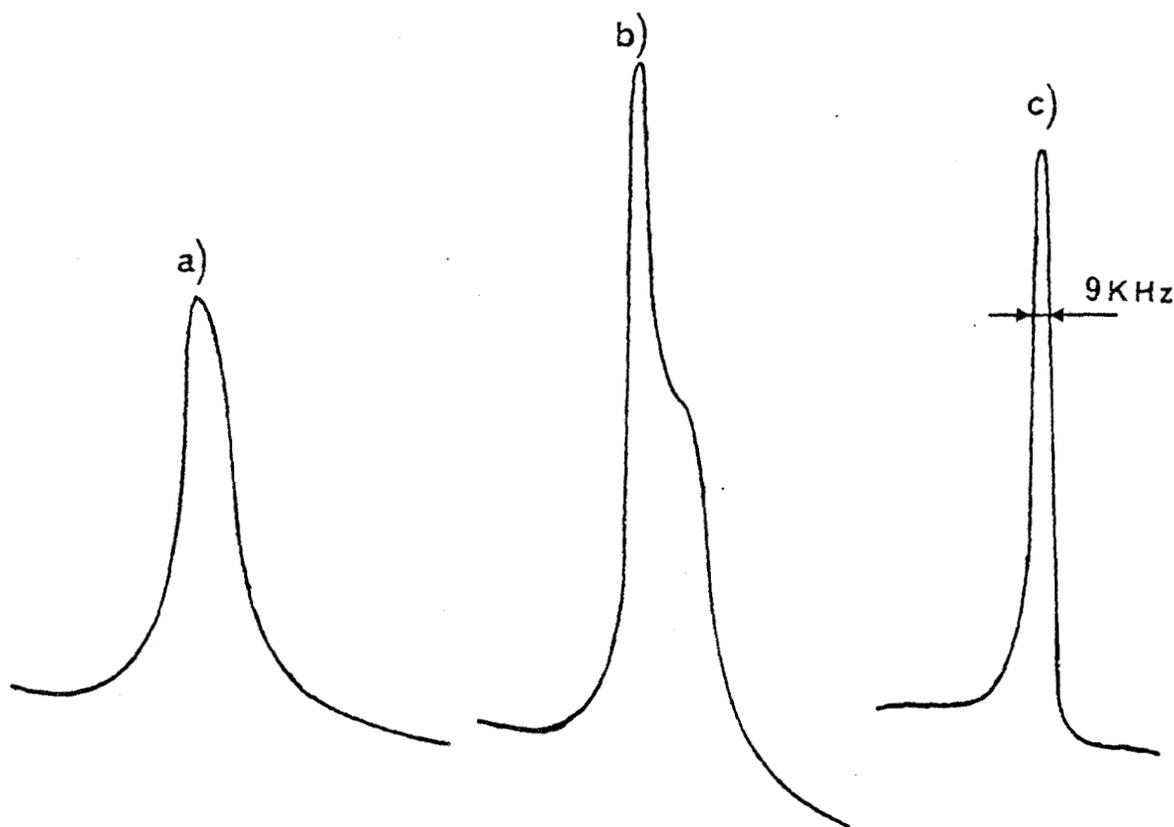


Figure III-28 : CXP-200. Raie de résonance du fluor (263°K)

a) signal de tête après 1 ms

b)  $\tau = 200$  ms : signal de tête +  $C_{10}H_{15}F$

c) = b) - a) : raie de résonance de  $C_{10}H_{15}F$



b. CXP 100

L'arrivée de cet appareil (ainsi que l'AM 400) et sa mise à disposition est très récente (Janvier 1985). De plus le manque relatif d'équipement ne nous a pas permis d'effectuer toutes les expériences envisagées. Par exemple la seule tête large bande dont nous disposons s'est révélée tout à fait inadaptée en fluor. En effet l'insert adapté à cette gamme de fréquence, entièrement constitué de téflon, donne pratiquement autant de signal avec et sans échantillon. En proton, les temps de relaxation  $T_{1z}$  et  $T_{1p}$  ont été mesurés en utilisant respectivement les séquences d'inversion-récupération et de spin lock (décrites au chapitre III-B) sur des échantillons de poudre placés dans un tube de 1 cm de diamètre.

Sur cet appareil des mesures enregistrées sur des échantillons placés dans un tube scellé sous azote se sont révélées à toute température identiques à celles obtenues en utilisant des tubes non scellés. Ce résultat permet de démontrer la validité des mesures réalisées sur les autres appareils avec des tubes classiques.

### c. AM 400

Cet appareil est conçu pour l'étude d'échantillons liquides. De ce fait le générateur d'impulsion délivre une puissance radio fréquence plus faible (100 W) que celle des CXP ( $\approx 1$  kW). En solide une puissance très importante est nécessaire lorsque les raies sont très larges (50 kHz). Cependant dans le cas de  $C_{10}H_{15}F$  la largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption dans la phase plastique n'est que de 12 kHz en proton et de 9 kHz en fluor. Avec de telles valeurs, en utilisant le générateur d'impulsion au maximum de sa puissance on obtient un temps de basculement ( $\pi/2$ ) de l'ordre de  $7 \mu s$  ( $\approx 1 \mu s$  sur CXP). En ajoutant le temps mort, lié à l'électronique ( $\approx 6 \mu s$ ), on arrive à un total de  $13 \mu s$  qui reste inférieur au  $T_2$  ( $30 \mu s$ ) et permet donc des mesures correctes de  $T_{1z}$  dans la phase plastique.

En dessous de 200 K, la raie s'élargit (figure III-26) et les  $13 \mu s$  ne sont plus négligeables par rapport à  $T_2$  qui décroît continuellement pour atteindre  $5 \mu s$  à 100 K [ 3 ]. De plus l'optimisation des réglages est rendue difficile par le gel aux basses températures de la tige d'accord de la sonde. De ce fait, en dessous de 200 K les valeurs expérimentales sont sûrement entachées d'une erreur non négligeable de l'ordre de 10 à 20 %.

Cet appareil étant très bien équipé, nous avons pu utiliser deux sondes : l'une spécialement adaptée au proton et l'autre au fluor.

### 3. Exploitation des mesures de $T_{1z}$ , à l'aide d'un modèle BPP

Les termes inter-moléculaires H-H et H-F étant difficiles à évaluer avec précision, nous avons choisi de les négliger. Cette simplification ne change pratiquement pas les amplitudes des minima de  $T_{1z}$  et peut faire varier le temps de résidence d'environ 20 % au maximum.

Nous n'avons jamais observé de relaxation vraiment bi-exponentielle. La zone, très restreinte, de température où celle-ci aurait pu être observée (voir paragraphe III-C-3-f) est en effet occultée par la transition de phase ( $T_t = 221.6$  K). L'analyse des résultats peut donc être effectuée en utilisant la définition du paragraphe (III-C-3-e) :  $\alpha \in H, F$

$$(T_{1z}^\alpha)^{-1} = (T_{\alpha\alpha})^{-1} + (T_{\alpha\alpha}^*)^{-1} \quad (\text{III-E-1})$$

#### a. Evaluation des seconds moments

Les minima observés (figure III-29) à 200 et 400 MHz en proton ( $\frac{10^3}{T} \approx 4.2$ ) nous permettent de déterminer  $\overline{M}_{HH}$  (voir paragraphe III-B-4-c). Celui observé (figure III-31) en fluor ( $\frac{10^3}{T} \approx 5$ ) ne dépend que de  $T_{FF}^*$  ( $\overline{M}_{FF}(\text{intra}) = 0$ ), ce qui permet de fixer  $\overline{M}_{HF}^*$ .

Avec ces deux valeurs de  $\overline{M}_{HH}$  et  $\overline{M}_{HF}^*$  l'accord entre les courbes expérimentales est bon mais pas parfait. C'est ainsi que dans la zone du rétrécissement extrême ( $\omega\tau \ll 1$ ), on obtient  $\frac{T_{1z}^F}{T_{1z}^H} \approx 2.62$ , alors qu'expérimentalement ce rapport vaut  $\approx 2.15$ .

Ce désaccord provient certainement de l'interaction fluor-fluor que nous avons complètement négligée puisque nous n'avons pris en compte que les termes intra-moléculaires. Nous avons donc introduit un terme supplémentaire d'interaction inter-moléculaire fluor-fluor (III-D-48).

Le second moment inter moléculaire  $\overline{M}_{FF}^I$  peut a priori changer à la transition de phase. Cependant ce changement, s'il existe, est certainement négligeable, car invisible sur la raie du fluor. Nous supposons que  $\tau'(\text{inter}) = \alpha\tau(\text{intra})$  avec  $\alpha = 1$  si les dipôles ont des mouvements d'engrenage totalement corrélés et  $\alpha = 0.5$  s'ils sont indépendants les uns des autres. Dans la zone du rétrécissement extrême ( $\omega\tau \ll 1$ ) ceci correspond à :

$$\frac{T_{1z}^F}{T_{1z}^H} = \frac{\overline{M}_{HH} + \frac{2}{3} \overline{M}_{HF}^*}{\alpha \overline{M}_{FF}^I + \frac{2}{3} \overline{M}_{HF}^*} \quad (\text{III-E-2})$$

Cette équation, ainsi que l'amplitude des minima de  $T_{1z}^H$  et  $T_{1z}^F$  permet à l'aide de l'expression (III-C-48) de déterminer les seconds moments expérimentaux :

en $G^2$	$\bar{M}_{HH}$ intra	$\bar{M}_{HF}^*$ intra	$\bar{M}_{FF}$ inter
théorique	16.2	7.6	?
expérimental	14.8	8.7	1.8 ( $\alpha=1$ ) 3.6 ( $\alpha=.5$ )

TABLEAU III-11 :  
Comparaison entre les seconds moments théoriques et expérimentaux.

Les valeurs théoriques ont été calculées à l'aide des coordonnées atomiques du tableau (II-3) et des relations (III-C-47 et 48). L'accord est excellent, surtout si l'on se souvient que les seconds moments étant proportionnels à  $r^{-6}$ , une variation des distances de 1 % correspond à une variation des  $M_2$  de 6 %.

b. Phase plastique

Nous avons supposé que le temps de résidence  $\tau$  du modèle BPP suit une loi d'Arrhénius dans toute la phase plastique. Nous avons effectué un affinement simultané des 5 courbes expérimentales (155 points expérimentaux) en utilisant les expressions (III-C-55, III-C-44 et 45). Les résultats obtenus sont :

\*  $\alpha = 1$  : mouvements d'engrenage des dipôles (figure III-29)

$$\begin{aligned} \bar{M}_{HH} &= 15.12 (15) G^2 \\ \bar{M}_{HF}^* &= 9.14 (8) G^2 \\ \bar{M}_{FF}' &= 2.6 (8) G^2 \\ \tau &= 1.70 (14) 10^{-14} \cdot \exp\left(\frac{2396 (23)}{T}\right) s \end{aligned}$$

\*  $\alpha = 0.5$  : mouvements des dipôles non corrélés (figure III-30)

$$\begin{aligned} \bar{M}_{HH} &= 14.61(15) G^2 \\ \bar{M}_{HF}^* &= 9.32(8) G^2 \\ \bar{M}_{FF}' &= 3.5 (9) G^2 \\ \tau &= 1.94 (15) 10^{-14} \exp\left(\frac{2366 (21)}{T}\right) s \end{aligned}$$

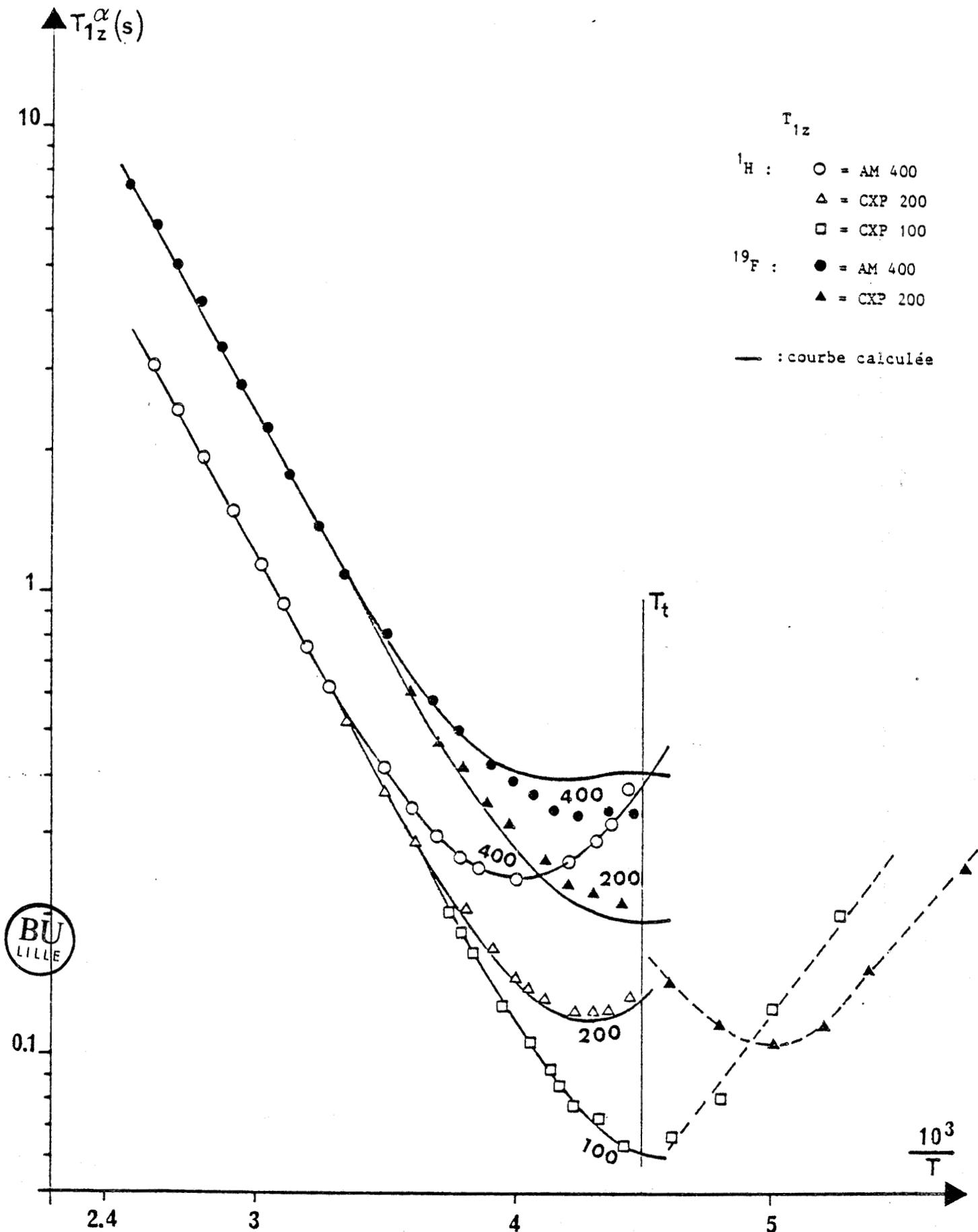


FIGURE III-29 : Affinement simultané des résultats expérimentaux ( $T_{1z}^{H,F}$ ) de la phase plastique, à l'aide d'un modèle BPP. Pour réaliser cet affinement nous avons utilisé  $\tau_{inter} = \tau_{intra}$ .

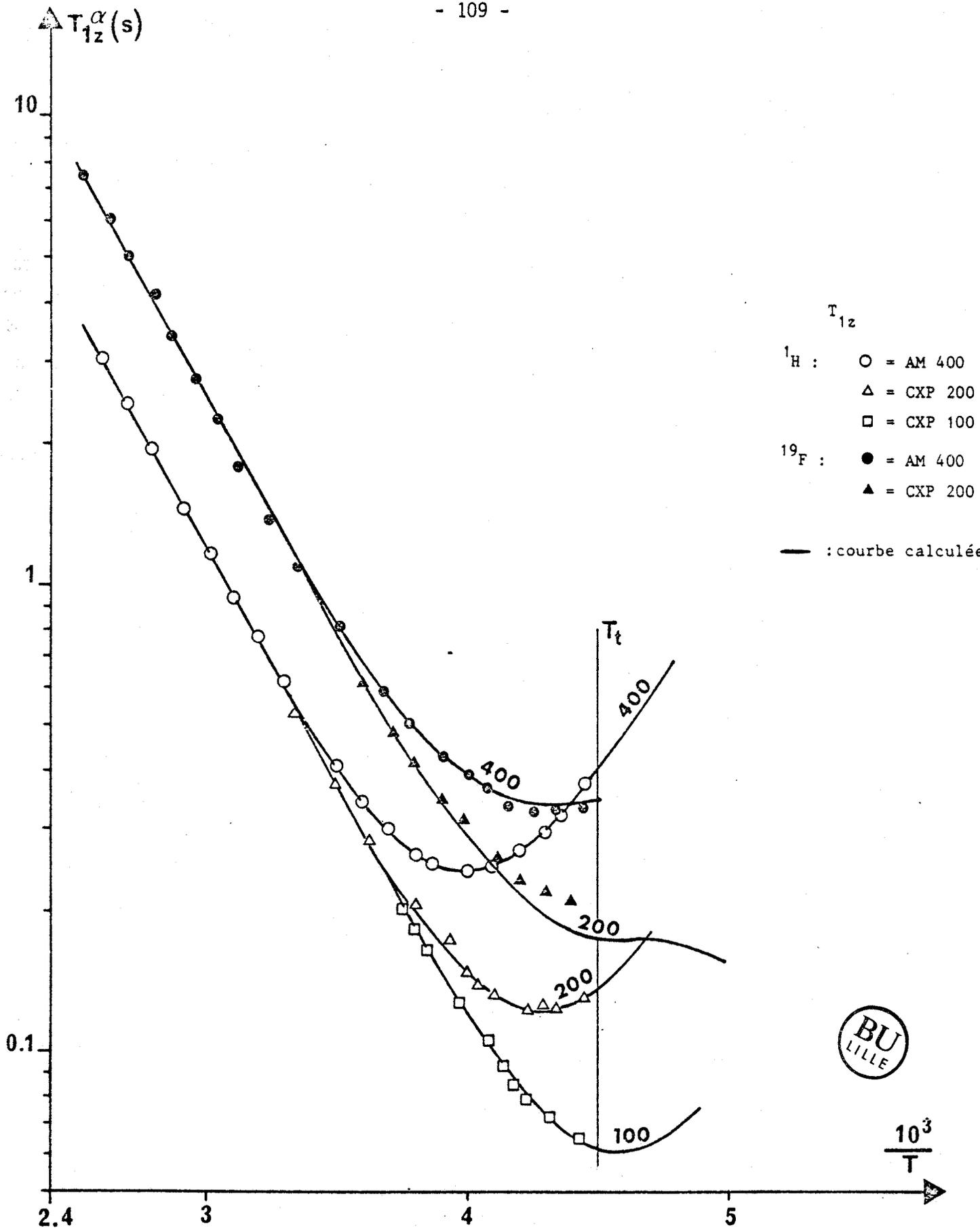


FIGURE III-30 : Affinement simultané ( $^1H, ^{19}F$ ) des résultats expérimentaux ( $T_{1z}^{H,F}$ ) de la phase plastique à l'aide d'un modèle BPP. L'évaluation des termes intermoléculaires a été réalisée en utilisant :  $\tau_{inter} = 0,5 \cdot \tau_{intra}$ . On observe une légère amélioration de l'accord (surtout en RMN du Fluor) par rapport à la figure précédente.

On constate sur les figures (III-29-30) que l'accord entre les points expérimentaux et ceux calculés est toujours parfait, sauf en fluor ( $\alpha=1$ ) pour les valeurs mesurées sur l'AM 400 entre 225 et 244°K ( $4.1 < \frac{10^3}{T} < 4.45$ ). Les valeurs de  $\overline{M}_{hh}$  et  $\overline{M}_{hf}^*$  obtenu avec ces 2 affinements sont très cohérentes entre elles et avec celles théoriques (tableau III-11). De plus les valeurs de  $\tau$  sont absolument identiques aux erreurs d'affinement près. La qualité de l'affinement obtenu avec  $\alpha = 0.5$  étant parfaite, nous garderons toujours par la suite l'hypothèse de mouvements dipolaires non corrélés.

### c. phase basse température

#### $\alpha$ ) Analyse indépendante de $T_{1z}^H$ et $T_{1z}^F$

Si on affine les deux courbes indépendamment l'une de l'autre, les accords sont relativement bons :

$$\begin{aligned} * \text{ en fluor (figure III-31) : } & \overline{M}_{HF}^* = 9.4 (3) \text{ G}^2, \overline{M}_{FF}' = 3.5 \text{ G}^2 \\ & \tau = 2.3 (9) 10^{-13} \exp\left(\frac{2161 (67)}{T}\right) \text{ s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} * \text{ en proton (figure III-32) : } & \overline{M}_{HH} = 19 (4) \text{ G}^2, \overline{M}_{HF}^* = 3 (2) \text{ G}^2 \\ & \tau = (2.3 \pm 2.2) 10^{-13} \exp\left(\frac{2001 (171)}{T}\right) \text{ s} \end{aligned}$$

On constate que les valeurs des seconds moments obtenues en protons sont très mal définies.

En RMN du fluor les résultats expérimentaux sont cohérents entre eux (figure III-31) :  $T_{1z}^F$  varie comme  $H_0^2$  en longue corrélation ( $\Delta\omega \cdot \tau \gg 1$ ,  $\frac{10^3}{T} \gg$  et comme  $H_0$  au minima du fluor ( $\frac{10^3}{T} \approx 5$ ). Par contre en proton il n'en est pas de même (figure III-32). En effet on remarque que les mesures effectuées en longue corrélation pour les champs  $H_0$  les plus intenses ( $f_0 = 200, 400$  MHz) ne correspondent plus à  $T_{HH}^t$  mais à  $T_{HH}$ . Ce résultat dépend comme nous l'avons montré au paragraphe (III-C-3-f- $\beta$ ) de la précision des mesures effectuées aux temps très courts.

Par la suite nous n'analyserons que les valeurs expérimentales mesurées en proton sur le CXP 100 et en fluor sur le CXP 200, car ce sont les plus complètes en températures et les plus précises car les plus petites. Nous pourrons donc toujours utiliser l'expression (III-E-1).

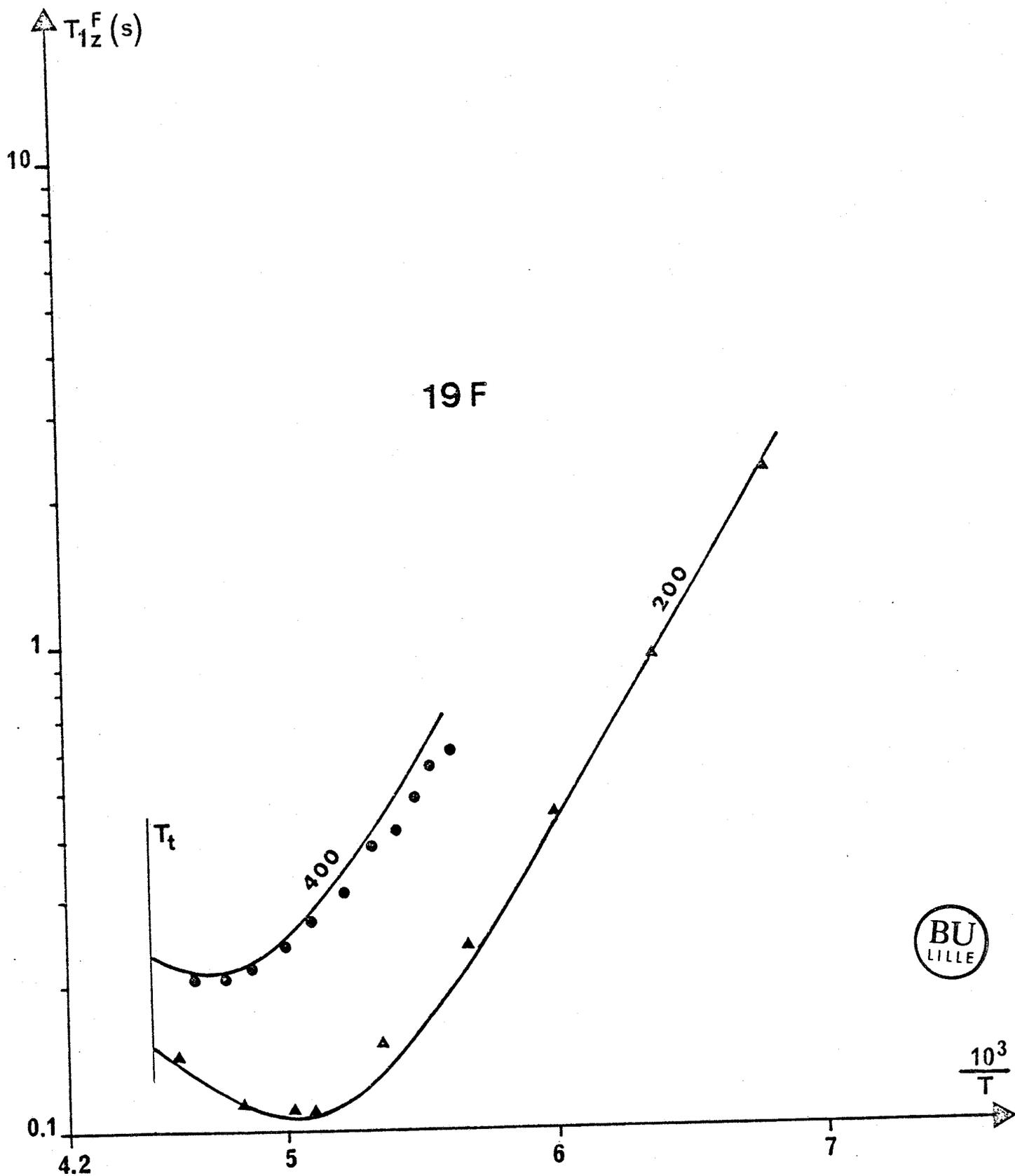


FIGURE III-31 : Affinement à l'aide d'un modèle RPP, des points expérimentaux obtenus en RMN du Fluor (AMhoo, CXP200) dans la phase basse température.

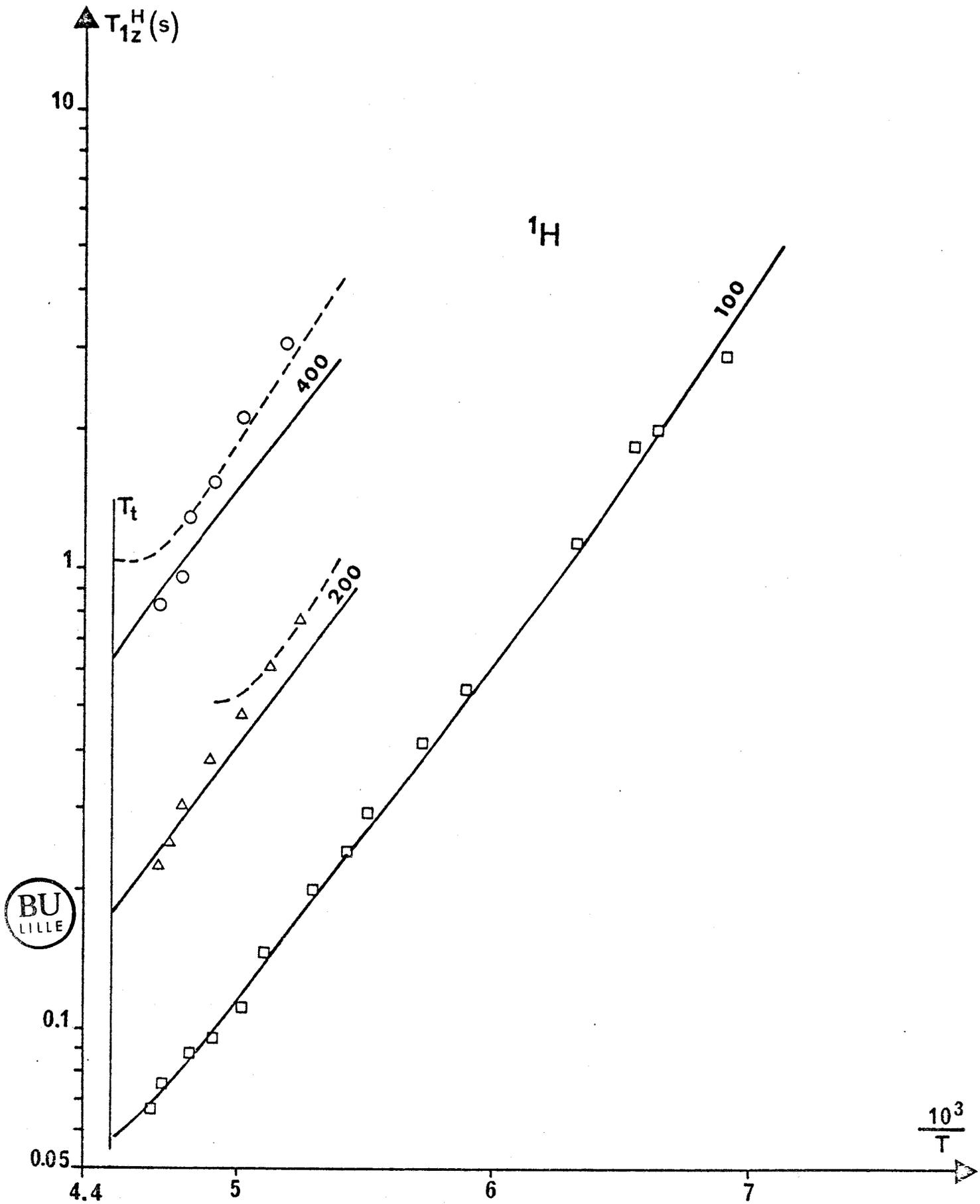


FIGURE III-32 : Affinement à l'aide d'un modèle BPP, des résultats expérimentaux obtenus en RMN du proton ( $T_{1z}^H$ ) dans la phase basse température.

β) Analyse simultanée de  $T_{1z}^H$  et  $T_{1z}^F$

$$\beta 1) \bar{M}_{HF}^* = 15 \cdot \bar{M}_{FH}^*$$

On obtient dans ce cas une description qualitative correcte (figure III-33) des résultats expérimentaux avec des seconds moments très plausibles (tableau III-11). Cependant l'accord quantitatif n'étant pas excellent,  $\tau$  est très mal déterminé :

$$\bar{M}_{HH} = 15.1 (9) \text{ G}^2 \quad \bar{M}_{HF}^* = 9.4 (8) \text{ G}^2 \quad \bar{M}'_{FF} = 2.6 \text{ G}^2$$

$$\tau = (8 \pm 7) 10^{-14} \exp\left(\frac{2260 (130)}{T}\right) \text{ s}$$

$$\beta 2) \bar{M}_{HF}^* \neq 15 \cdot \bar{M}_{FH}^*$$

Nous allons "oublier" comme cela est souvent le cas dans la littérature, la relation (III-C-28 et 48) liant  $\bar{M}_{HF}^*$  et  $\bar{M}_{FH}^*$  et affiner simultanément ces deux paramètres, on obtient :

$$\begin{aligned} \bar{M}_{HH} &= 14.6 (9) \text{ G}^2 \\ \bar{M}_{HF}^* &= 9.0 (1.0) \text{ G}^2 \\ 15 \bar{M}_{FH}^* &= 29 (6) \text{ G}^2 \\ \bar{M}'_{FF} &= 3.5 \text{ G}^2 \\ \tau &= (9 \pm 6) 10^{-14} \exp\left(\frac{2300 (130)}{T}\right) \text{ s} \end{aligned}$$

L'accord (figure III-34) est alors meilleur qu'en β1) mais il n'est cependant toujours pas excellent ( $\tau$  est toujours très mal déterminé). De plus  $\bar{M}_{FH}^*$  a triplé par rapport à sa valeur théorique.

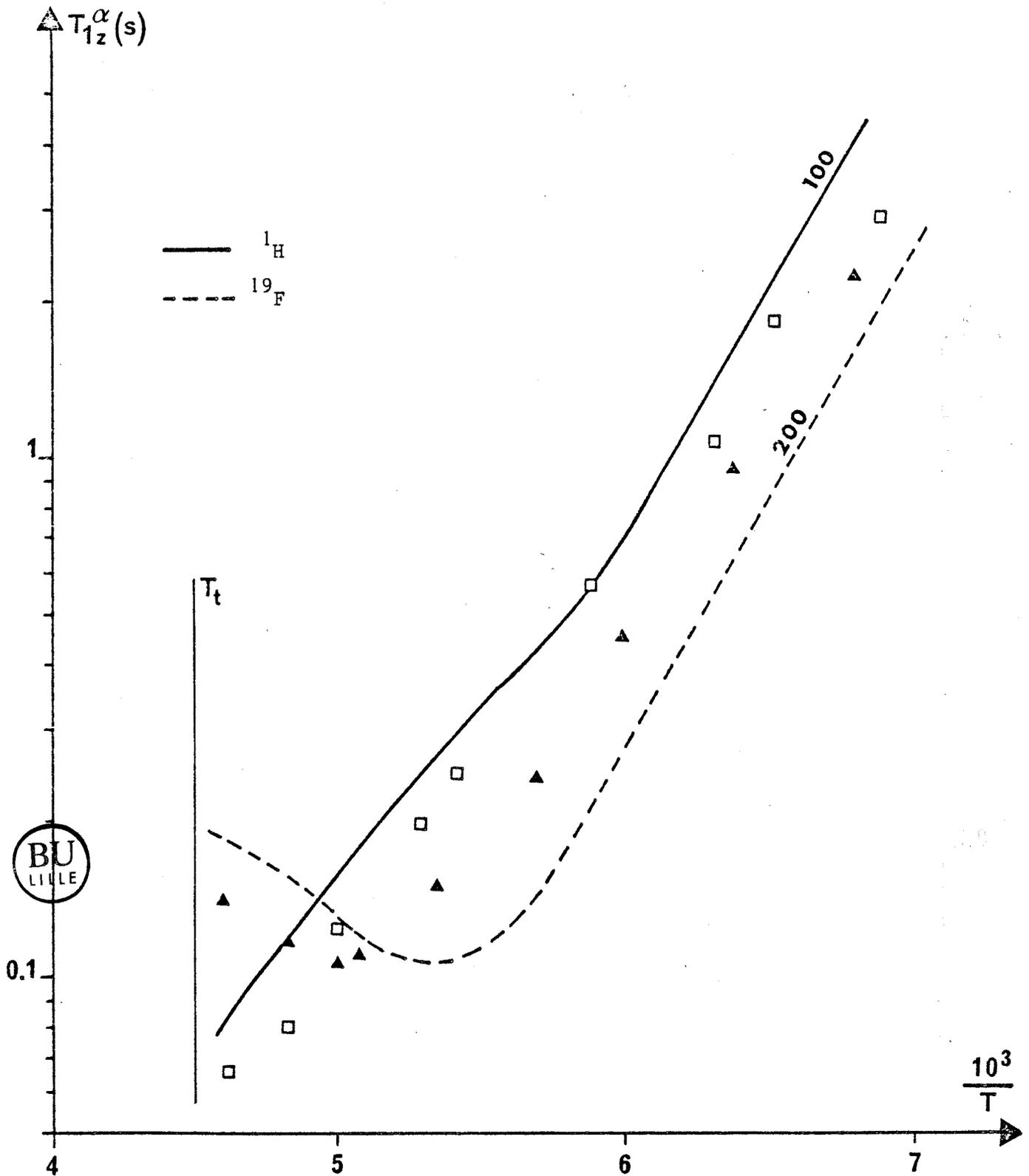


FIGURE III-33 : Affinement simultané proton-Fluor, à l'aide d'un modèle BPP, des résultats expérimentaux de la phase basse température. Les seconds moments croisés vérifient la relation  $\bar{M}_{HF}^* = 15 \bar{M}_{FH}^*$ .

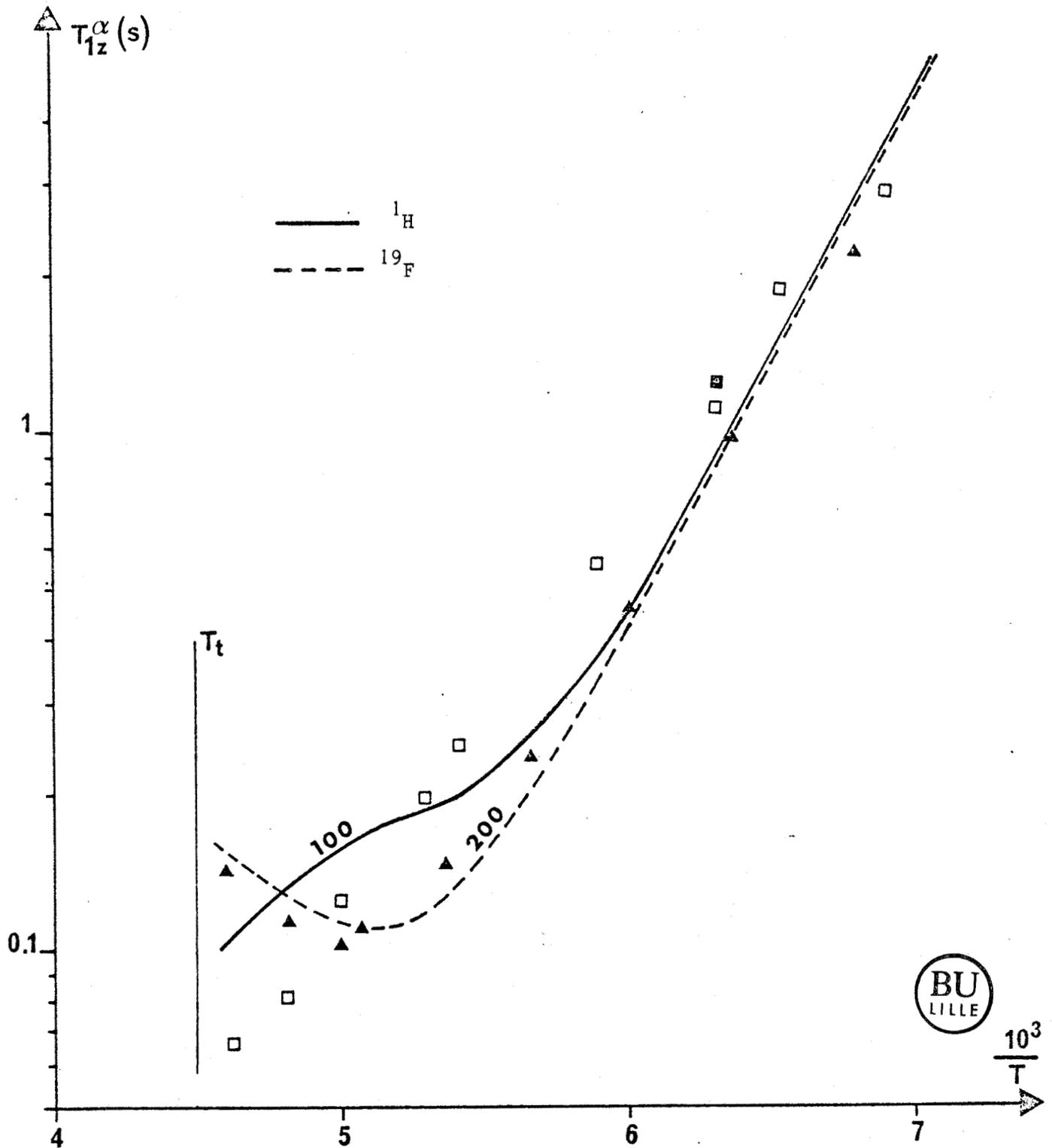


FIGURE III-34 : Phase basse température, affinement simultané ( $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$ - $T_{1z}$ ) des résultats expérimentaux en utilisant un modèle BPP. Les seconds ont été affinés séparément ; l'équation  $\bar{M}_{HF}^* = 15 \bar{M}_{FH}^*$  n'est plus vérifiée.

#### 4. Exploitation des mesures de $T_{1\rho}^H$ à l'aide d'un modèle BPP

Les mesures de  $T_{1\rho}$  ont été effectuées en proton entre 140 et 300 K sur le CXP 100. Nous avons utilisé 3 champs de blocage :

$H_1 = \frac{\omega_1^H}{\gamma_H} = 5, 10 \text{ et } 20 \text{ Gauss.}$  Pour  $T > 180 \text{ K}$  ( $\frac{10^3}{T} < 5.6$ ) on a  $\omega_1^H \tau \ll 1$  et

$T_{1\rho}$  est bien indépendant de  $H_1$ . Au dessus de la transition, dès que  $\omega_h \tau \ll 1$  ( $T > 233 \text{ K}$ ,  $\frac{10^3}{T} < 4.3$ ), on observe (figure III-35) comme cela avait été prédit au paragraphe (III-B-3-c- $\beta$ ) que :  $T_{1\rho}^H = T_{1z}^H$ .

En basse température ( $T < 170 \text{ K}$ ), les minima du  $T_{1\rho}$  ne sont pas parfaitement proportionnels à  $H_1$ . Ceci est certainement consécutif à l'élargissement des raies dans cette zone de température (figure III-26) ce qui correspond au fait que les champs locaux (III-B-31) ne sont plus négligeables devant le champ de blocage  $H_1$  lorsque celui-ci vaut 5 ou 10 Gauss. La courbe  $\log(T_{1\rho}) = f(10^3/T)$  présente l'aspect insolite d'un V dissymétrique ne pouvant s'interpréter dans le cadre d'un modèle BPP avec un temps de résidence unique suivant une loi d'Arrhénius. En utilisant les équations (III-C-44 à 45 et 80 à 81) et en supposant que l'interaction dipolaire modulée est la même (mouvements endosphériques ; second moments donnés par le tableau III-11) on montre que les minima du  $T_{1z}^H(\omega_0^H)$  et du  $T_{1\rho}^H(\omega_1^H)$  sont reliés par la relation :  $T_{1\rho, \text{Min}}^H(H_1 = 20\text{G}) = \frac{\omega_1}{0.27 \omega_0^H} \times T_{1z, \text{Min}}^H(47000 \text{ G}) = 200 \mu\text{s}$ . Le minimum du  $T_{1\rho}$  est donc environ 1.9 fois trop élevé.

Le minima ainsi que la dissymétrie de la courbe  $\log(T_{1\rho}) = f(\frac{10^3}{T})$  ne peuvent s'interpréter que par une multiplicité des temps de résidence. En effet, dans cette phase coexistent (paragraphe IV-A) 3 temps de résidence (distribués ou non) : un pour la rotation uniaxiale et 2 pour les basculements de l'axe C-F parallèlement et perpendiculairement à l'axe d'ordre 4 du réseau probablement quadratique. Ces trois temps de résidence diffèrent d'autant plus que la température décroît, ce qui donne la même allure pour la courbe  $\text{Log } T_{1\rho} = f(\frac{10^3}{T})$  qu'une distribution unique continue [ 25 ] de largeur croissant lorsque la température diminue.

A défaut d'un modèle mathématique précis et d'un nombre suffisant de données expérimentales indépendantes, nous avons choisi d'utiliser le modèle BPP à temps de résidence unique, en multipliant les seconds moments expérimentaux (tableau III-11) par un coefficient  $\delta < 1$  afin de rendre compte de  $T_{1\rho, \text{min}}$ .

Ce modèle, qui ne peut nous apporter une description dynamique précise, a été affiné sur toutes les valeurs expérimentales de  $T_{1\rho}$  dans la phase basse température correspondant à  $H_1 = 20$  G :

\*  $4.5 \leq 10^3/T \leq 6.2$  (figure III-35)

$$\delta = 0.53 \text{ (9)}$$

$$\tau = 2.24 \text{ (30)} \cdot 10^{-14} \exp\left(\frac{2919 \text{ (160)}}{T}\right) \text{ s}$$

\*  $4.5 \leq 10^3/T$  (figure III-36)

$$\delta = 0.65 \text{ (9)}$$

$$\tau = 1.10 \text{ (40)} \cdot 10^{-14} \exp\left(\frac{2555 \text{ (180)}}{T}\right) \text{ s}$$

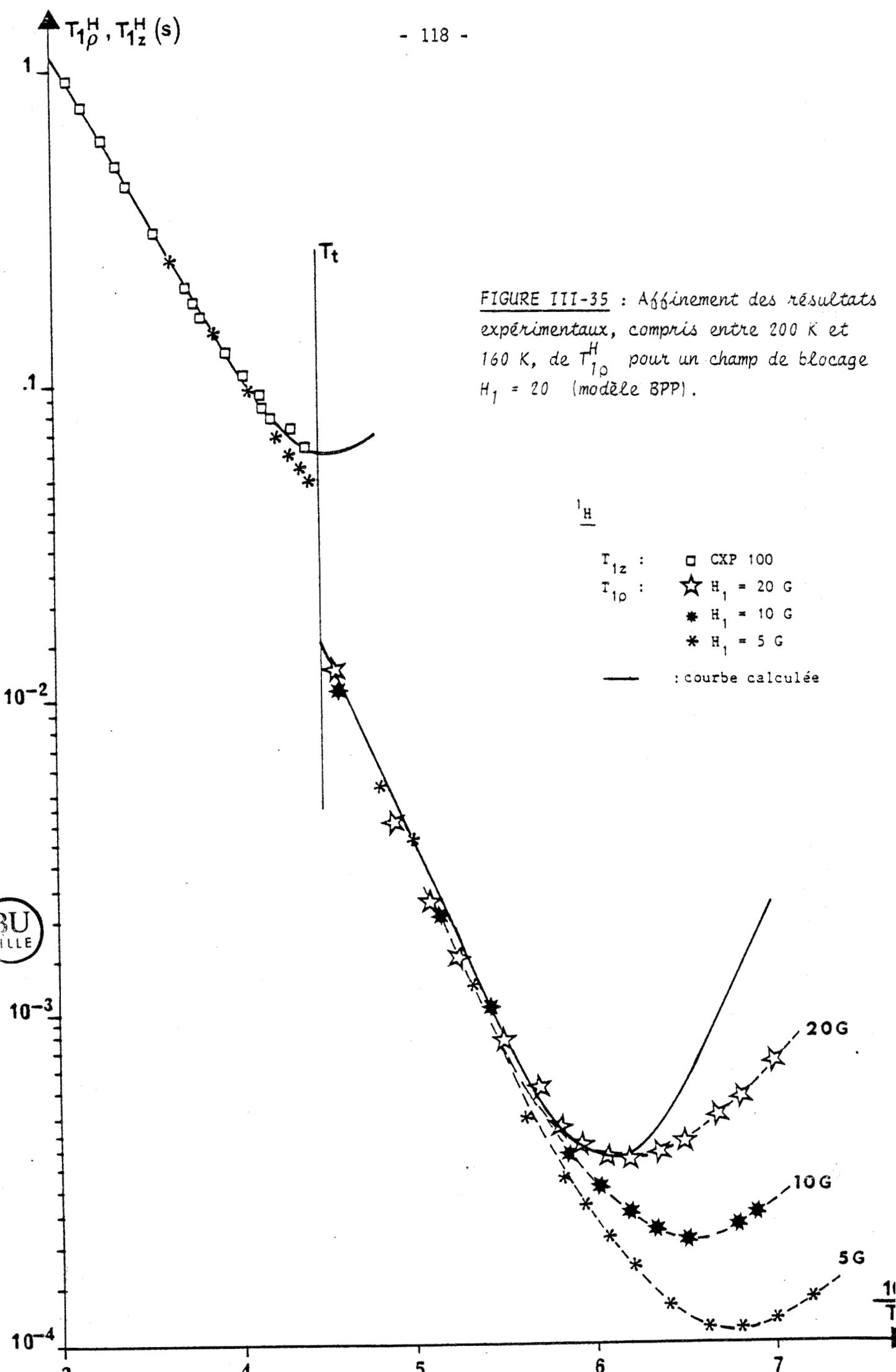


FIGURE III-35 : Affinement des résultats expérimentaux, compris entre 200 K et 160 K, de  $T_{1\rho}^H$  pour un champ de blocage  $H_1 = 20$  (modèle BPP).

$1/H$

- $T_{1/2}$  : □ CXP 100
- $T_{1\rho}$  : ☆  $H_1 = 20$  G
- \*  $H_1 = 10$  G
- \*  $H_1 = 5$  G
- : courbe calculée



11

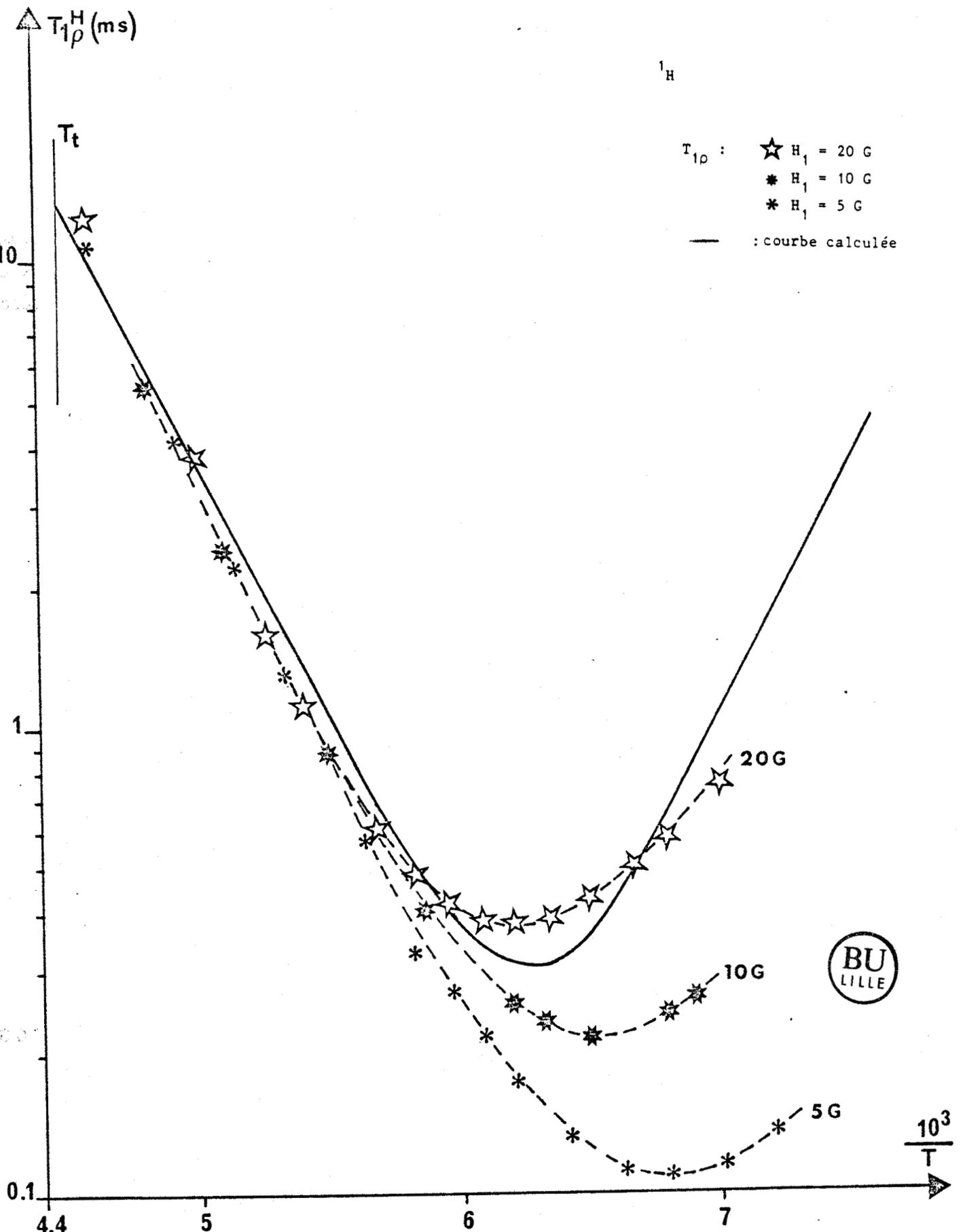


FIGURE III-36 : Affinement dans la phase basse température des temps de relaxation dans le référentiel tournant mesurés pour un champ de blocage  $H_1 = 20$  G (Modèle BPP).

## 5. Conclusion

La validité des résultats expérimentaux a été vérifiée en utilisant trois spectromètres : pour un même spin les temps de relaxation longitudinaux sont indépendants de  $H_0$  dans la zone du rétrécissement extrême ( $\omega\tau \ll 1$ ), proportionnels à  $H_0^2$  en basse température ( $\Delta\omega\tau \gg 1$ ) et ont des minima proportionnels à  $H_0$ . Ceci montre que la relaxation liée à l'anisotropie chimique, proportionnelle à  $H_0^2$  même pour  $\omega\tau \ll 1$ , est négligeable dans  $C_{10}H_{15}F$ . Comme il n'y a pas de noyau quadripolaire dans cette molécule, nous avons eu raison de considérer que la relaxation se faisait uniquement par interaction dipolaire entre les spins.

En phase plastique le modèle BPP conduit à des résultats satisfaisants. Ceci est normal car les deux temps de résidence existant dans cette phase ( $\tau_{c4}$  et  $\tau_{m3}$ ) sont alors très rapides (donc peu distribués) et proches l'un de l'autre puisque presque exclusivement liés aux moments d'inertie moléculaires. Ce résultat a déjà été mis en évidence en diffusion neutronique incohérente [26]. La validité du modèle mathématique décrit au chapitre III-C est démontré par la qualité de l'accord, avec les résultats expérimentaux, obtenu pour des seconds moments correspondant aux valeurs théoriques (tableau III-11).

En phase basse température, le modèle BPP donne une description qualitative correcte, mais l'accord quantitatif laisse à désirer. C'est ainsi que les valeurs du temps de résidence obtenues en affinant  $T_{1z}$  et  $T_{1\rho}^H$  diffèrent d'un rapport 3 (figure III-37).

De façon plus générale, nous avons montré l'intérêt d'effectuer des mesures avec des fréquences de Larmor différentes. Ceci permet de vérifier la qualité des résultats expérimentaux et de négliger certains mécanismes de relaxation. De même nous avons montré qu'il est nécessaire de mesurer plusieurs temps de relaxation longitudinaux ( $T_{1z}$  et  $T_{1\rho}$  par exemple) sur plusieurs spins. Dans le cas contraire le modèle BPP apparaît toujours bon alors que c'est rarement le cas, surtout en longues corrélations lorsqu'il existe plusieurs temps de résidence.

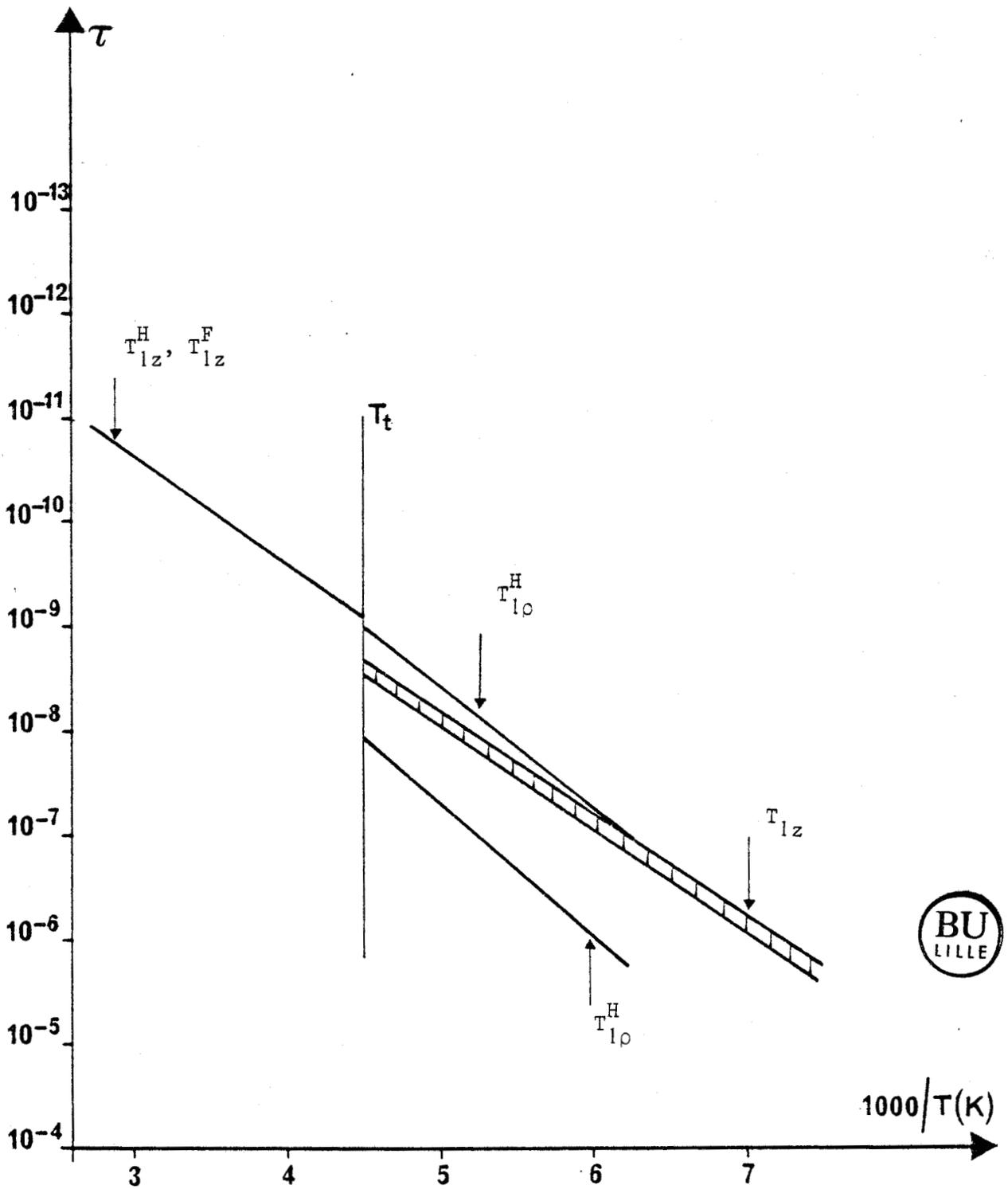


FIGURE III-37 : Temps de résidence résultant de l'analyse par un modèle BPP. Dans la phase basse température, l'analyse de  $T_{10}^H$  conduit à des résultats très différents (III-E-4°) suivant les hypothèses retenues pour réaliser les affinements.



IV - COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX  
OBTENUS PAR D'AUTRES TECHNIQUES

- A. Relaxation diélectrique
- B. Diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons
- C. RMN du proton et du fluor



A. Relaxation diélectrique [27]

1. Conditions expérimentales

2. Analyse statique : ordre local

3. Analyse dynamique

a. Généralités

b. Interprétation des résultats expérimentaux

## 1. Conditions expérimentales

L'étude des propriétés diélectriques du fluoroadamantane est rendue possible par l'existence dans ce composé d'un moment dipolaire permanent. Sa valeur en phase gazeuse  $\mu_V$  a été obtenue en mesurant la constante diélectrique statique d'une solution diluée de  $C_{10}H_{15}F$  dans un solvant non polaire ( $CCl_4$ ) :  $\mu_V = (2.1 \pm .1)$  Debye.

- Les mesures de relaxation diélectrique ont été analysées sur une très large gamme de fréquence ( $0.5$  à  $3.10^9$  Hz) et pour des températures comprises entre  $103$  et  $395$  K.

- L'expression générale de la permittivité complexe s'écrit [29] :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \epsilon''(\omega) \quad (IV-A-1)$$

Dans une phase de symétrie cubique, cette expression est isotrope et peut donc être mesurée sur poudre.

- Les mesures ont été effectuées sur des échantillons ( $C_{10}H_{15}F + \text{air}$ ) de très haute compacité :  $\Theta = 0.95$ . Dans ce cas on montre [28] que les propriétés diélectriques dynamiques sont décrites par la loi de Böttcher [29] :

$$\frac{\epsilon_{\text{exp}}^* - \epsilon_A^*}{3 \epsilon_{\text{exp}}^*} = \Theta \frac{\epsilon^* - \epsilon_A^*}{2 \epsilon_{\text{exp}}^* + \epsilon^*} \quad (IV-A-2)$$

$\epsilon^*$  et  $\epsilon_{\text{exp}}^*$  sont respectivement les permittivités complexes du cristal compacte et du mélange homogène.  $\epsilon_A^*$  est celle du milieu ambiant ( $\epsilon_A^*$  (air) = 1). Quelle que soit la température, la valeur de  $\epsilon^*(\omega)$  aux très hautes fréquences est constante :  $\bar{\epsilon}_\infty = 2.4$ , ce qui conduit à un indice de réfraction  $n$  très plausible :  $n = \frac{\sqrt{\bar{\epsilon}_\infty}}{1.05} = 1.5$ . Le terme correctif  $1.05$  obtenu par Böttcher et al [29] rend compte de la polarisation électronique. Ceci montre que toutes les réorientations du dipole permanent (axe C-F) sont comprises dans la gamme de fréquence analysée.

## 2. Analyse statique : ordre local

Dans les liquides la théorie de Kirkwood-Fröhlich [30-31] relie les paramètres moléculaires à la constante diélectrique statique  $\epsilon_s$  :

$$g = \frac{1}{\mu_V^2} \langle \vec{\mu}_1 \cdot \sum_i \vec{\mu}_i \rangle = 1 + \sum_{j \neq i} \langle \cos \beta_{ij} \rangle$$

$$= \frac{9}{4\pi} \frac{V k T}{N \mu_V^2} \frac{(2 \epsilon_S + \epsilon_\infty)(\epsilon_S + \epsilon_\infty)}{\epsilon_S (2 + \epsilon_\infty)^2} \quad (\text{IV-A-3})$$

$\beta_{ij}$  est l'angle entre les dipôles,  $N$  est le nombre de dipôles permanents contenus dans le volume  $V$ . Le facteur diélectrique statique  $g$  ne tient compte que des interactions à courtes portées entre molécules. Si localement l'arrangement des dipôles est (anti) parallèle,  $g > 1$  ( $g < 1$ ). En l'absence de corrélations ou si les corrélations arrangent les moments dipolaires de manière perpendiculaire,  $g = 1$ . Bordewijk [32] a montré que (IV-A-3) pouvait se généraliser aux solides de symétrie cubique. La valeur expérimentale de  $g$  (figure IV-1) montre que dans les deux phases solides de  $C_{10}H_{15}F$  existe un ordre local antiparallèle ( $g < 1$ ).

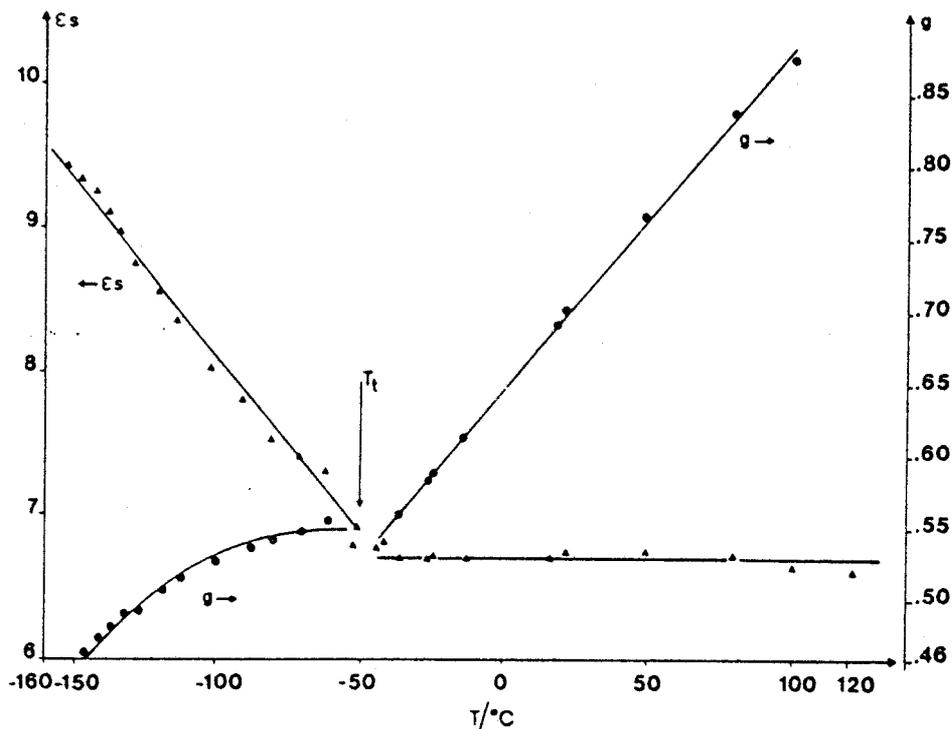


Figure IV-1 The static susceptibility  $\epsilon_s$  (▲) (deduced from the Cole-Cole plots) and the Kirkwood Fröhlich  $g$  correlation factor (●) versus  $T$  (°C). The lines are only as guides for the eye.

### 3. Analyse dynamique

#### a. Généralités

La théorie de Debye qui utilise entre autres hypothèses un modèle de diffusion rotationnelle isotrope, prévoit pour le diagramme  $\epsilon'' = f(\epsilon')$  un demi-cercle centré sur  $\epsilon' = \frac{(\epsilon_S + \epsilon_\infty)}{2}$ ,  $\epsilon'' = 0$ . Ce résultat n'est jamais parfaitement vérifié expérimentalement, même pour les liquides. Les valeurs expérimentales sont alors approchées par des formules phénoménologiques dont les deux plus utilisées sont celles de Cole et Cole [33] et celle de Cole et Davidson [34] :

$$C \ \& \ C : \ \epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + (i \omega \tau_M)^\alpha} \quad (IV-A-4)$$

$$C \ \& \ D : \ \epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{(1 + i \omega \tau_M)^\beta} \quad (IV-A-5)$$

Ces équations correspondent à un modèle de diffusion rotationnelle isotrope à temps de résidence distribué. La largeur à mi-hauteur de la distribution augmente lorsque  $\alpha$  ou  $\beta$  décroît et est nulle pour  $\alpha = \beta = 1$  ; on retrouve alors le modèle de Debye.

Dans l'équation (IV-A-4) on montre que la distribution est symétrique logarithmiquement par rapport à  $\tau_M$ . Si on appelle  $F_C$  la fréquence critique correspondant au maximum de  $\epsilon''$ , on a alors  $\tau_M = (2 \pi F_C)^{-1}$ . la courbe  $\epsilon'' = f(\epsilon')$  correspondante est un demi-cercle excentré en  $\epsilon' = \frac{\epsilon_S + \epsilon_\infty}{2}$ ,  $\epsilon'' < 0$  (figure IV-4). Cependant, en tenant compte des incertitudes expérimentales, cette équation (IV-A-4) peut aussi décrire un composé à plusieurs temps de résidence non distribués suffisamment proches les uns des autres (rapport 1 à 10 environ [51]).

Lorsque les temps de résidence deviennent très différents les uns des autres, on obtient [49] une courbe  $\epsilon'' = f(\epsilon')$  à plusieurs bosses (figure IV-2).

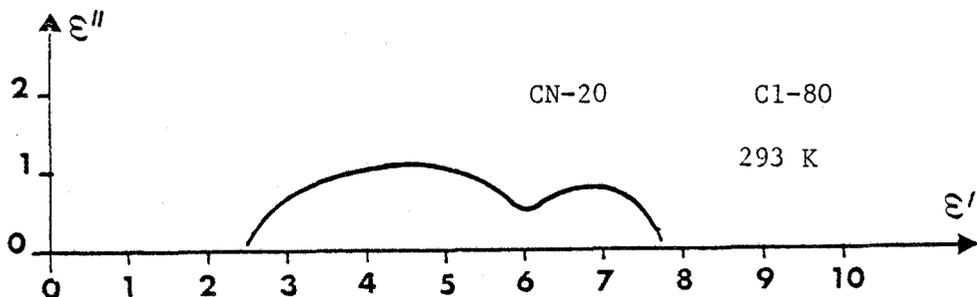


FIGURE IV-2 : Exemple de diagramme à plusieurs bosses : mélange Cyano-adamantane (20%), Chloro-adamantane (80%).

### b. Interprétation des résultats expérimentaux

L'évolution en température (figure IV-3) de la fréquence critique  $F_c$  ( $\epsilon''$  maximum) peut se décrire par :

$$F_c = 2.48 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{2069}{T}\right) \text{ Hz} \quad \text{si } T > 221.6 \text{ K} \quad (\text{IV-A-6})$$
$$F_c = 2.09 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{3470}{T}\right) \text{ Hz} \quad \text{si } T < 221.6 \text{ K}$$

Dans la phase plastique, de symétrie cubique, l'interprétation des résultats expérimentaux ne pose pas de problème particulier. Nous avons vu (chapitre II) que l'axe dipolaire C-F possède 8 positions d'équilibre distinctes qui se déduisent les unes des autres par les rotations d'ordre 4 du cube caractérisées par un temps de résidence  $\tau_{c4}$ .

Dans la phase basse température, le problème est plus complexe, car la structure de cette phase (non cubique) est inconnue. Cependant la variation de  $F_c$  à la transition (219  $\rightarrow$  31 MHz) ainsi que l'enthalpie associée ( $\Delta H_t = 1.5 \text{ kJ mole}^{-1}$ ), nous amène à penser que le réseau cristallin ne s'écarte que légèrement du réseau cubique en dessous de  $T_t$ , devenant probablement quadratique comme dans  $C_{10}H_{16}$  [2]. La continuité de  $\epsilon_s$  (figure IV-1) à la transition proviendrait du fait que l'axe dipolaire C-F aurait encore 8 positions d'équilibre se partageant en deux groupes de quatre positions équivalentes par l'axe d'ordre 4 du réseau quadratique. La seule différence par rapport à la phase plastique étant que l'angle entre deux positions d'équilibre ne serait plus exactement de  $70^\circ 53'$ . Nous aurions donc a priori deux temps de résidence différents pour le fluor correspondant à sa réorientation autour ou perpendiculairement à l'axe d'ordre 4 du réseau quadratique. Cette légère variation du "packing", consécutive certainement à un raccourcissement d'un des axes  $\langle 001 \rangle$  du réseau cubique (comme dans l'adamantane), augmenterait lorsque la température diminue. Ceci correspond au fait (fig. IV-4) que (IV-A-4) au dessus de 130 K et (IV-A-5) en dessous donnent une bonne description phénoménologique des résultats expérimentaux. Au fur et à mesure que l'on descend en température, la différence entre les 2 temps de résidence s'accroît. Dans cette phase, au dessus de 130 K, le réseau reste donc proche du réseau cubique et l'interprétation des résultats expérimentaux a été effectuée

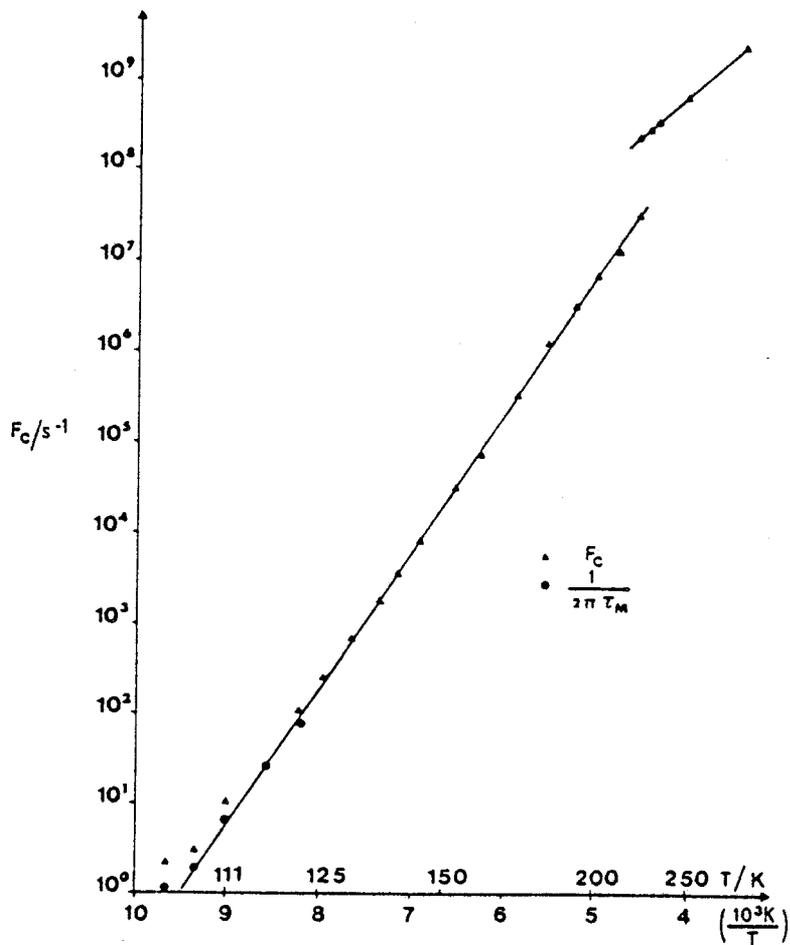


Figure IV-3  $F_c$  ( $\blacktriangle$ ) and  $(2\pi\tau_M)^{-1}$  ( $\bullet$ ) versus  $10^3/T$ . Values of  $(2\pi\tau_M)^{-1}$  have only been represented when they differ significantly from  $F_c$  at low temperatures.

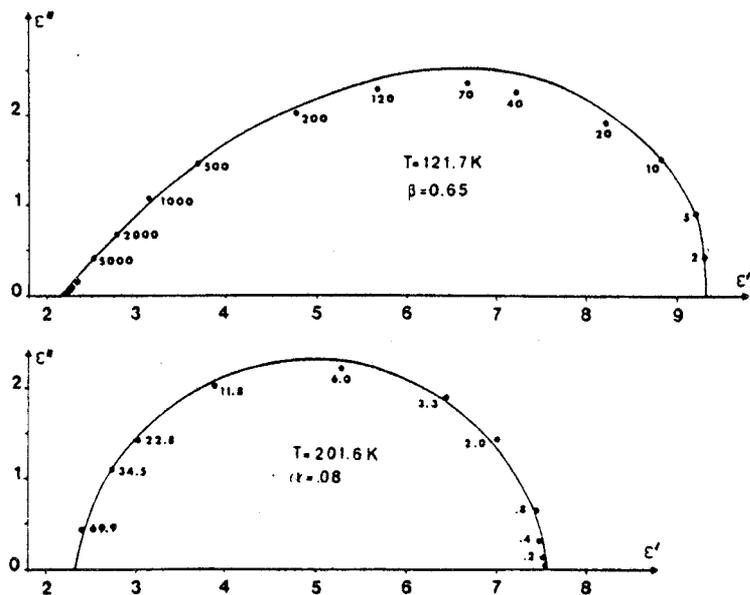


Figure IV-4 Two different Cole-Cole plots measured in the low temperature phase. The continuous lines correspond to  $\alpha = 0.08$  (equation (4)) at 201.6 K and to  $\beta = 0.65$  (equation (5)) at 121.7 K. The frequencies are indicated in Hz at 121.7 K and in MHz at 201.6 K.

avec le modèle cubique précédent :  $\tau_{C4}$ . En dessous de 130 K, cette approximation n'est plus valable, mais faute de mieux, Amoureux et al [27] ont continué à l'utiliser.

L'interprétation des mesures de relaxation diélectrique se fait en utilisant les fonctions d'intercorrélation des harmoniques sphériques d'ordre 1 décrivant les dipôles moléculaires. On peut ramener ce calcul des fonctions d'intercorrélation à celui des fonctions d'auto-corrélation en utilisant le facteur de corrélation  $g$  décrivant l'ordre local [55]. En introduisant de plus l'hypothèse du champ interne de Glarum [35] et Cole [36], on obtient :

$$\tau_{C4} = \frac{2 \epsilon_s + \epsilon_\infty}{3 \epsilon_s} \frac{1}{2\pi g F_C} \quad (\text{IV-A-7})$$

Cette expression conduit aux valeurs suivantes :

$$\tau_{C4} = 3.6 \times 10^{-14} \exp\left(\frac{2282}{T}\right) \text{s} \quad T > 221.6^\circ\text{K} \quad (\text{IV-A-8})$$

$$\bar{\tau}_{C4} = 9.7 \times 10^{-16} \exp\left(\frac{3502}{T}\right) \text{s} \quad T < 221.6^\circ\text{K} \quad (\text{IV-A-9})$$

La barre sur  $\bar{\tau}_{C4}$  signifie que dans cette phase, nous n'obtenons qu'une valeur moyenne des divers temps de résidence.

Lorsque l'on utilise le champ interne décrit par Fatuzzo et Mason [37] les temps de résidence précédents sont multipliés par  $\approx 1.27$ .



B. Diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons [26]

1. Fonction de diffusion  $S(\vec{Q}, \omega)$

2. Résultats expérimentaux et affinements

### 1. Fonction de diffusion $S(\vec{Q}, \omega)$

La section efficace incohérente du proton est très grande ( $\sigma_H^{inc} = 80$  barns) devant les sections efficaces de tous les autres éléments. De ce fait, si le nombre d'hydrogènes dans la molécule est suffisamment important, on peut ignorer la présence des autres atomes et considérer que la diffusion des neutrons est celle purement incohérente provenant des protons.

La fonction de diffusion incohérente des neutrons relative à un proton s'écrit [38] :

$$S^{inc}(\vec{Q}, \omega) = A_0(\vec{Q}) \delta(\omega) + \frac{1}{\Pi} \sum_{i=1}^1 A_i(\vec{Q}) L(\omega, \tau_i) \quad (IV-B-1)$$

\*  $\vec{Q}$  est le vecteur de diffusion

\*  $l$  le nombre de Lorentziennes dépend du modèle utilisé

\* les facteurs de structure incohérents  $A_i(\vec{Q})$  (élastiques ( $i=0$ ) et quasi-élastiques ( $i \neq 0$ )) sont reliés entre eux :

$$\sum_{i=0}^1 A_i(\vec{Q}) = 1 \quad \forall \vec{Q} \quad (IV-B-2)$$

Le coefficient  $A_0(\vec{Q})$  encore appelé E.I.S.F. (Elastic Incoherent Structure Factor) nous renseigne sur les positions d'équilibre atteintes par la molécule lors de ses réorientations : description statique. Ce terme est nul lors de mouvements de self diffusion importants : liquides. Il est obtenu expérimentalement directement en mesurant pour chaque valeur de  $\vec{Q}$  la proportion de neutrons diffusés de façon purement élastique.

Le second terme de (IV-B-1) est un terme purement quasi-élastique qui par l'intermédiaire des Lorentziennes nous renseigne sur la dynamique des réorientations moléculaires. Il correspond à un élargissement des spectres expérimentaux d'autant plus important que les probabilités de saut seront grandes. Les spectres expérimentaux présentent donc généralement l'aspect d'un pic élastique étroit dont la largeur est celle de la fonction d'appareil superposé à une composante quasi-élastique d'allure Lorentzienne.

## 2. Résultats expérimentaux et affinements

Les expériences ont été réalisées sur le spectromètre à temps de vol IN5 de l'Institut Laue Langevin (I.L.L.) à Grenoble. La phase plastique de  $C_{10}H_{15}F$  a été étudiée sur un échantillon plan de poudre à 253, 273, 303, 333, 373 et 413°K. La longueur d'onde du faisceau de neutrons incidents était  $\lambda_0 = 10 \text{ \AA}$  et la résolution instrumentale en énergie de  $17 \text{ \mu eV}$  (F.W.H.M.).

Les E.I.S.F. expérimentaux et théoriques représentés sur la figure (IV-5) montrent qu'à 253 et 273°K, seul demeure visible le mouvement de rotation uniaxiale d'ordre 3 ( $\tau_{m_3}$ ). Au-dessus de 273 K les 2 mouvements ( $\tau_{c_4}$  et  $\tau_{m_3}$ ) deviennent tous deux visibles.

Les courbes représentant  $S(Q, \omega)$  sont données pour  $Q = 1.08 \text{ \AA}^{-1}$  en fonction de la température (fig. IV-6) et pour différentes valeurs de  $Q$  à 373 K (fig. IV-7). Dans les 2 cas la courbe en trait plein est le résultat de l'affinement réalisé à l'aide du modèle précédent et la courbe en pointillé représente la contribution purement élastique.

En ne considérant que les temps de résidence  $\tau_{c_4}$  et  $\tau_{m_3}$ , on obtient les résultats suivants :

$$\begin{aligned} \tau_{c_4} &= 9.3 \cdot 10^{-15} \exp\left(\frac{2960}{T}\right) \text{ s} \\ \tau_{m_3} &= 5.9 \cdot 10^{-13} \exp\left(\frac{1560}{T}\right) \text{ s} \end{aligned} \quad (\text{IV-B-3})$$

On peut alors déduire les valeurs de  $\tau_{c_4}^{-1}$  à 253 et 273°K : respectivement 0.6 et 1.5  $\mu\text{eV}$ . Celles-ci sont effectivement très inférieures à la résolution instrumentale (17  $\mu\text{eV}$ ), ce qui confirme que ce mouvement était inobservable à ces températures.

Un modèle de diffusion rotationnelle isotrope a été également utilisé. Mais les affinements ont montré que ce modèle n'est applicable ici pour la diffusion neutronique incohérente qu'au-dessus de 330 K (fig. IV-8).

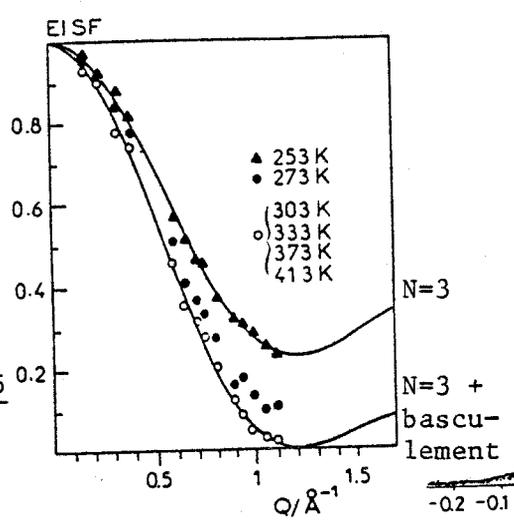


Fig. IV-5

Détermination du E.I.S.F. expérimental à différentes températures. Les 2 courbes correspondent à une rotation uniaxiale d'ordre 3 avec ou sans basculement de l'axe C-F suivant les axes  $\langle 111 \rangle$ .

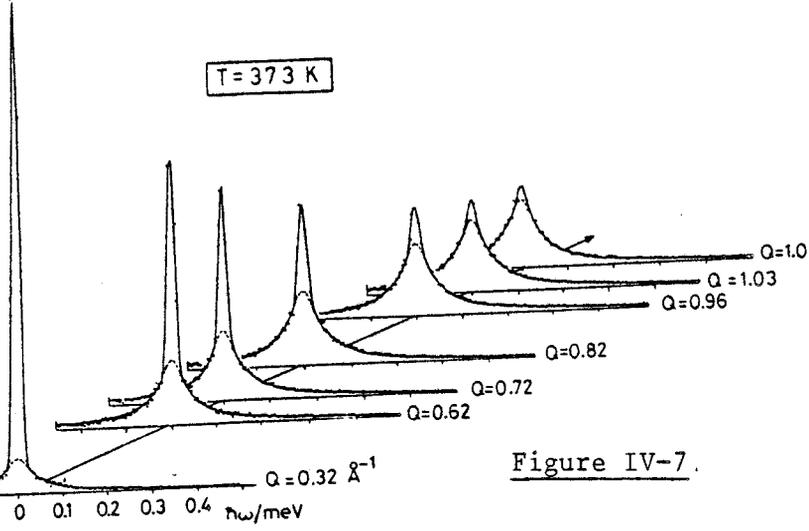


Figure IV-7.

$S(Q, \omega)$  pour différentes valeurs de  $Q$ . La courbe continue résulte d'un affinement avec le modèle à 2 types de réorientations. La courbe en pointillés indique la séparation élastique.

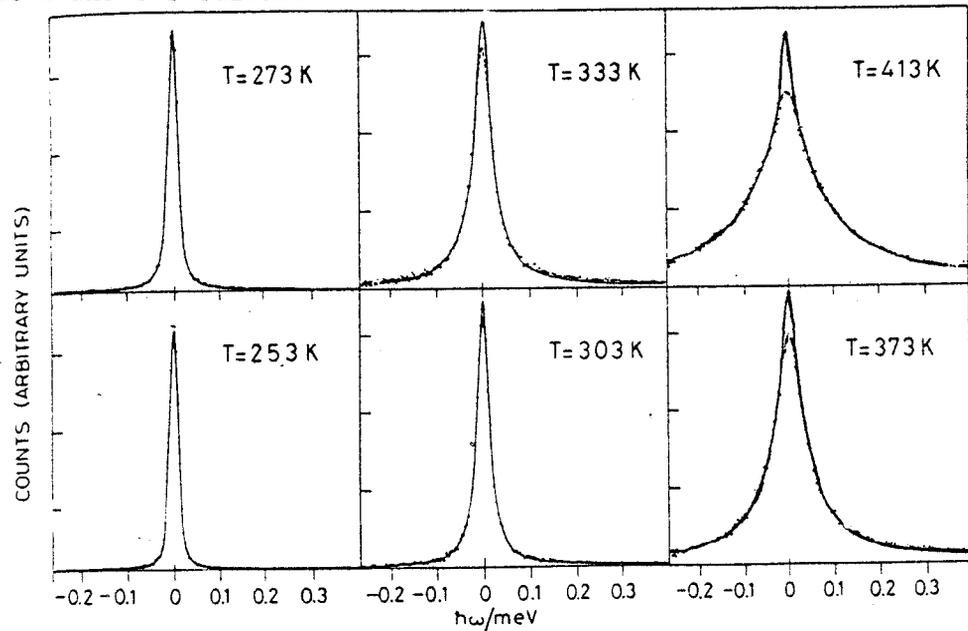


Figure IV-6 Temperature evolution of the IN5 energy spectrum at  $Q=1.08 \text{ \AA}^{-1}$ . The full curve is the result of the fit of jump model allowing reorientations around both molecular and crystalline axes. The dashed line is the elastic separation obtained from refinement.

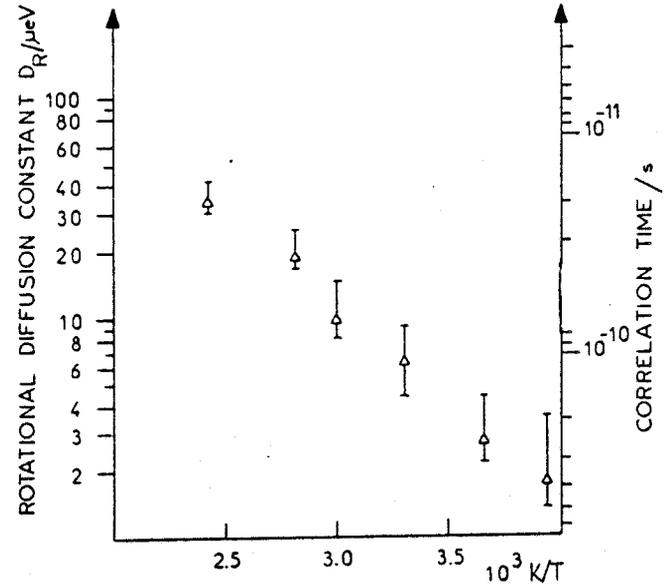


Figure IV-8

Constante de diffusion rotationnelle en fonction de la température avec leur barre d'erreur.

C. RMN du proton et du fluor

1. Généralités
2. Comparaison avec les résultats de relaxation diélectrique
  - a. Phase plastique
  - b. Phase basse température
3. Comparaison avec les résultats de diffusion incohérente des neutrons
4. Expérience de RMN sur monocristal
5. Conclusion



## 1. Généralités

Nous allons maintenant comparer, en utilisant un modèle de Frenkel (chapitre III-D), les différents résultats expérimentaux. Les temps de relaxation seront calculés en introduisant dans les expressions (III-D-43 à 47) les seconds moments suivants (III-E) :

$$\begin{aligned}\overline{M}_{HH} &= 14.6 \text{ G}^2 \\ \overline{M}_{HF}^* &= 15 \overline{M}_{FH}^* = 9.3 \text{ G}^2 \\ \overline{M}_{FF}^1 &= 3.5 \text{ G}^2\end{aligned}$$

Il faut noter que le nombre de paramètres à déterminer (2 énergies d'activation et 2 facteurs pré-exponentiels ) est plus important que le nombre de données expérimentales indépendantes à notre disposition. Il est donc impossible de déterminer, en même temps  $\tau_{C4}$  et  $\tau_{m3}$ , uniquement par affinement des résultats de RMN. C'est pourquoi nous nous contenterons soit de calculer les temps de relaxation à partir des données fournies par les neutrons, soit de fixer  $\tau_{C4}$  à sa valeur mesurée par relaxation diélectrique ( $\tau_{C4}^{(D)}$ ) et de déterminer  $\tau_{m3}^{(D+RMN)}$ .

## 2. Comparaison avec les résultats de relaxation diélectrique

La précision sur les mesures expérimentales de la permittivité complexe  $\epsilon^*(\omega)$  est de l'ordre de 5 %. Cependant l'obtention de  $\tau_{C4}^{(D)}$  à partir de ces données nécessite des hypothèses sur le champ interne et sur les corrélations entre dipôles qui font que les valeurs calculées peuvent différer d'environ 30 %. Leur évolution en température (énergie d'activation) est plus précise (10 %). En utilisant  $\tau_{C4}^{(D)}$  nous allons, par affinement des résultats de RMN, pouvoir déterminer  $\tau_{m3}^{(D+RMN)}$ .

### a. Phase plastique

Les résultats des différents affinements réalisés (tableaux IV-1 et 2 et figures IV-9 à 13) nous permettent d'effectuer les commentaires suivants :

\* l'hypothèse de mouvements non corrélés conduit, comme précédemment (III-E-3) à un meilleur accord avec les résultats expérimentaux (figures IV-9

et 10). Ceci semble indiquer que les dipôles sont relativement indépendants les uns des autres. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par la valeur du facteur diélectrique statique  $g$  ( $g > 0.5$  ; figure IV-1) qui indique que l'ordre local est moins anti-parallèle que dans le cas du CN-ADM [7] ( $0.2 < g < 0.5$ ). Par la suite, nous conserverons donc l'hypothèse de mouvements non corrélés ( $\alpha = 0.5$ ).

\* l'énergie d'activation du mouvement de rotation uniaxiale, indépendante des hypothèses de champ interne, a été déterminée avec une bonne précision :

$$\Delta H (\tau_{m_3}) = 2851 \pm 160 \text{ K}$$

Par contre, le facteur préexponentiel  $\tau_{m_3}^0$  est très imprécis. En fixant les énergies d'activation et en affinant uniquement les deux facteurs préexponentiels ( $\tau_{C_4}^{(D)0}$  et  $\tau_{M_3}^0$ ) on obtient sur ceux-ci une meilleure précision (tableau IV-2). Cependant, dans le cas de l'hypothèse de champ interne de Fatuzzo et Mason, cette amélioration entraîne une variation importante de  $\tau_{C_4}^{(D)0}$  (15 %). Dans tous les cas, l'accord avec les points expérimentaux est satisfaisant et la RMN ne permet donc pas de trancher entre l'une ou l'autre des deux hypothèses de champ interne utilisée en relaxation diélectrique.

\* Comme précédemment (III-E), on constate que les mesures de  $T_{12}^F$  sur CXP (200) diffèrent légèrement des valeurs théoriques. Cette différence, minime si on considère que l'erreur expérimentale est de l'ordre de 5 %, est certainement liée à la façon dont nous avons procédé pour mesurer  $T_{12}^F$  sur cet appareil (paragraphe III-E).

#### b. Phase basse température

La structure de la phase basse température n'ayant pu être déterminée, nous ne pouvons établir un modèle dynamique précis dans cette phase. Les mesures de relaxation diélectrique ayant montré que le réseau cristallin reste proche d'un réseau cubique (surtout au-dessus de 170°K) nous pouvons essayer de continuer l'interprétation des courbes de relaxation avec le modèle utilisé dans la phase plastique.

$\alpha$ <sup>(c)</sup>		1	0.5	0.5
$10^{14} \times \tau_{C4}^{(D)}$ (s) fixé		$3.6 \exp \frac{2282}{T}$ <sup>(a)</sup>		$4.75 \exp \frac{2282}{T}$ <sup>(b)</sup>
$\tau_{m3}^{D+RMN}$ affiné	$10^{14} \tau_{m3}^o$ (s)	$.8 \pm .5$	$3.7 \pm 2.6$	$1.4 \pm .4$
	$\Delta H_{m3}$ (K)	3254 (162)	2837 (177)	2865 (83)
$10^{14} \times \tau_{intra}^{(BPP)}$ (s) <sup>(d)</sup>		$1.7 \exp \frac{2396}{T}$	$1.94 \exp \frac{2366}{T}$	
Figure IV		9	10	12



Tableau IV-1 : Résultats dans la phase plastique des affinements effectués à l'aide d'un modèle de Frenkel.

- (a)  $\tau_{C4}^{(D)}$  en utilisant l'hypothèse de champ interne de Glarum et Cole
- (b)  $\tau_{C4}^{(D)}$  en utilisant l'hypothèse de champ interne de Fatuzzo et Mason
- (c) le paramètre  $\alpha$  dépend de l'hypothèse utilisée pour l'évaluation de la contribution inter-moléculaire :  
 $\alpha = 0.5$  mouvement non corrélé des dipôles  
 $\alpha = 1$  mouvement d'engrenage des dipôles
- (d) temps de résidence déduit du modèle BPP utilisé pour évaluer la contribution intermoléculaire  $T_{FF}$ .

champ interne		G & C	F & M
$\tau_{C4}^{(D)} (s)$	$\tau_{C4}^{(D)o} \times 10^{14} (s)$ affiné	$3.6 \pm 0.1$	$4.0 \pm 0.2$
	$\Delta H_{C4} (^{\circ}K)$ fixé	2282	
$\tau_{m3}^{(D+RMN)} (s)$	$\tau_{m3}^{(D+RMN)o} \cdot 10^{14} (s)$ affiné	$3.7 \pm 0.9$	$1.9 \pm 0.2$
	$\Delta H_{m3} (K)$ fixé	2837	2865
Figure IV		11	13



Tableau IV-2 : Affinement des facteurs préexponentiels (avec  $\alpha = 0.5$ ), les énergies d'activation étant fixées aux valeurs du tableau IV-1.

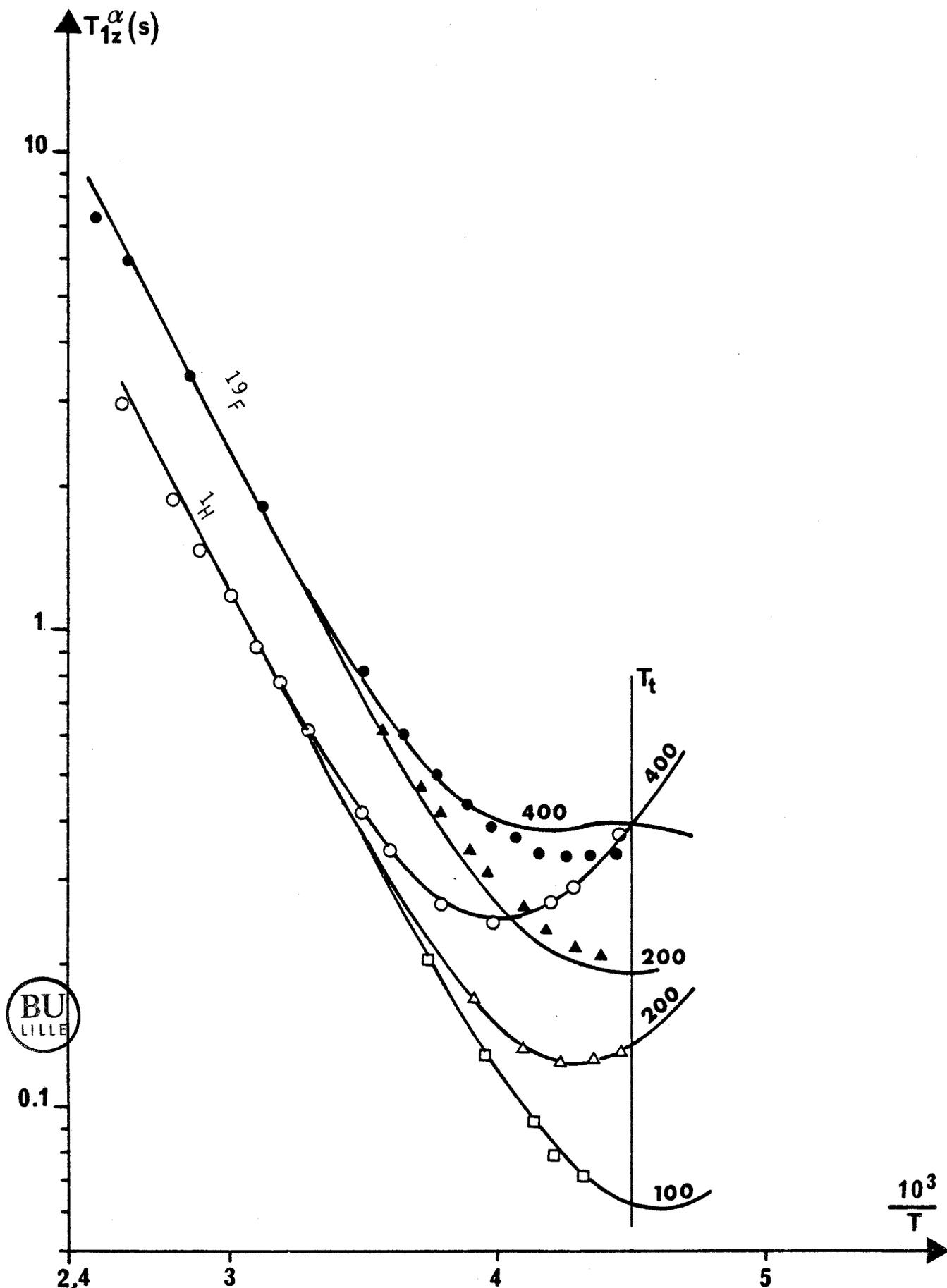


FIGURE IV-9 : Affinement des points expérimentaux de  $T_{1z}^{H,F}$  dans la phase plastique par un modèle à deux mouvements ( $\tau_{CH}^D$  ;  $\tau_{m_3}^{D+RMN}$ ). Pour évaluer la contribution intermoléculaire, nous avons supposé un mouvement d'engrenage des dipôles.

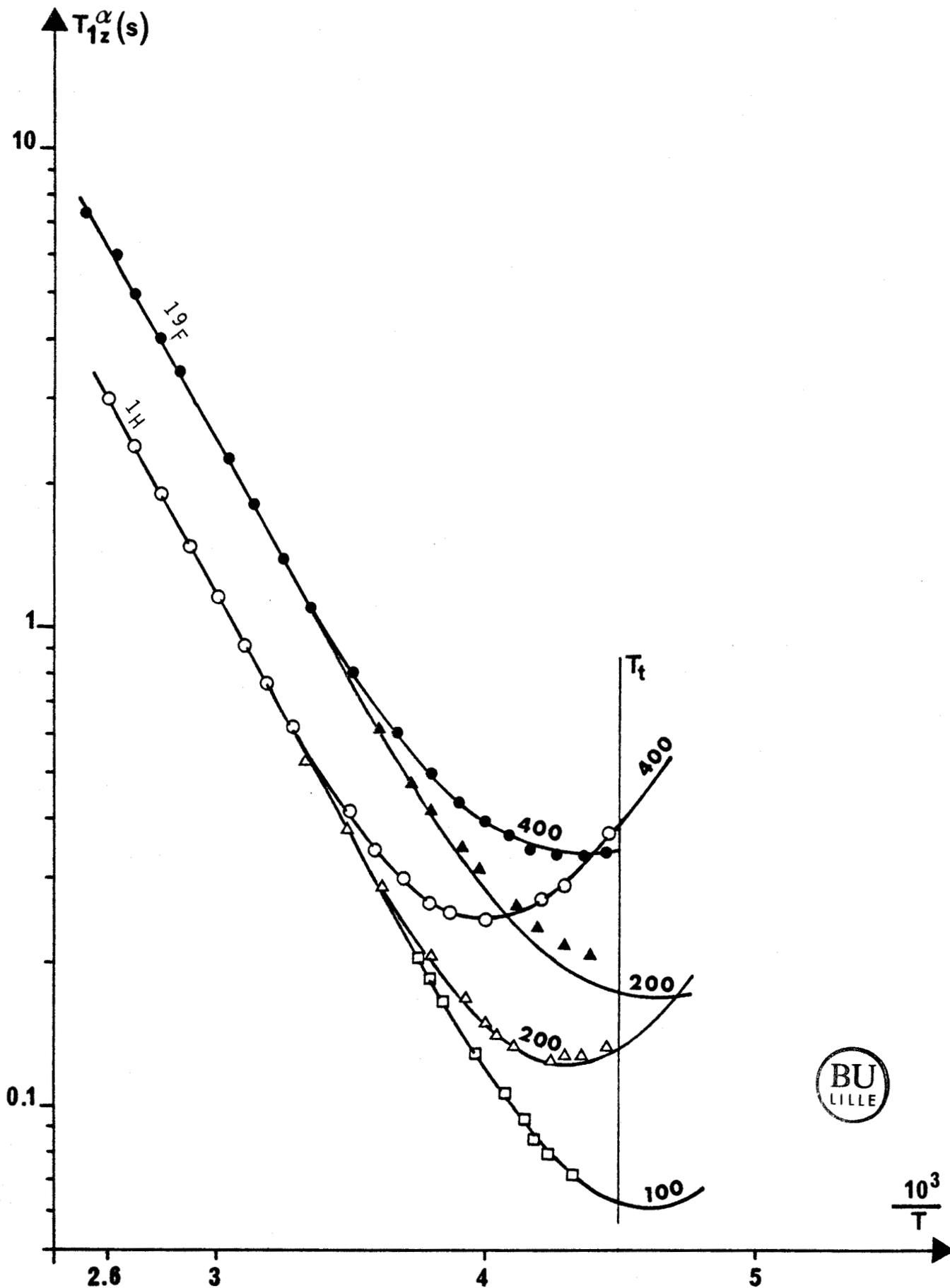


FIGURE IV-10 : Affinement réalisé en un modèle à deux mouvements ( $\tau_{\text{CH}}^D$  ;  $\tau_{m3}^{D+\text{RMN}}$ ) et en supposant un mouvement non corrélé des dipôles. L'accord est meilleur que celui de la figure précédente.

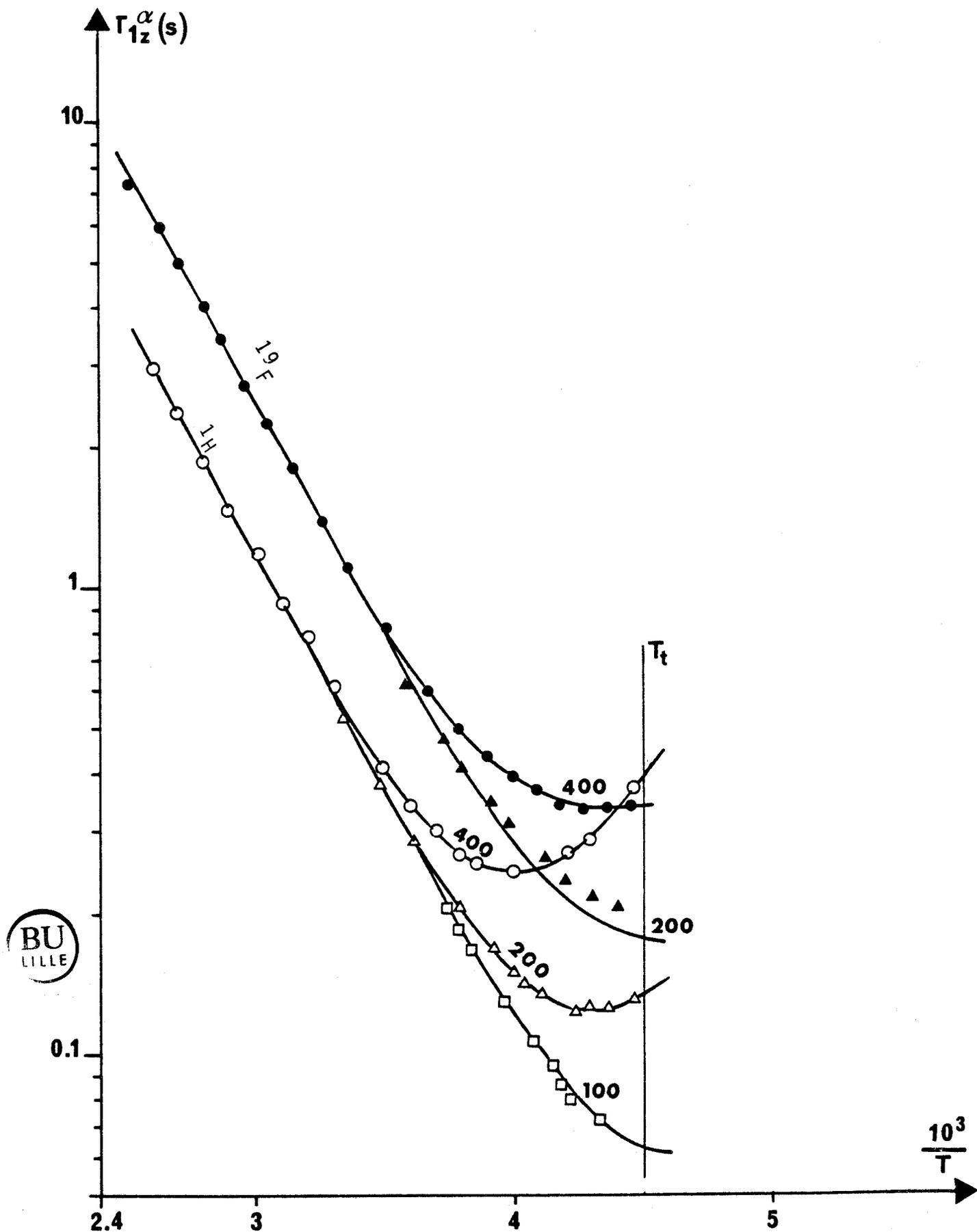


FIGURE IV-11 : Affinement, dans les mêmes conditions que celles de la figure IV-10, du facteur préexponentiel  $\tau_{Ch}^{(D)0}$ . La précision sur  $\tau_{m3}^{D+RMN}$  s'améliore notablement (voir tableaux IV-1 et 2) et l'accord est toujours excellent.

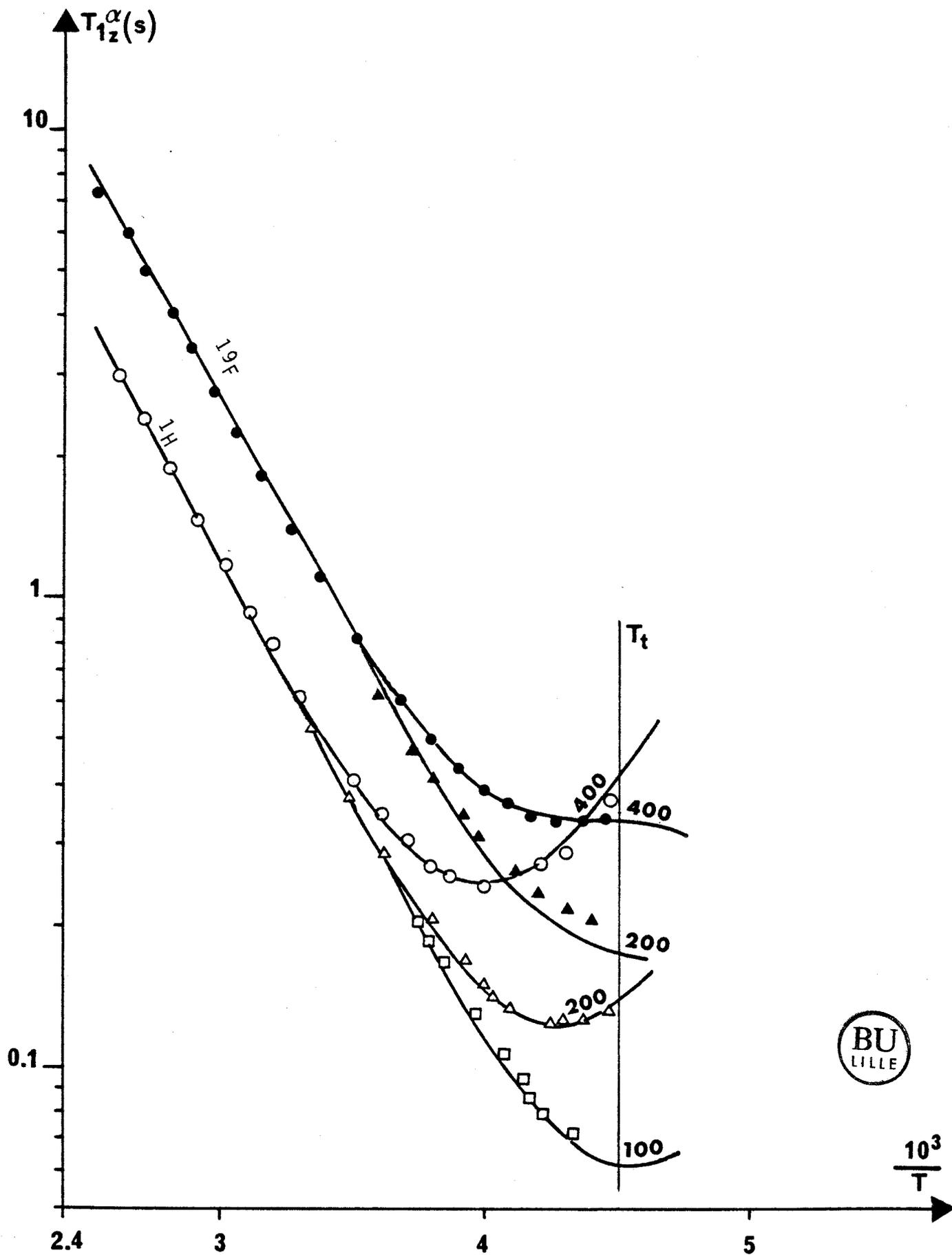


FIGURE IV-12 : Affinement des points expérimentaux par un modèle à deux mouvements en utilisant la valeur de  $\tau_{CH}^D$  calculée à l'aide de l'hypothèse de Fatuzzo et Mason ( $\tau_{CH}^D = 4,75 \cdot 10^{-14} \exp \frac{2282}{T}$ ). Nous avons de plus supposé un mouvement non corrélé des dipôles.

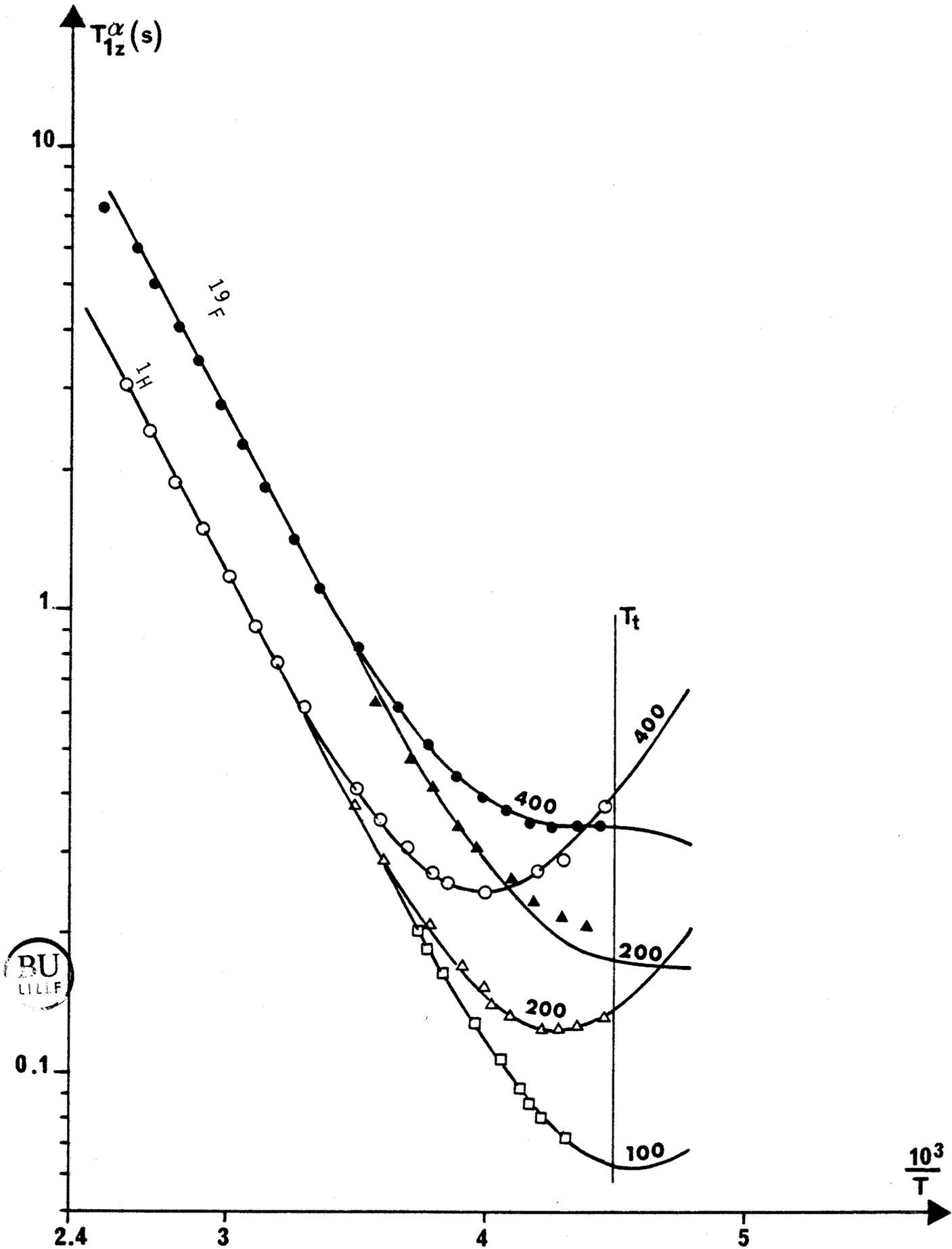


FIGURE IV-13 : Dans les mêmes conditions que celles utilisées pour obtenir la Figure IV-13, on obtient une meilleure précision en affirmant le facteur préexponentiel  $\tau_{C_4}^{D(0)}$  (Voir tableaux IV-1 et 2).

L'examen du tableau (IV-3) ainsi que celui des figures (IV-14 et 15) nous permet de faire la constatation suivante :

\* Quelque soit l'hypothèse de champ interne utilisée, les affinements simultanés proton-fluor ne conduisent qu'à une description qualitative des courbes expérimentales. Ce résultat confirme l'existence de plusieurs temps de résidence dans cette phase (trois si on suppose un réseau quadratique) et donc l'inadaptation du modèle utilisé.

champ interne	G & C	F & M
$10^{14} \times \tau_{C_4}^{(D)}$ (s) fixé	$97.3 \exp \frac{3502}{T}$	$124 \exp \frac{3502}{T}$
$10^{14} \tau_{m_3}^{(D+RMN)}$ (s) affiné	$(5.3 \pm 4.7) \exp \frac{2420(150)}{T}$	$(5.4 \pm 4.7) \exp \frac{2408(150)}{T}$
Figure IV	14	15

Tableau IV-3 : Affinement simultané  $^1\text{H}-^{19}\text{F}$  réalisé dans la phase basse température en utilisant l'hypothèse de mouvement non corrélés pour l'évaluation du terme inter moléculaire ( $\alpha = 0.5$ ) et  $\tau_{\text{inter}}(\text{s}) = 1.15 \cdot 10^{-13} \exp \frac{2161}{T}$ .

### 3. Comparaison avec les résultats de diffusion incohérente des neutrons

Nous allons limiter cette comparaison à la gamme de température correspondant à celle utilisée en diffusion neutronique :  $2.6 \leq X = \frac{10^3}{T} \leq 3.6$ . Si on néglige les contributions intermoléculaires, les valeurs de  $T_{12}^{\text{H},\text{F}}$  calculées en utilisant  $\tau_{C_4}^{(N)}$  et  $\tau_{m_3}^{(N)}$  (V-B-3) diffèrent d'environ 30 % des résultats expérimentaux (fig. IV-16). L'introduction du terme  $T_{FF}(\text{inter})$  ( $\tau_{\text{inter}} = \tau_{\text{intra}}(\text{BPP})/2 = 1.15 \cdot 10^{-13} \exp \frac{2161}{T}$  s) conduit à un résultat satisfaisant pour  $T_{12}^{\text{F}}$  (figure IV-16). Par contre, en proton le fait de rajouter un terme  $T_{HH}(\text{inter})$  ne permet pas d'améliorer l'accord. De plus, dans l'étude faite au paragraphe (III-E-3-b) cette contribution a déjà été prise en compte par l'intermédiaire du second moment "total".

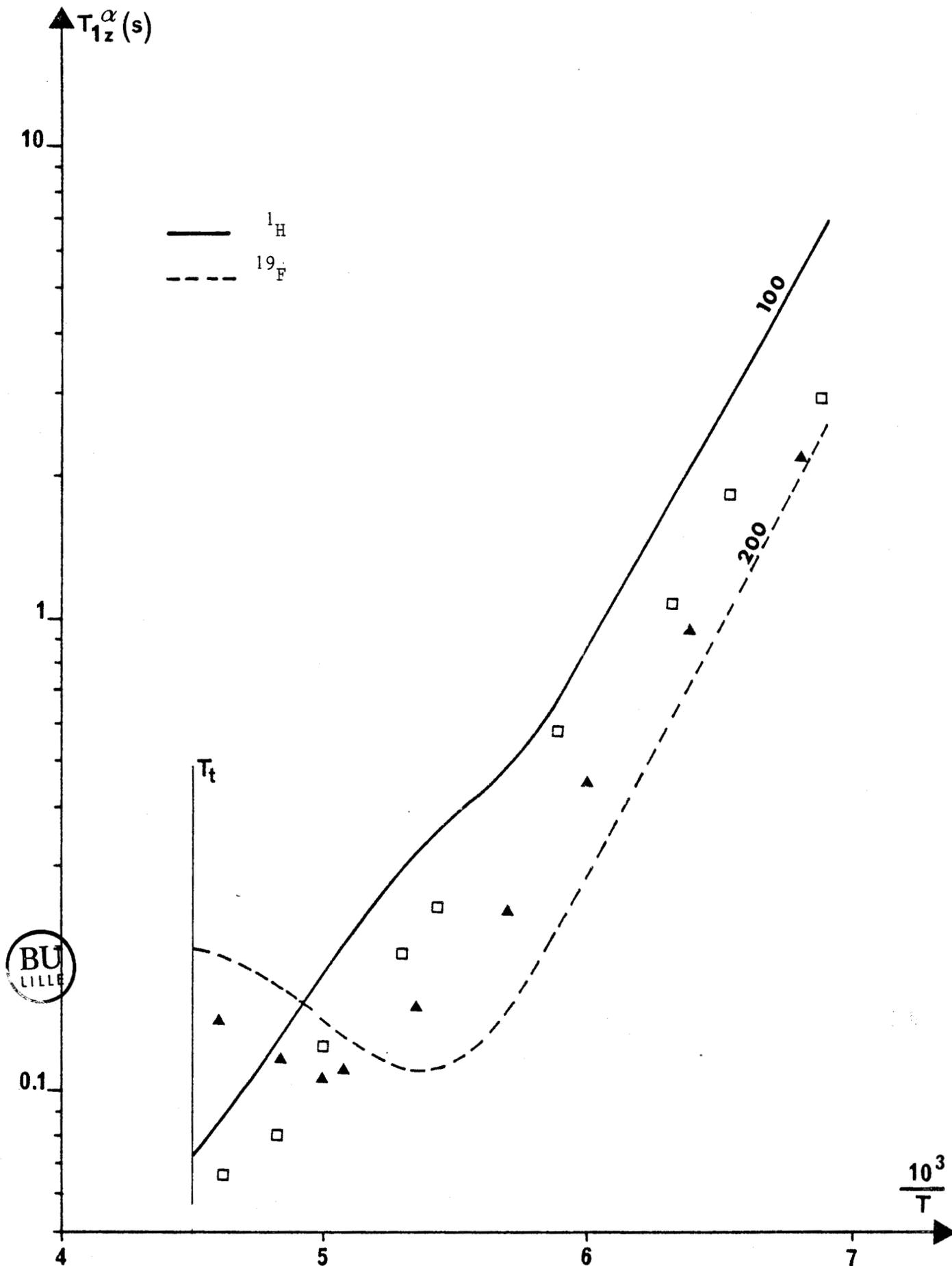


FIGURE IV-14 : Phase basse température, résultat d'un affinement simultané proton fluor à l'aide d'un modèle à deux mouvements ( $\tau_{C_4}^{(D)}$  (Glarum & Cole) ;  $\tau_{m_3}^{D+RMN}$ ).

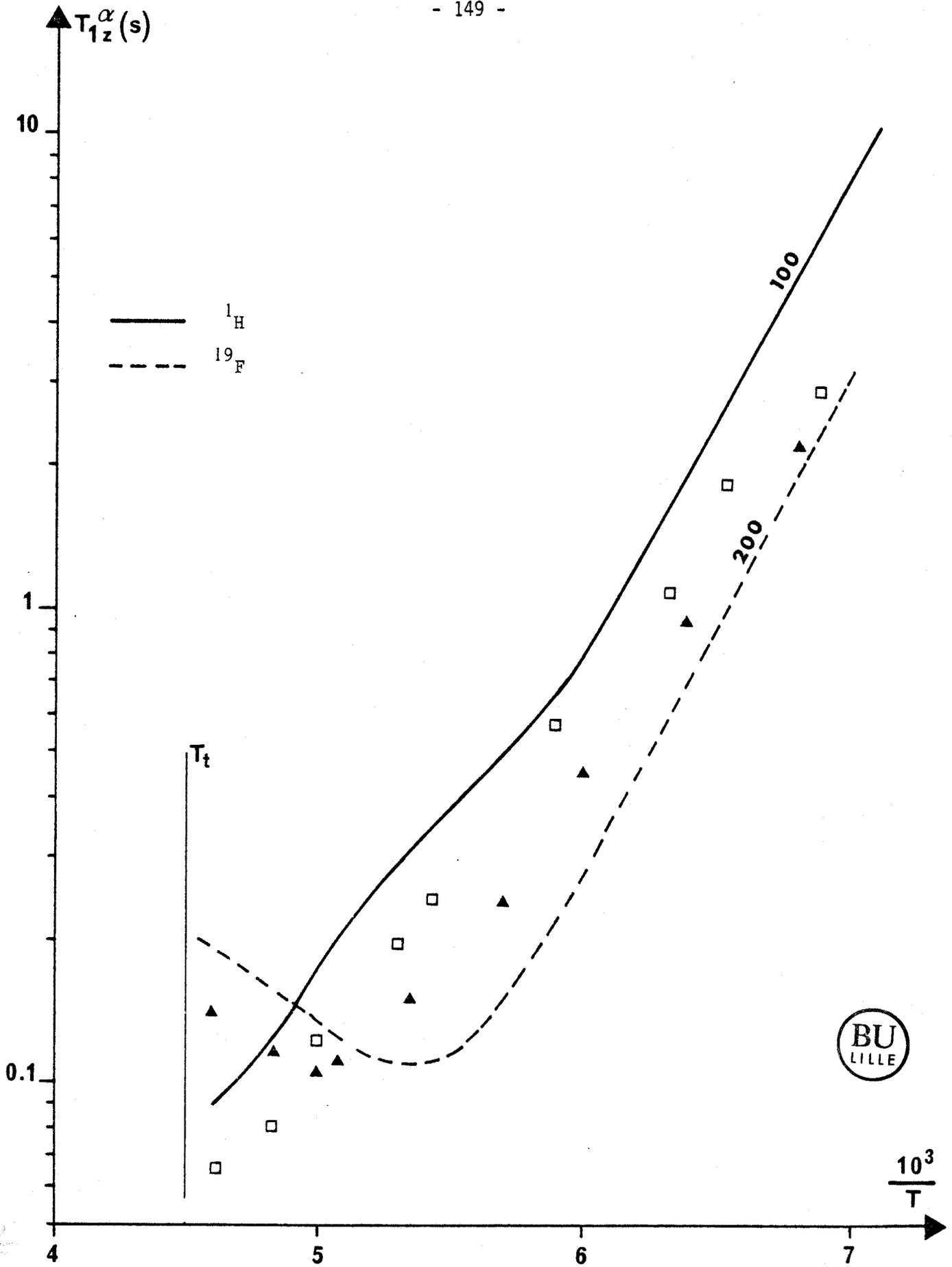


FIGURE IV-15 : L'utilisation, dans les mêmes conditions que celles retenues pour réaliser la figure précédente, de  $\tau_{C_4}^D$  calculé en utilisant l'hypothèse de Fatuzzo et Mason n'améliore pas l'accord entre les résultats expérimentaux et théoriques.

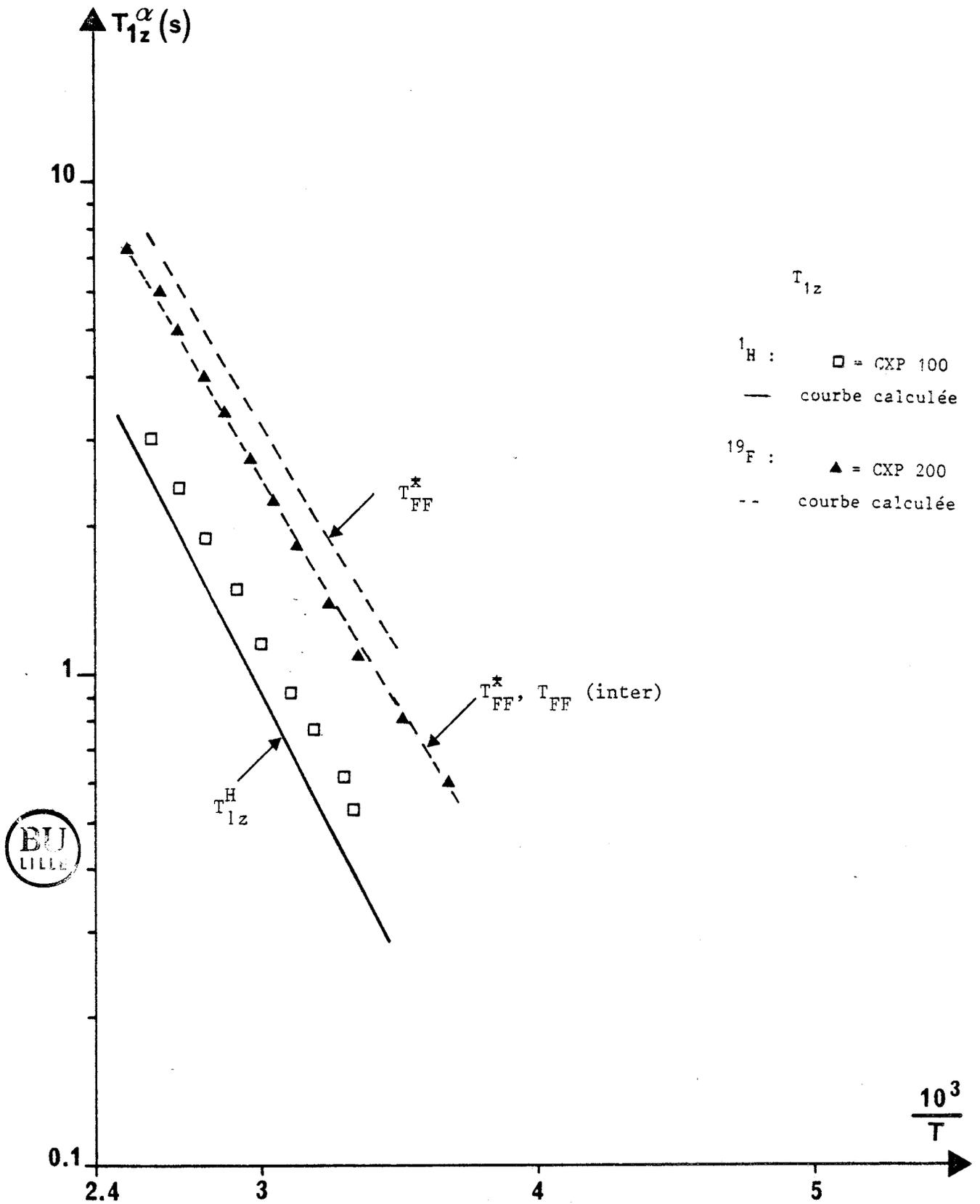


FIGURE IV-16 : Résultats expérimentaux et théoriques obtenus, à l'aide d'un modèle à deux mouvements, en utilisant  $\tau_{C_4}^N$  et  $\tau_{m_3}^N$  ( $N = \text{neutron}$ ). On remarque l'excellent accord obtenu en RMN du fluor après introduction du terme intermoléculaire. En RMN du proton, les valeurs expérimentales et calculées diffèrent d'environ 5%.

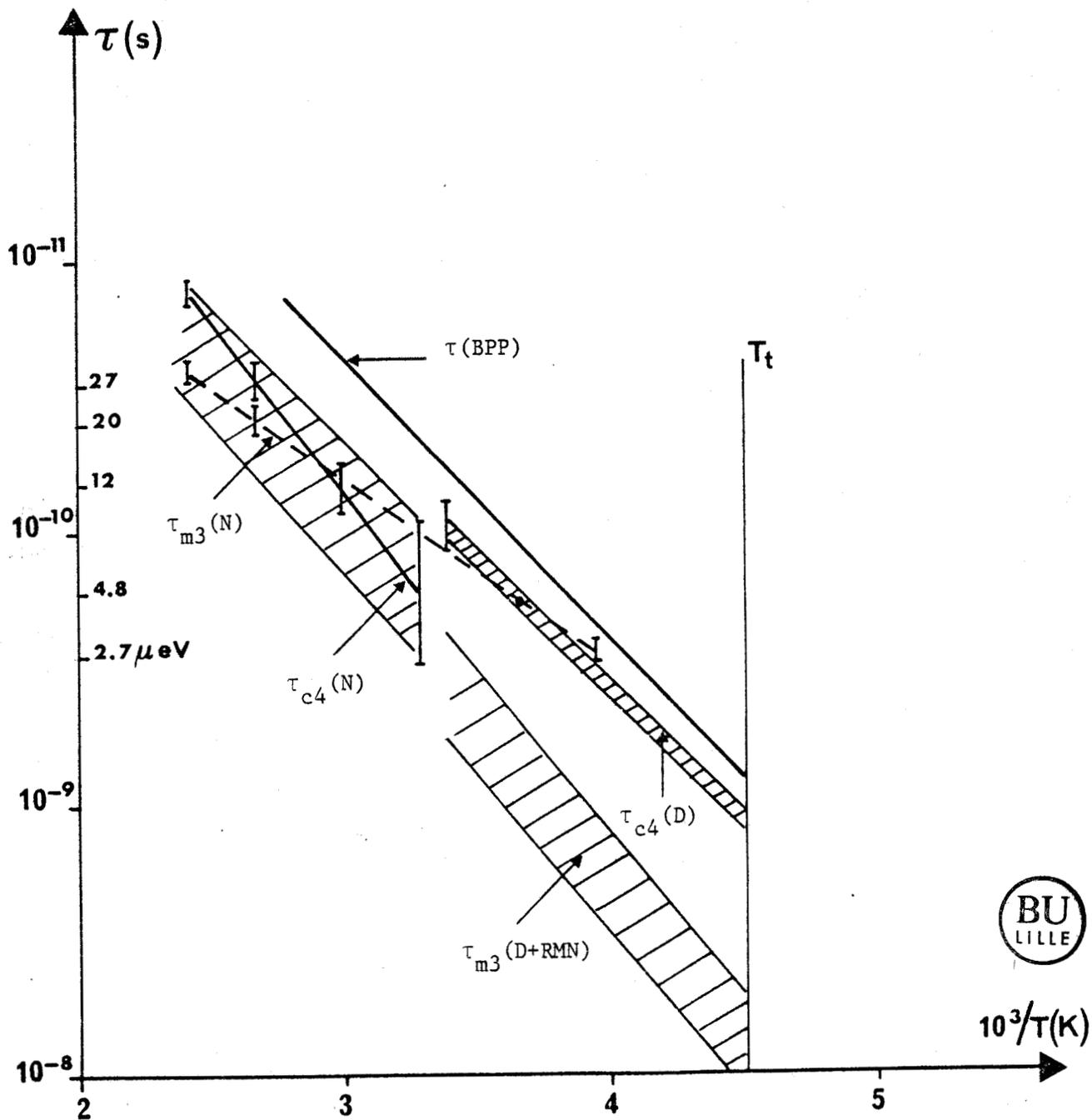


FIGURE IV-17 : Représentation des différents temps de résidence mesurés dans la phase plastique. La combinaison des différentes hypothèses et l'erreur expérimentale nous a conduit à utiliser des zones hachurées pour représenter  $\tau_{C4}$  et  $\tau_{m3}$ . Nous avons précisé, entre parenthèse, soit, dans le cas d'un modèle composé, l'origine des données (N = neutron ; D = Diélectrique ; D+RMN = Diélectrique + RMN), soit, le modèle utilisé (BPP) pour affiner les résultats de RMN.

L'accord entre les résultats de RMN et de diffusion neutronique est satisfaisant compte-tenu de la précision sur les mesures de  $T_{1z}$  (5 %) et sur les temps de résidence  $\tau_{C_4}^{(N)}$  et  $\tau_{m_3}^{(N)}$  (20 %). Cependant, comme le montre la figure (IV-17), les temps de résidence mesurés en diffusion neutronique, en relaxation diélectrique et ceux déduits de la RMN diffèrent légèrement.

Sur la figure (IV-17) nous avons placé une indication donnant l'équivalent en  $\mu\text{eV}$  des temps de résidence. On constate que  $\tau_{C_4}^{-1}(N)$  et  $\tau_{m_3}^{-1}(N)$  étaient toujours (sauf à 373 et 413 K) inférieurs à la résolution instrumentale (17  $\mu\text{eV}$ ). Il ne serait donc pas étonnant dans ces conditions que les valeurs de  $\tau_{CH}(N)$  et  $\tau_{m_3}(N)$  obtenues simultanément par affinement des spectres  $S(Q,\omega)$  soient entachés d'une grande imprécision. Nous pensons donc qu'il est plutôt préférable de considérer que  $\tau_{C_4}(N)$  et  $\tau_{m_3}(N)$  sont compris dans la zone hachurée de la figure (V-17), ce qui ne change rien pour l'accord consécutif obtenu avec  $T_{1z}^H$  et  $T_{1z}^F$ .

#### 4. Expérience de RMN sur monocristal

Comme nous ne disposons pas de l'équipement nécessaire, ce type de mesure est pour l'instant impossible à réaliser. Cependant, les résultats que nous avons obtenus sur poudre dans la phase plastique vont nous permettre d'évaluer, à l'aide du modèle établi au chapitre III-E, ce que l'on obtiendrait sur monocristal. Par commodité, nous fixerons la fréquence du proton à 400 MHz ( $H_0 = 9.7 \text{ T}$ ) car dans ce cas nous avons observé sur poudre un minimum en fluor et un proton (fig. IV-9). Les courbes calculées en utilisant les résultats du paragraphe III D 3 d et des tableaux III-11 et IV-1 ( $\alpha=0.5$ ), sont représentées sur la figure (IV-18) pour les trois directions suivantes du champ  $\vec{H}_0$  : (001), (111), (110).

Dans la zone du rétrécissement extrême on retrouve les résultats du paragraphe (III-E-c- $\beta_2$ ) : à savoir que le  $T_{1z}$  est identique sur poudre et sur monocristal. Aux environs des minima ( $X = \frac{10^3 T_{1z}}{T} \approx 4.2$ ) on constate une très légère variation des valeurs de  $T_{1z}$  en fonction de l'orientation du champ  $\vec{H}_0$  appliqué. Cependant, si on tient compte de la contribution intermoléculaire quasi isotrope que nous avons négligée et de l'incertitude expérimentale sur les mesures de  $T_{1z}$  (5 %), il apparaît qu'une étude RMN de  $C_{10}H_{15}F$  sur monocristal n'apporterait pas de renseignements supplémentaires dans la phase plastique.

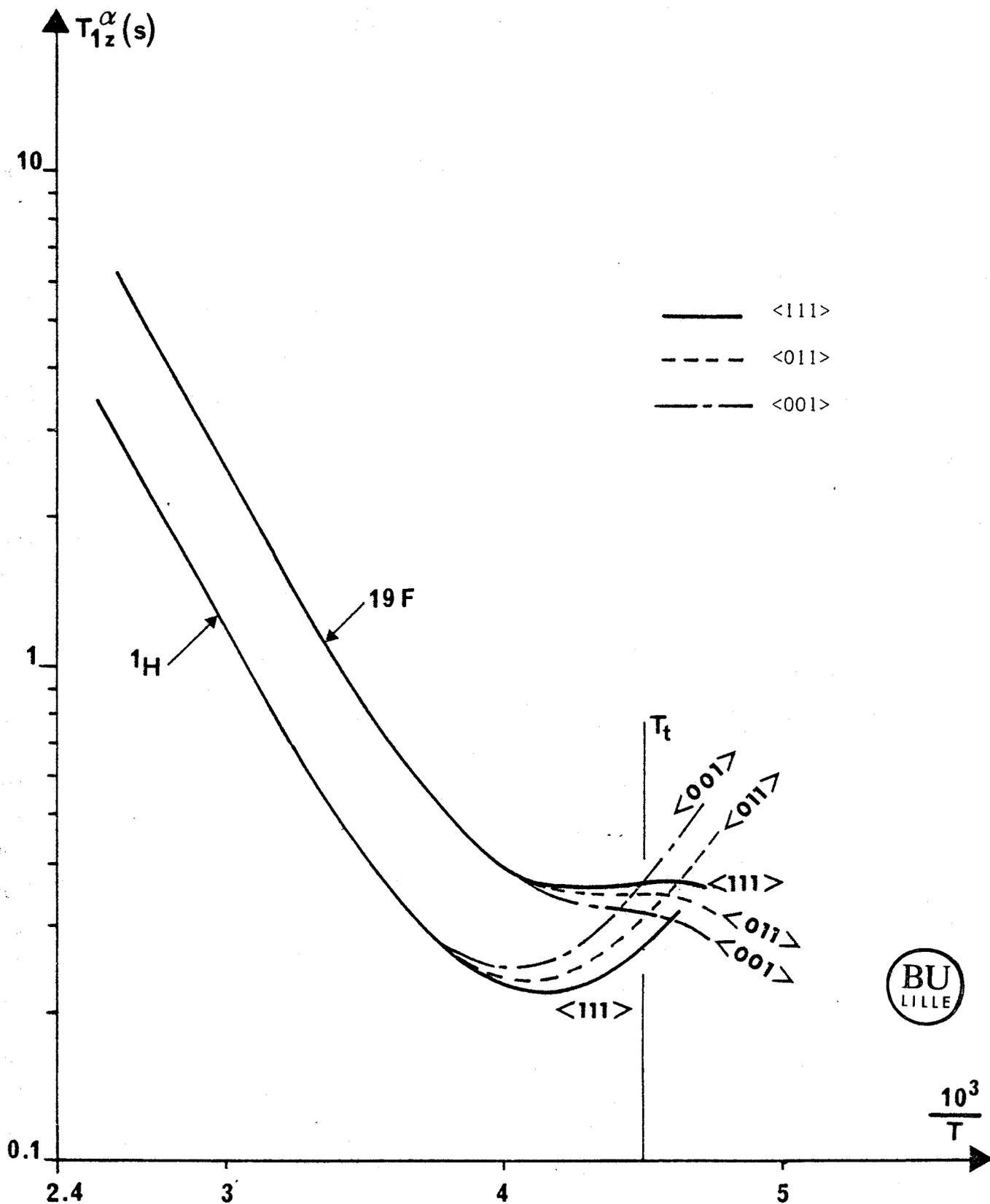


FIGURE IV-18 : Evaluation, pour trois directions du champ  $H_0$ , du  $T_{1z}$  que l'on obtiendrait du monocristal. Les paramètres utilisés sont :

$$\tau_{C_4} = 3,6 \cdot 10^{-14} \exp \frac{2282}{T} \text{ (S)} \quad \tau_{m_3} = 3,7 \cdot 10^{-14} \exp \frac{2837}{T} \text{ (S)}$$

La contribution intermoléculaire a été totalement négligée.

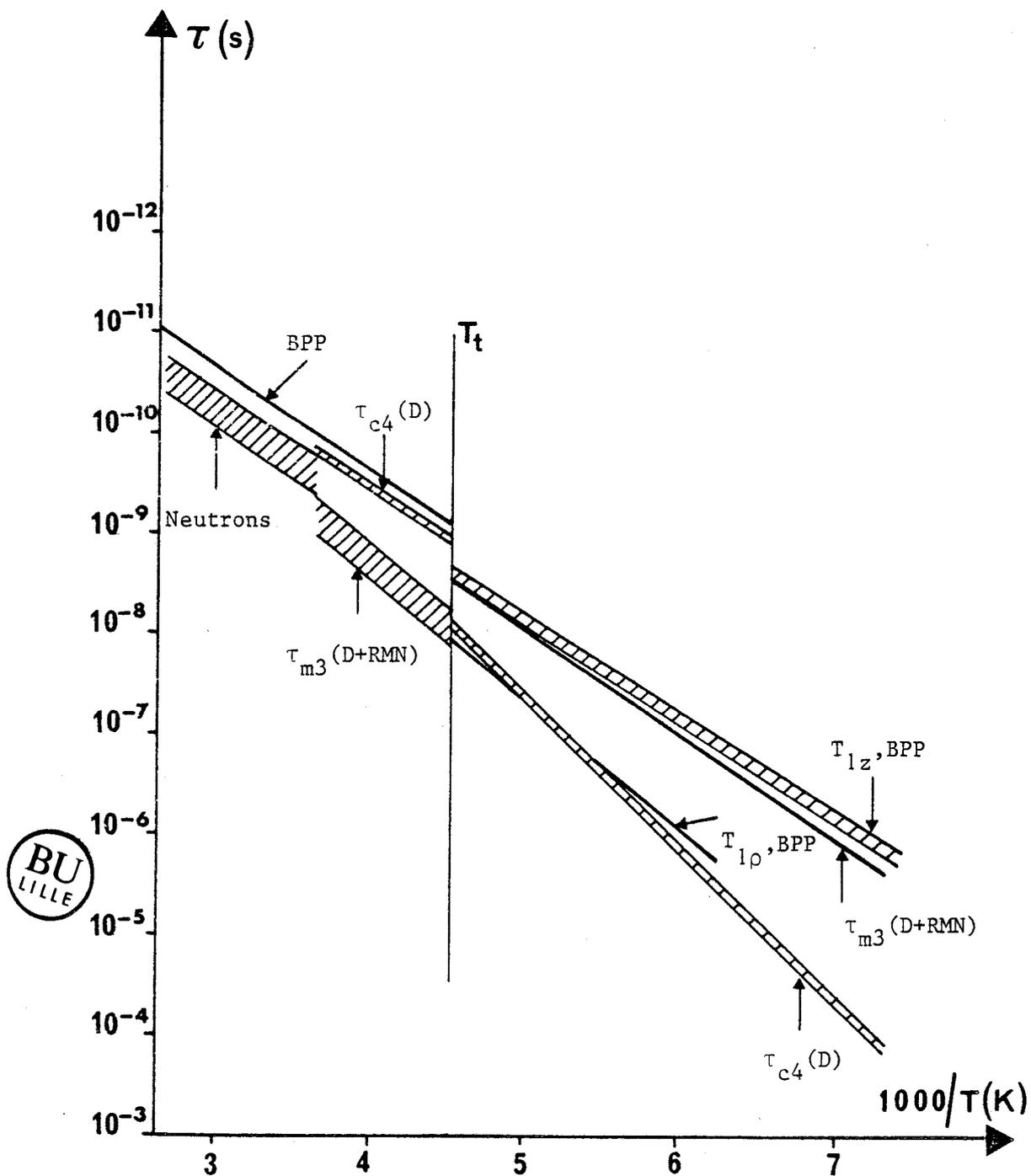


FIGURE IV-19 : Représentation des différents temps de résidence obtenus dans la phase plastique et dans la phase basse température. Comme précédemment pour tenir compte des différentes incertitudes, nous avons préféré utiliser des zones hachurées.

## 5. Conclusion

L'utilisation de différentes données expérimentales (diffusion des neutrons, RMN, relaxation diélectrique) nous a permis de déterminer dans la phase plastique le temps de résidence du mouvement de rotation uniaxiale ( $\tau_{m3}$ ). La qualité des résultats expérimentaux ainsi que la validité du formalisme décrit dans les paragraphes III-B et C ont ainsi été démontrées. Les différents temps de résidence déduits de ces expériences sont représentés sur la figure (IV-19). On constate que, dans la phase plastique, le modèle BPP conduit à un temps de résidence toujours inférieur à  $\tau_{c4}$  et  $\tau_{m3}$ .

Dans la phase basse température, les temps de résidence ne sont représentés sur la figure (IV-19) qu'à titre indicatif étant donné leur imprécision. Il semble cependant que le modèle BPP conduise pour  $T_{1z}$  et  $T_{1\rho}$  respectivement à un temps de résidence proche de  $\tau_{m3}^{(D+RMN)}$  et  $\tau_{c4}^{(D)}$  pour des températures inférieures à 165 K. Ces résultats demandent toutefois à être confirmés par une analyse plus détaillée. Celle-ci ne pourra d'ailleurs être effectuée qu'à la condition de connaître la structure de cette phase. Peut-être pourrons nous alors comprendre pourquoi l'analyse des courbes de relaxation dans la phase basse température pose autant de problèmes.

De ce point de vue, on peut avancer quelques hypothèses :

- \* interprétation simpliste de la contribution inter-moléculaire,
- \* utilisation de modèle dynamique inadapté,
- \* négligence de termes d'interaction pouvant avoir une importance en solide : scalaire, spin-rotation,
- \* utilisation d'un temps de résidence obtenue par relaxation diélectrique ( $\tau_{c4}^{(D)}$ ) trop imprécis,
- \* existence, jamais observée expérimentalement, d'une relaxation bi-exponentielle et problème en résultant : définition du  $T_{1z}$  ; existence de plusieurs valeurs, de plus en plus différentes à mesure que la température diminue, de  $T_{1z}$  ( $T_{HH}$ ,  $T_{HH}^t$ ).



V. RMN haute résolution

- A. Introduction à la RMN haute résolution
- B. Analyse des spectres de  $C_{10}H_{16}$  et de ses dérivés monosubstitués en solution
- C. Obtention d'un spectre  $^{13}C$  en RMN haute résolution, état solide
- D. Relaxation en RMN- $^{13}C$  haute résolution, état solide



A. Introduction à la RMN haute résolution

1. Généralités

2. Interaction dipolaire

a) Liquides ou solutions

b) solides

α) MAS

β) découplage par irradiation

3. Interaction de déplacement chimique

a) liquides, solutions et cristaux plastiques

b) solides en poudre

c) solides en poudre avec MAS

## 1. Généralités

Lorsqu'un système de spins est plongé dans un champ magnétique extérieur  $\vec{H}_0$ , l'interaction Zeeman (III.B.1.b) est de loin l'interaction la plus importante qui s'exerce sur les spins nucléaires. Nous avons vu que ce terme n'était pas le seul et qu'il existait d'autres mécanismes d'interaction qui contribuent entre autre à modifier l'aspect des spectres RMN :

- dipolaire entre spins nucléaires (III.B.4.b) ;
- scalaire (III.C.4.c) ;
- interaction de déplacement chimique ( $H_{dc}$  dû à l'effet d'écran des couches électroniques qui entourent le noyau) ;
- quadripolaire provenant de l'interaction du moment quadripolaire nucléaire (s'il existe) avec le gradient de champ électrique.

Suivant l'état du composé que l'on étudie, certains de ces mécanismes vont avoir un effet visible ou non sur les formes de raies.

Ainsi la différence essentielle entre les spectres obtenus à l'état solide et à l'état liquide provient du fait que dans un solide les interactions spécifiques aux spins sont anisotropes. Dans un liquide ou une solution, l'anisotropie de ces interactions est moyennée par les mouvements rapides de translation et de rotation des molécules. Dans un solide ces mouvements n'existent pas usuellement et l'anisotropie des interactions entre spins provoque des champs locaux, donc des fréquences de Larmor  $\nu_0$  qui dépendent de l'orientation de l'échantillon par rapport à  $\vec{H}_0$ . Dans le cas d'un échantillon en poudre, la courbe d'absorption est donc large car elle correspond à l'enveloppe de toutes les fréquences de Larmor des différents cristallites pris un à un.

C'est ainsi que dans la plupart des cas, en  $^1\text{H}$  ou  $^{13}\text{C}$  RMN on n'observe qu'une seule raie de résonance regroupant les raies élargies correspondant aux différents protons ou carbones. Par rapport à l'état liquide dans lequel on observe les différentes raies séparées, on perd donc une grande quantité d'informations à l'état solide. Pour remédier à cet inconvénient, on utilise différentes techniques que nous allons introduire dans le cas de l'interaction dipolaire et de l'interaction de déplacement chimique.

## 2. Interaction dipolaire

La partie séculaire  $H_D^i$  de l'Hamiltonien dipolaire, qui correspond à la forme de la raie observée, a déjà été donnée (C-II-28) pour des spins identiques :

$$H_D^i(t) = \frac{\hbar^2}{2} \gamma^2 \sum_{k < l} (\vec{I}^k \vec{I}^l - 3 I_z^k I_z^l) (3 \cos^2 \theta_{kl} - 1) / r_{kl}^3 \quad (V-A-1)$$

$\theta_{kl}$  est l'angle entre  $\vec{r}_{kl}$  et  $\vec{H}_0$ . Pour 2 spins différents on a [39] :

$$H_D^i(t) = - \gamma_I \gamma_S \hbar^2 I_z S_z (3 \cos^2 \theta_{IS} - 1) / r_{IS}^3 \quad (V-A-2)$$

$H_D^i(t)$  peut s'annuler dans 3 cas :

### a. Liquides ou solutions

Dans les liquides (ou solutions) l'interaction dipolaire est moyennée par le mouvement Brownien :

$$\langle \cos^2 \theta_{kl} \rangle = 1/3 \text{ et donc : } H_D^i = 0.$$

Le couplage dipolaire, qui n'a donc alors aucun effet sur l'allure spectrale ( $H_D^i(t) = 0$ ), influe seulement les temps de relaxation longitudinaux ( $H_D^l(t)$ ).

### b. Solide

Pour retrouver des formes de raies analogues à celles obtenues en phase liquide, on doit diminuer ou annuler l'influence des couplages dipolaires. Pour cela on dispose de 2 techniques expérimentales : le M.A.S. et le découplage par irradiation.

#### α) M.A.S.

On fait tourner l'échantillon autour d'un axe incliné d'un angle  $\beta$  par rapport au champ  $\vec{H}_0$ , à une fréquence  $\nu_r = \frac{\omega_r}{2\pi}$ . Dans ce cas on montre [40] que :

$$\cos \theta_{kl} = \cos \beta \cos \theta'_{kl} + \sin \beta \sin \theta'_{kl} \cos(\omega_r t + \phi'_{kl}) \quad (V-A-3)$$

où  $\theta'_{kl}$  est l'angle entre  $\vec{r}_{kl}$  et l'axe de rotation ; et  $\phi'_{kl}$  l'angle azimuthal  $\vec{r}_{kl}$  à  $t = 0$ .

La substitution de (V-A-3) dans (V-A-1) révèle que  $H_D'(t)$  est constitué de 2 parties : la première constante  $H_D'$  et la seconde périodique à valeur moyenne nulle  $H_D'(t) - H_D'$  [40] :

$$H_D' = \frac{\hbar^2 \gamma^2}{4} (3 \cos^2 \beta - 1) \sum_{k < l} (\vec{I}^k \vec{I}^l - 3 I_z^k I_z^l) (3 \cos^2 \theta_{kl}' - 1) / r_{kl}^3 \quad (V-A-4)$$

$$H_D'(t) - H_D' = \frac{3\hbar^2 \gamma^2}{4} \sum_{k < l} (\vec{I}^k \vec{I}^l - 3 I_z^k I_z^l) / r_{kl}^3 \quad (V-A-5)$$

$$\times [\sin 2\beta \sin 2\theta_{kl}' \cos(\omega_r t + \phi_{kl}^{\circ}) + \sin^2 \beta \sin^2 \theta_{kl}' \cos(2\omega_r t + 2\phi_{kl}^{\circ})]$$

$H_D'$  (V-A-4) s'annule à "l'angle magique"  $\beta = 54^{\circ}.44'$ , ce qui a pour conséquence de rétrécir la raie en éliminant les couplages dont l'énergie exprimée en fréquence est inférieure à  $\nu_r$ . La seconde partie (V-A-5) donne lieu à des "bandes de rotation" séparées de la raie de résonance principale par des multiples de  $\nu_r$ .

Si l'on veut éliminer l'influence du couplage homonucléaire dipolaire sur les formes des raies de résonance, la fréquence de rotation  $\nu_r$  doit donc être plus grande que la largeur des raies lorsque l'échantillon est statique. Par exemple, si on examine des protons, la largeur de raie "statique", due à l'interaction dipolaire  $^1\text{H}-^1\text{H}$  est en solide de l'ordre de plusieurs dizaines de kHz. Ce qui veut dire que pour éliminer  $H_D'$  l'échantillon doit tourner à une fréquence au moins égale à cette valeur. Ceci n'est malheureusement pas possible car dans les spectromètres actuels cette fréquence de rotation ne peut guère dépasser 8 kHz.

Pour ce qui est du couplage hétéronucléaire (V-A-2) un résultat identique [43] peut être obtenu pour des fréquences  $\nu_r$  plus petites que la largeur de la raie sans rotation (voir paragraphe C-1). Si on examine des atomes à faible concentration ( $^{13}\text{C}$ ), leur couplage homo-nucléaire est négligeable et la largeur de la raie "statique" liée au couplage hétéronucléaire est faible. Il est alors facile d'éliminer  $H_D'(t)$  avec un M.A.S.

De façon générale, le M.A.S. agit sur la partie séculaire  $H_D'$  (forme de raie) mais n'affecte que très peu la partie non séculaire  $H_D''$  (relaxation). La présence du M.A.S. n'est pas ressentie par le  $T_{1z}$ , qui n'est influencé que par les mouvements rapides. Le  $T_{1\rho}$  peut être influencé si la fréquence des mouvements moléculaires analysés est de l'ordre de grandeur de  $\nu_r$ . Très récemment [44] on a montré que  $T_{1D}^{-1}$  varie proportionnellement à  $\nu_r$ .

### β) Découplage par irradiation

L'élargissement dipolaire peut aussi être éliminé en découplant les spins par irradiation. Cette technique permet de supprimer l'effet du tenseur dipolaire en gardant par exemple le tenseur d'écran ( $\bar{\sigma}$ ) observable. Deux cas sont à distinguer :

\* Découplage hétéronucléaire (exemple :  $^1\text{H}$  découplé,  $^{13}\text{C}$  observé). On découple les spins I ( $\equiv ^1\text{H}$ ) à l'aide d'un champ R.F. intense appliqué à la fréquence de Larmor  $\nu_I$  (chapitre III-B). On égalise alors les populations des niveaux d'énergie Zeeman des spins I, ce qui revient à annuler  $M_Z^I$ . Dans ce cas, la raie des spins S ( $\equiv ^{13}\text{C}$ ) observés n'est plus élargie par les interactions dipolaires croisées I-S. Cette technique est très facile à mettre en oeuvre dès qu'une puissance suffisante peut être délivrée par l'ampli du spectromètre.

\* Découplage homonucléaire (exemple  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ - $^{19}\text{F}$ )

Ce découplage se réalise par une combinaison d'impulsions R.F. qui vont rendre dépendant du temps les opérateurs de spins de l'équation (V-A-1) [43,20]. Ces séquences, dont les plus connues sont : "WAHUHA", "MERY 8", sont expérimentalement difficiles à mettre en oeuvre car elles nécessitent un réglage très précis des phases relatives des impulsions.

### 3. Interaction de déplacement chimique

L'Hamiltonien exprimant l'écrantage des spins nucléaires par les électrons qui les entourent s'écrit [41] :

$$\mathbf{H}_{\text{DC}}(t) = \hbar \vec{H}_0 \sum_k \gamma_k \overset{\text{=k}}{\sigma}(t) \overset{\text{=k}}{I}^k \quad (\text{V-A-6})$$

$\overset{\text{=k}}{\sigma}(t)$  est le tenseur de déplacement chimique de l'atome k dans le référentiel du laboratoire ( $\vec{H}_0 // O_z$ ).

Cette interaction est très faible par rapport à celle Zeeman et en conséquence peut être traitée par une théorie de perturbation au 1er ordre : seul  $\sigma_{zz}^k$  est pris en compte :

$$\mathbf{H}_{\text{DC}}(t) \approx \hbar H_0 \sum_k \gamma_k \sigma_{zz}^k(t) I_z^k \quad (\text{V-A-7})$$

$\sigma_{zz}^k(t)$  peut s'exprimer par rapport aux valeurs principales  $\sigma_{pp}$  ( $p=1,2,3$ ) du tenseur  $\overset{\text{=k}}{\sigma}(t)$  [43] :

$$\sigma_{zz}^k(t) = \sigma_{\text{iso}} + \frac{\sigma_{\text{ani}}}{2} \{ 3 \cos^2 \theta_h - 1 + \sigma_{\text{assy}} \sin^2 \theta_h \cos 2 \phi_h \} \quad (\text{V-A-8})$$

Avec  $\sigma_{iso} = \frac{1}{3} \sum_p \sigma_{pp} = \frac{1}{3} \text{Tr}(\bar{\sigma})$  (V-A-9)

$\sigma_{ani} = \sigma_{33} - \sigma_{iso}$  (V-A-10)

$\sigma_{assy} = (\sigma_{22} - \sigma_{11}) / \sigma_{ani}$  (V-A-11)

$\sigma_{iso}$  est le déplacement chimique isotrope,  $\sigma_{ani}$  est l'anisotropie de déplacement chimique et  $\sigma_{assy}$  le paramètre d'assymétrie.  $\theta_h(t)$  et  $\phi_h(t)$  décrivent  $\vec{H}_0$  par rapport aux axes principaux du tenseur  $\bar{\sigma}(t)$ . Nous avons supposé  $\sigma_{11} \leq \sigma_{22} \leq \sigma_{33}$  et nous avons supprimé l'indice k repérant l'atome, par simplicité.

a. Liquides, solutions, phases plastiques

Dans ce cas, les molécules effectuent des rotations isotropes rapides et l'on a :

$\langle \cos^2 \theta_h \rangle = 1/3, \langle \cos 2 \phi_h \rangle = 0, \text{ donc } \sigma_{zz} = \sigma_{iso}$

Les raies de résonance sont étroites et sont observées à la fréquence :

$\nu_0 (1 - \sigma_{iso})$  (V-A-12)

En phase liquide isotrope, on peut donc accéder à la constante  $\sigma_{iso} = \frac{1}{3} \text{Tr}(\bar{\sigma})$ . Contrairement à l'interaction dipolaire, l'interaction de déplacement chimique modifie, en liquide, l'allure des spectres (position).

b. Solides en poudre

Dans le cas d'échantillons en poudre, toutes les orientations possibles des cristallites sont présentes et toutes les valeurs de  $\sigma_{zz}(t)$  correspondantes (V-A-8) sont observées simultanément. La figure (V-1) montre que les raies de résonance sont élargies. Les différentes raies de résonance peuvent se chevaucher, ce qui rend les spectres RMN difficilement interprétables.

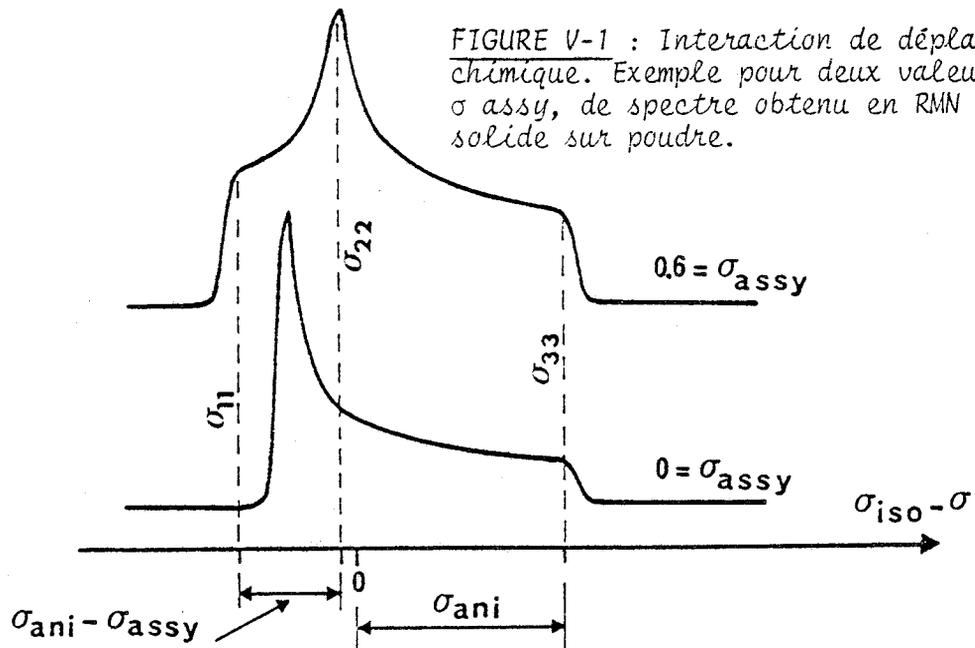


FIGURE V-1 : Interaction de déplacement chimique. Exemple pour deux valeurs de  $\sigma_{assy}$ , de spectre obtenu en RMN de l'état solide sur poudre.

c. Solides en poudre avec MAS

De la même façon que précédemment on montre que [43] :

$$\sigma_{zz}(t) = \sigma_{zz} + (\sigma_{zz}(t) - \sigma_{zz})$$

$$\sigma_{zz} = \frac{3}{2} \sin^2 \beta \sigma_{iso} + \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1) \sum_{p=1}^3 \sigma_{pp} \cos^2 \chi_p$$

$$\sigma_{zz}(t) - \sigma_{zz} = A \cos \omega_r t + B \sin \omega_r t + C \cos 2\omega_r t + D \sin 2\omega_r t$$

Les  $\chi_p$  sont les angles entres l'axe de rotation du MAS et les axes principaux de  $\bar{\sigma}$ . A, B, C et D sont des constantes dépendant des  $\chi_p$  et  $\sigma_{pp}$  [53]

Pour  $\beta = 54^\circ 44'$ , on a  $\sigma_{zz}(t) = \sigma_{zz} = \sigma_{iso}$ .

On observe alors comme dans les liquides une raie étroite à  $\nu_0(1 - \sigma_{iso})$  avec la possibilité de quelques petites bandes latérales supplémentaires si la fréquence de rotation  $\nu_r$  n'est pas suffisante, due au terme  $\sigma_{zz}(t) - \sigma_{zz}$ .

On peut donc conclure que l'élargissement dû à l'anisotropie de déplacement chimique peut être éliminé par le MAS dans la mesure où  $\omega_r$  sera grand devant  $\sigma_{ani}$  multiplié par la fréquence de résonance [54].



B. Analyse des spectres de  $C_{10}H_{16}$  et  
de ses dérivés monosubstitués en solution

1. Déplacement chimique
2. Couplage scalaire
3. Spectres obtenus en RMN du proton
4. Spectres fluor de  $C_{10}H_{15}F$ 
  - a. proton découplé
  - b. proton non découplé
5. Spectres carbone  $^{13}C$

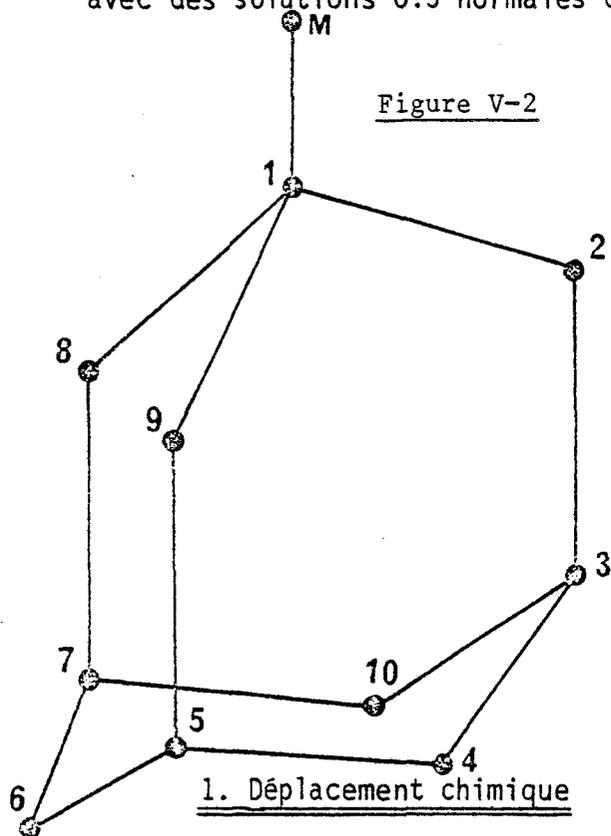
Les enregistrements ont été effectués sur le spectromètre AM 400 Bruker avec des solutions 0.5 normales dans  $CDCl_3 + TMS$  ou dans  $D_2O$  pour  $C_{10}H_{15}ND_3^+, Cl^-$ .

Sur la figure (V-2) nous avons représenté une molécule de 1-adamantane substitué :  $C_{10}H_{15}M$ . Par la suite nous présenterons les résultats pour différents substituants :  $M \equiv CN, I, Br, Cl, F, ND_3^+, H$  (adamantane).

Les carbones sont numérotés de 1 à 10 et nous appellerons  $H_2$  et  $H'_2$  les 2 protons liés au carbone  $C_2$ .

En solution les interactions dipolaires et quadripolaires n'influent pas sur la position des raies de résonance qui est donc exclusivement liée aux déplacements chimiques et aux couplages scalaires.

Figure V-2



Les déplacements chimiques proviennent des phénomènes d'écrantage de  $H_0$  au niveau des noyaux lié à leur environnements électroniques. Ils sont proportionnels à  $H_0$  (eq.V.A.12) et sont donc donnés en valeur relative ( $10^{-6}$  ou ppm) par rapport à la fréquence de Larmor du noyau considéré. Comme leurs valeurs sont très faibles et donc difficilement mesurables avec précision, on les définit par rapport à une référence et on les note alors  $\delta$ . Cette référence est toujours enregistrée en même temps que l'échantillon, ce qui permet une mesure relative aisée et précise des déplacements chimiques  $\delta$ . Pour le proton et le carbone on utilise comme référence le T.M.S (tétra méthyl silane :  $Si(CH_3)_4$ ). Celui-ci possède entre autres avantages de n'avoir en proton et en carbone qu'une raie de résonance de fréquence de Larmor très stable en température et très différente de toutes celles habituellement mesurées. Lorsque sur le Bruker AM 400 on dit que le déplacement chimique d'un noyau particulier est de 1 ppm, cela signifie que sa fréquence de Larmor est 400 Hz (ou 100 Hz) plus élevée que celle du proton (ou carbone) du T.M.S suivant le fait que le noyau observé est un proton ou un carbone.

Les déplacements chimiques des protons sont toujours très faibles (inférieurs à 20 ppm) mais ceux des carbones peuvent être importants : jusqu'à 600 ppm.

## 2. Couplage scalaire

Les couplages scalaires  $J$  proviennent des interactions des différents noyaux entre eux via les liaisons chimiques. Ils sont indépendants de  $H_0$  et sont donc donnés en Hz. Avec les spectromètres modernes à très haute résolution, on peut mesurer des couplages entre 2 noyaux séparés par 5 ou 4 liaisons chimiques ( $J^5$  ou  $J^4$ ), on parle alors de couplages hyperfins. Considérons 2 noyaux I et S couplés scalairement ( $J$ ).

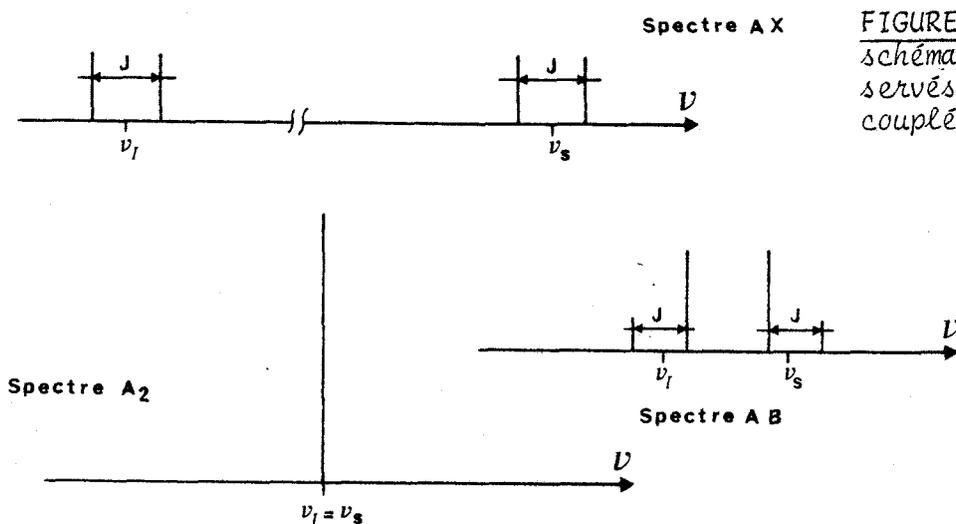


FIGURE V-3 : Représentation schématique des spectres observés pour deux noyaux I et S couplés scalairement.

Lorsque  $\nu_S - \nu_I \gg J$ , on observe 2 doublets : 2 ensembles de 2 raies identiques séparés de  $J$  Hertz. On dit alors que l'on a des noyaux faiblement couplés et un spectre AX.

Lorsque  $\nu_S - \nu_I \approx J$ , les 2 doublets sont très proches, les raies du centre augmentent au détriment de celles extérieures. On a alors des noyaux fortement couplés et un spectre AB.

Lorsque  $\nu_S = \nu_I$ , on observe une seule raie, on a des noyaux identiques, et un spectre A2. Les couplages entre noyaux identiques sont invisibles.

Si l'on analyse  $n$  noyaux I identiques couplés à  $m$  noyaux S identiques, on parle de spectres  $A_n X_m$  ou  $A_n B_m$ .

Les couplages H-H et H-F sont toujours petits : inférieurs à 15 Hz. Ceux C-H et C-F peuvent aller jusqu'à 400 Hz, mais ils ne sont visibles que sur les carbones, car la concentration naturelle de  $^{13}\text{C}$  est trop faible (1 %).

Les couplages C-C varient de 0 à 40 Hz mais ils ne sont pas visibles naturellement car les interactions C-C proportionnelles à  $(1\%)^2$  sont pratiquement négligeables. De façon générale, les couplages scalaires compliquent beaucoup l'interprétation des spectres expérimentaux et ils sont éliminés en découplant les spins non observés au moment de l'acquisition du F.I.D.

### 3. Spectres obtenus en RMN du proton

La molécule d'adamantane  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , de symétrie  $T_d$ , ne possède que 2 types différents d'hydrogènes : 12 "secondaires" (du type  $\text{H}_2$  et  $\text{H}'_2$ ) et 4 "tertiaires" (du type  $\text{H}_3$ ). On n'observe donc en proton que 2 raies (fig. V-6-a).

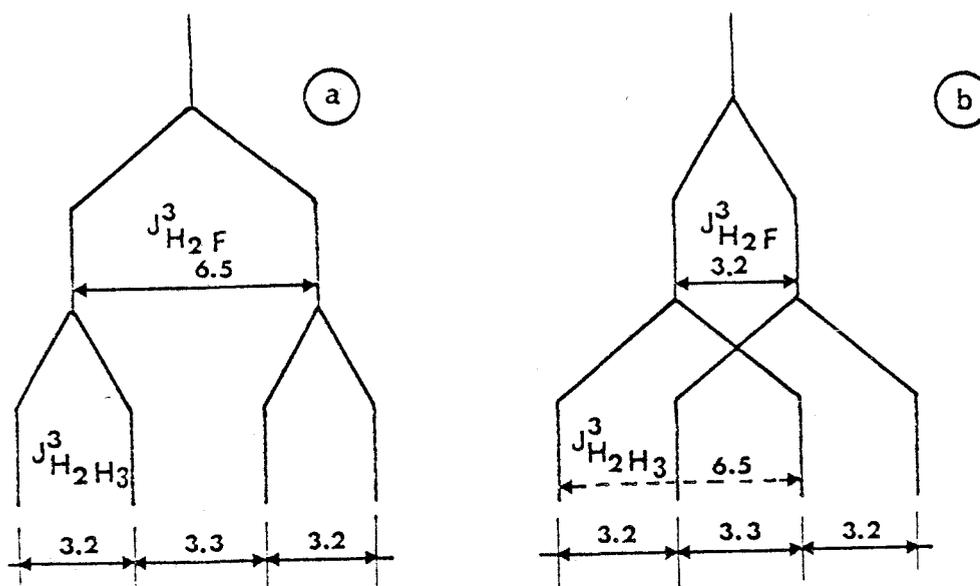
Les molécules de 1-adamantane substitué  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{M}$  (symétrie  $\text{C}_{3v}$ ) possèdent 4 types différents de protons : 6 "secondaires" (type  $\text{H}_2$  et  $\text{H}'_2$ ), 3 "secondaires" (type  $\text{H}_4$ ), 3 "secondaires" (type  $\text{H}'_4$ ) et 3 "tertiaires" (type  $\text{H}_3$ ).

Les hydrogènes  $\text{H}_4$  et  $\text{H}'_4$  sont presque identiques et ils forment donc un spectre AB fortement couplé. De plus ils sont opposés dans la molécule au substituant M et leur déplacement chimique reste toujours approximativement égal à sa valeur dans  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  : 1.75 ppm.

Dans  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{F}$ , la raie des protons "secondaires" (type  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}'_2$ ) centrée vers 1.88 ppm présente une structure hyperfine à 4 raies. Le couplage  $\text{H}_2\text{-F}$  donne a priori 2 raies, mais celles-ci se redécomposent grâce au couplage  $\text{H}_2\text{-H}_3$  en 4 raies espacées de 3.2, 3.3 et 3.2 Hz. On a alors 2 hypothèses suivant lesquelles les couplages  $J_{\text{H}_2\text{-F}}^3$  et  $J_{\text{H}_2\text{-H}_3}^3$  valent 6.5 et 3.2 Hz (a) ou inversement (b) :

FIGURE V-4 : Interprétation de la structure hyperfine à 4 raies observée dans  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{F}$  (figure V-6-b) pour  $\delta = 1.88\text{ppm}$

- a)  $J_{\text{H}_2\text{-F}}^3 = 6.5 \text{ Hz}$   
 $J_{\text{H}_2\text{-H}_3}^3 = 3.2 \text{ Hz}$   
 b)  $J_{\text{H}_2\text{-F}}^3 = 3.2 \text{ Hz}$   
 $J_{\text{H}_2\text{-H}_3}^3 = 6.5 \text{ Hz}$



Le choix entre ces 2 hypothèses pourrait être effectué en enregistrant le même spectre en découplant le fluor. Dans ce cas on n'observerait que 2 raies pour ces hydrogènes H<sub>2</sub> séparées par 3.2 Hz (a) ou 6.5 Hz (b). Cependant, on sait que J<sub>H<sub>2</sub>-M</sub><sup>3</sup> diminue avec l'électronégativité de M qui est maximum pour le fluor. Pour M ≡ Br, I, ND<sub>3</sub><sup>+</sup> (J<sub>H<sub>2</sub>-M</sub><sup>3</sup> tend vers 0) on n'observe plus pour ces protons H<sub>2</sub> que 2 raies séparées de 3H<sub>Z</sub> (J<sub>H<sub>2</sub>-H<sub>3</sub></sub><sup>3</sup>) environ. Ce qui montre que l'hypothèse (a) est certainement la bonne.

La raie centrée sur 1.623 ppm présente elle aussi une structure hyperfine.

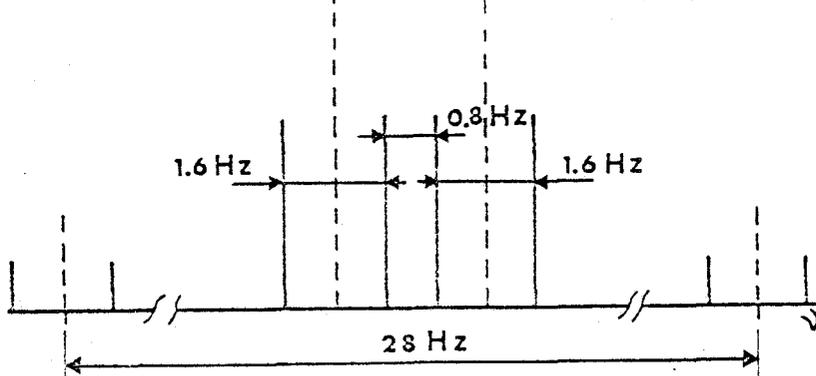


FIGURE V-5 : Interprétation de la structure hyperfine de la raie de C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>F centrée sur 1.623 ppm.

Si l'on ne tient compte que des protons du type H<sub>4</sub> et H<sub>4</sub>' on obtient un spectre AB fortement couplé (4 raies en pointillé). Si de plus on tient compte des protons H<sub>3</sub> proches voisins on observe les 8 raies en trait plein, celles latérales étant confondues (spectre ABX). Suivant le substituant M, ce spectre AB est plus ou moins proche d'un spectre A<sub>2</sub>. Dans le cas où M = ND<sub>3</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, le spectre AB est parfaitement résolu (fig. V-6 et V-7).

Tableau V-1 : Déplacements chimiques des protons pour différents substituants M

substituant M	δ(H <sub>2</sub> ) ppm	δ(H <sub>4</sub> ) ppm	δ(H <sub>3</sub> ) ppm
H adamantane	1.750		1.870
F	1.894, 1.886 1.878, 1.870	1.658, 1.628, 1.624 1.622, 1.618, 1.588	2.227
ND <sub>3</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	1.876 1.869	1.7557, 1.7244 1.6697, 1.6403	2.160
Cl	2.134	1.676	2.134
Br	2.370 2.362	1.738, 1.730 1.722	2.105
I	2.646 2.654	1.832, 1.800 1.768	1.950
CN	2.038	1.701, 1.733 1.765	2.010

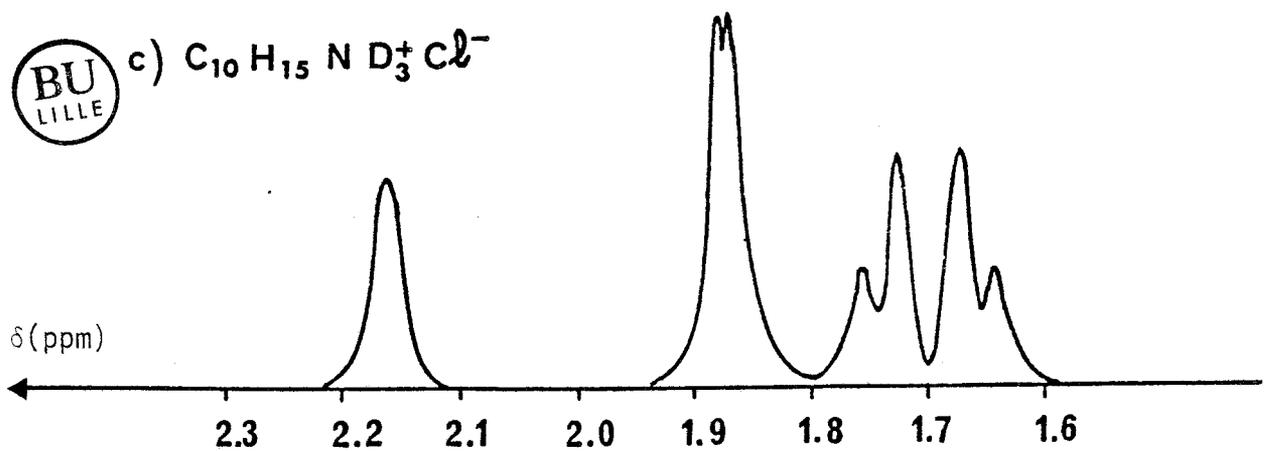
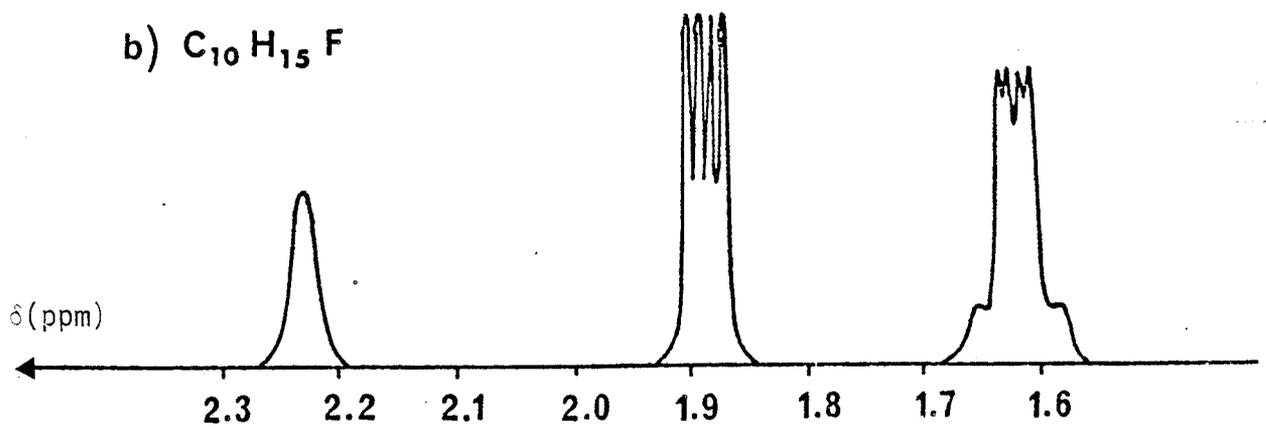
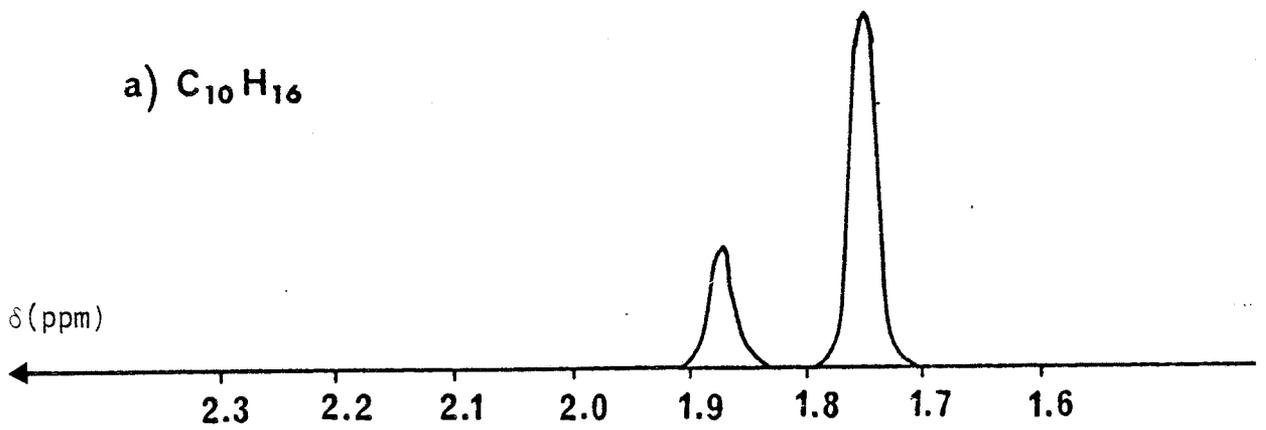


FIGURE V-6 : Spectre proton en solution de : a)  $C_{10}H_{16}$   
b)  $C_{10}H_{15}F$   
c)  $C_{10}H_{15}ND_3^+ Cl^-$

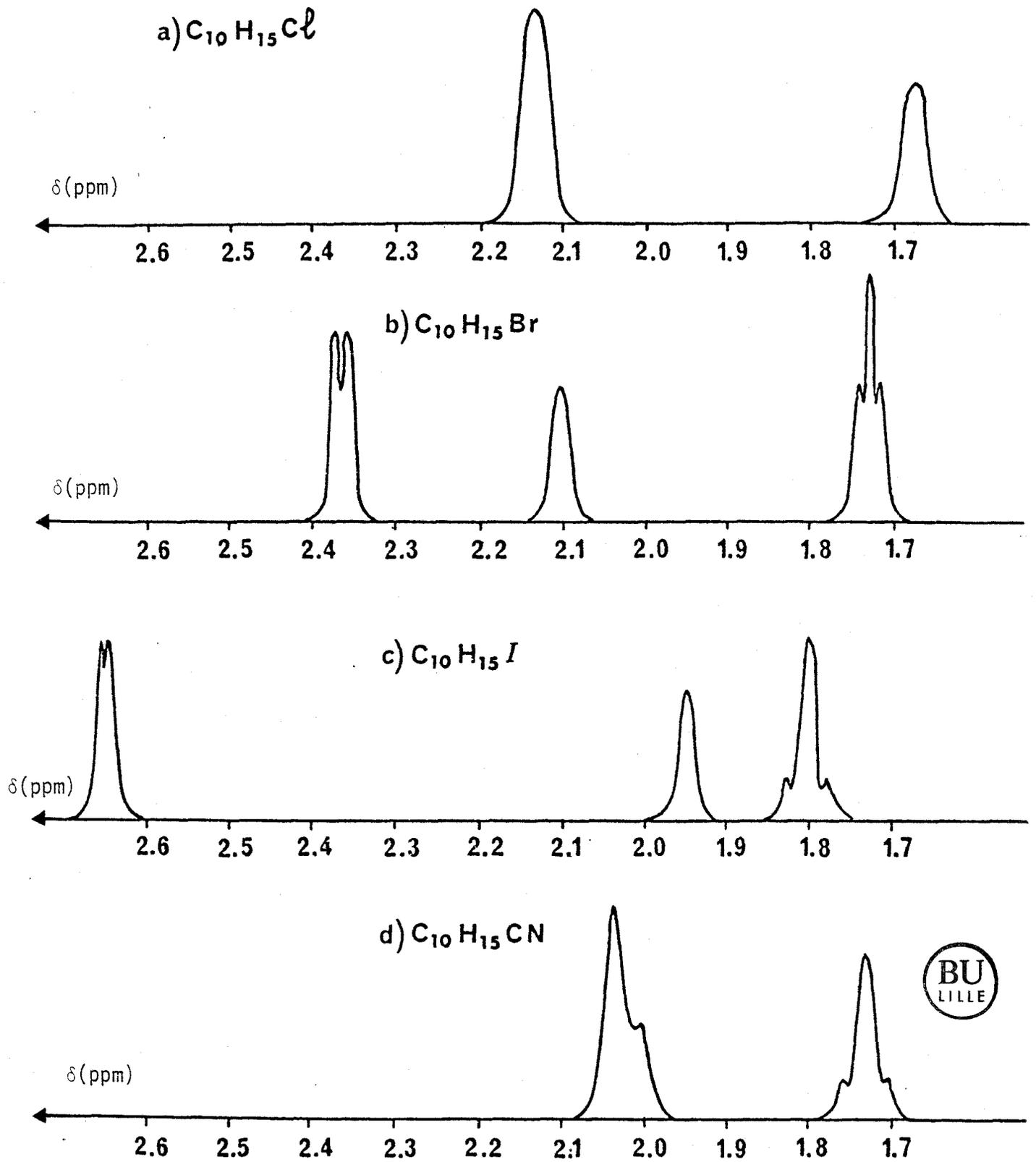


FIGURE V-7 : Spectre proton en solution de : a)  $C_{10}H_{15}Cl$   
b)  $C_{10}H_{15}Br$   
c)  $C_{10}H_{15}I$   
d)  $C_{10}H_{15}CN$

#### 4. Spectres fluor (T = 293°K) de $C_{10}H_{15}F$

Puisqu'il n'existe qu'un fluor par molécule, on n'observe qu'une seule raie en  $^{19}F$  si l'on découple les protons au moment de l'acquisition du FID. La largeur intrinsèque de cette raie, liée aux mouvements est quasiment nulle puisqu'il n'existe qu'un seul fluor par molécule. La largeur expérimentale de cette raie correspond à la résolution instrumentale. Elle est de 3.3 Hz sur CXP 200 (fig. V-8-a) et de 0.6 Hz sur AM 400.

Nous avons vu que le fluor est couplé scalairement aux hydrogènes proches voisins. Lorsque nous ne découplons pas les protons, nous observons donc, si on ne considère que l'interaction scalaire avec les 6 hydrogènes du type  $H_2$ , un spectre  $AX_6$ , composé de 7 raies séparées de  $J_{H_2F}^3$ . Sur le CXP 200 compte tenu de la largeur des 7 raies individuelles on n'observe globalement qu'une seule raie de largeur  $\Delta = 23$  Hz (fig. V-8-b). En tenant compte des intensités relatives des 7 raies  $((1+1)^6 = 1,6,15,20,15,6,1)$ , on obtient (fig. V-8-b)  $J_{H_2F}^3 = 7.0$  (5) Hz, ce qui corrobore la valeur (6.5 Hz) déduite de l'analyse des spectres protons.

Un spectre pris dans les mêmes conditions sur l'AM 400 (fig. V-8-c) confirme la largeur de raie globale (2 3 Hz) et révèle de nombreux détails devant permettre d'accéder aux couplages hyperfins du type  $J_{H_3F}^4$  et  $J_{H_4F}^5$ . Ces couplages sont de l'ordre du Hz, et étaient donc invisibles sur le CXP 200.

#### 5. Spectres carbone $^{13}C$

La molécule de  $C_{10}H_{15}F$  présente 4 types de carbones différents :  $1C_1$ ,  $3C_2$ ,  $3C_3$  et  $3C_4$ .

##### a) Proton découplé (fig. V-9-a)

Dans ce cas seuls interviennent encore les couplages avec le fluor. Ceux-ci sont d'autant plus importants que le nombre de liaisons chimiques reliant le carbone considéré au fluor est petit. Chacun des 4 types de carbone donne donc 2 raies de résonance plus ou moins rapprochées. Sur la figure (V-9-a), les couplages  $C_1-F$  et  $C_2-F$  sont visibles ( $J_{C_1-F}^1 = 183.4$  Hz ;  $J_{C_2-F}^2 = 17$  Hz) mais pas ceux  $C_3-F$  et  $C_4-F$  qui sont trop faibles ( $J_{C_3-F}^3 \approx 9.9$  Hz,  $J_{C_4-F}^4 \approx 2.1$  Hz).

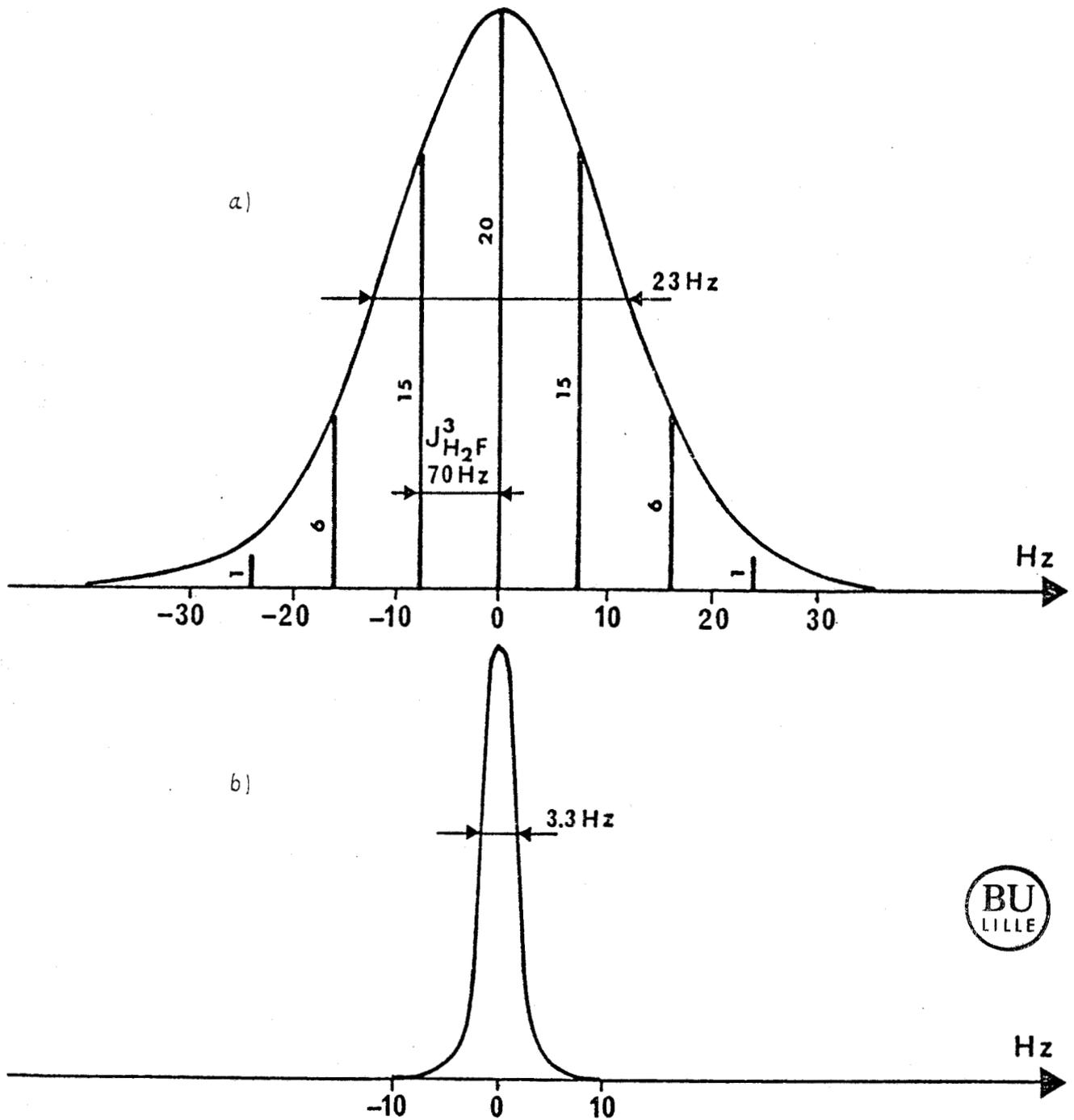


FIGURE V-8 : Spectres de  $C_{10}H_{15}F$  en solution obtenus en RMN du Fluor sur CXp(200) avec b) et sans découplage (b) des protons. Un spectre (c) enregistré sur AM(400) révèle de nombreux détails devant permettre d'accéder aux couplages hyperfins du type  $J_{H_3-F}^4$  et  $J_{H_4-F}^5$ .

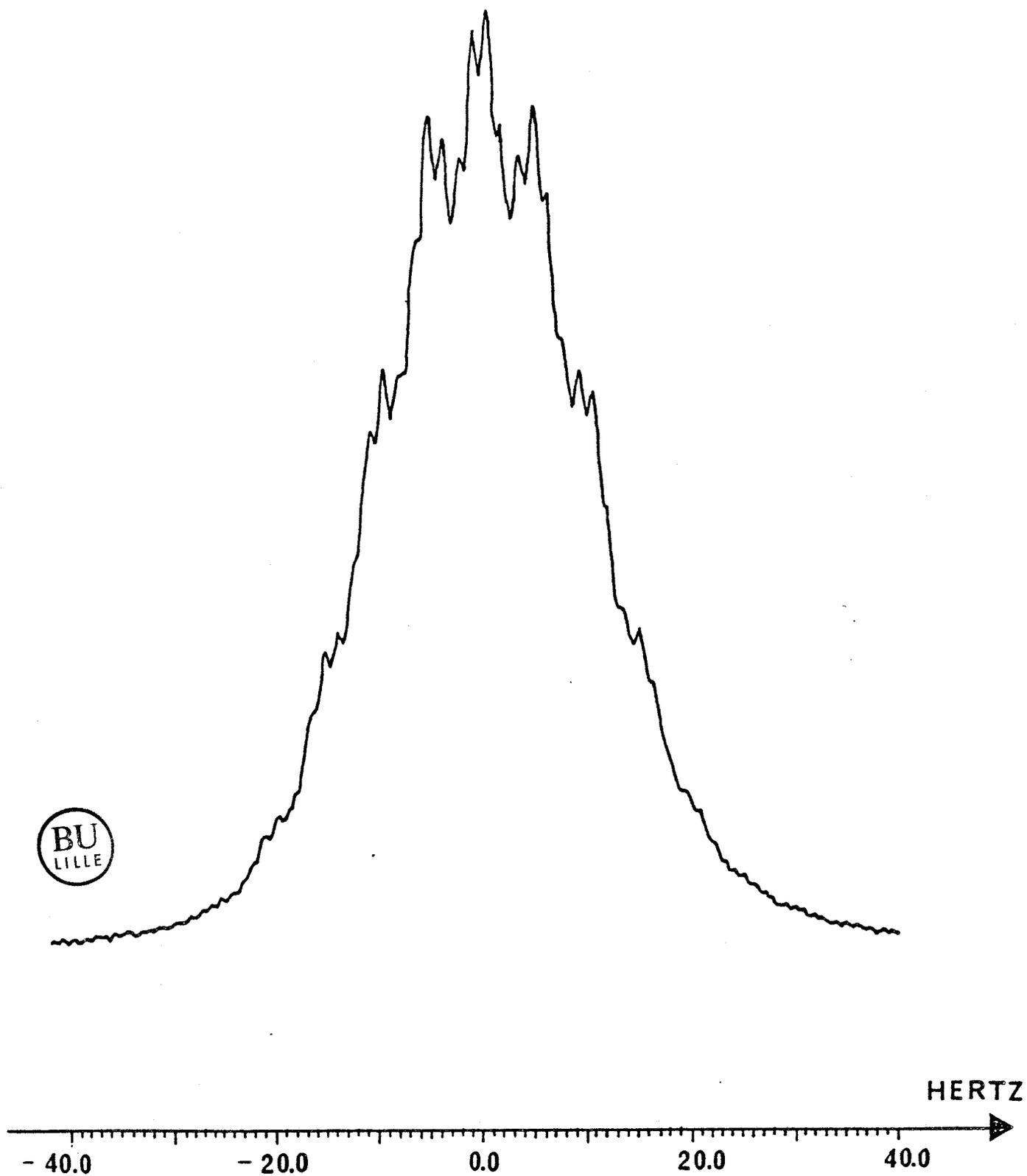


Figure V-8-c

b) Proton non découplé (fig. V-9-b)

On constate que le carbone  $C_1$  est pratiquement exclusivement couplé au fluor. Les 6 groupes  $CH_2$  forment des systèmes  $AX_2$  et leurs raies de résonance correspondent à 3 pics séparés de  $J_{CH}^1$ , d'intensité relative 1-2-1. Les 3 groupes CH forment des systèmes AX et leurs raies de résonance correspondent à 2 pics identiques séparés de  $J_{CH}^1$ . Pour les 3 types de carbones, on a environ  $J_{CH} \approx 130$  Hz.

substituant M	$\delta C_1$	$\delta C_2$	$\delta C_3$	$\delta C_4$
H adamantane	28.4	37.7 (126.7)	28.4 (131.6)	37.7 (126.7)
F	92.2	42.7 (126.0)	31.5 (136.5)	35.9 (127.5)
$ND_3^+$ $Cl^-$	52.4	40.0 (133.2)	28.9 (133.4)	35.1 (127.9)
Cl	68.2	47.4 (131.8)	31.5 (133.3)	35.4 (127.5)
Br	66.4	49.2 (131.6)	32.4 (132.8)	35.4 (126.5)
I	50.5	52.2 (132.3)	32.8 (133.6)	35.4 (127.2)
CN	29.5	39.2 (130.6)	26.4 (135.3)	35.0 (127.7)



Tableau V-2 : Déplacements chimiques des carbones ( $\delta \approx \pm 0.1$  ppm) pour différents substituants M. Les couplages scalaires  $J_{CH}$  sont donnés entre parenthèses ( $\delta \approx \pm 1.0$  Hz).

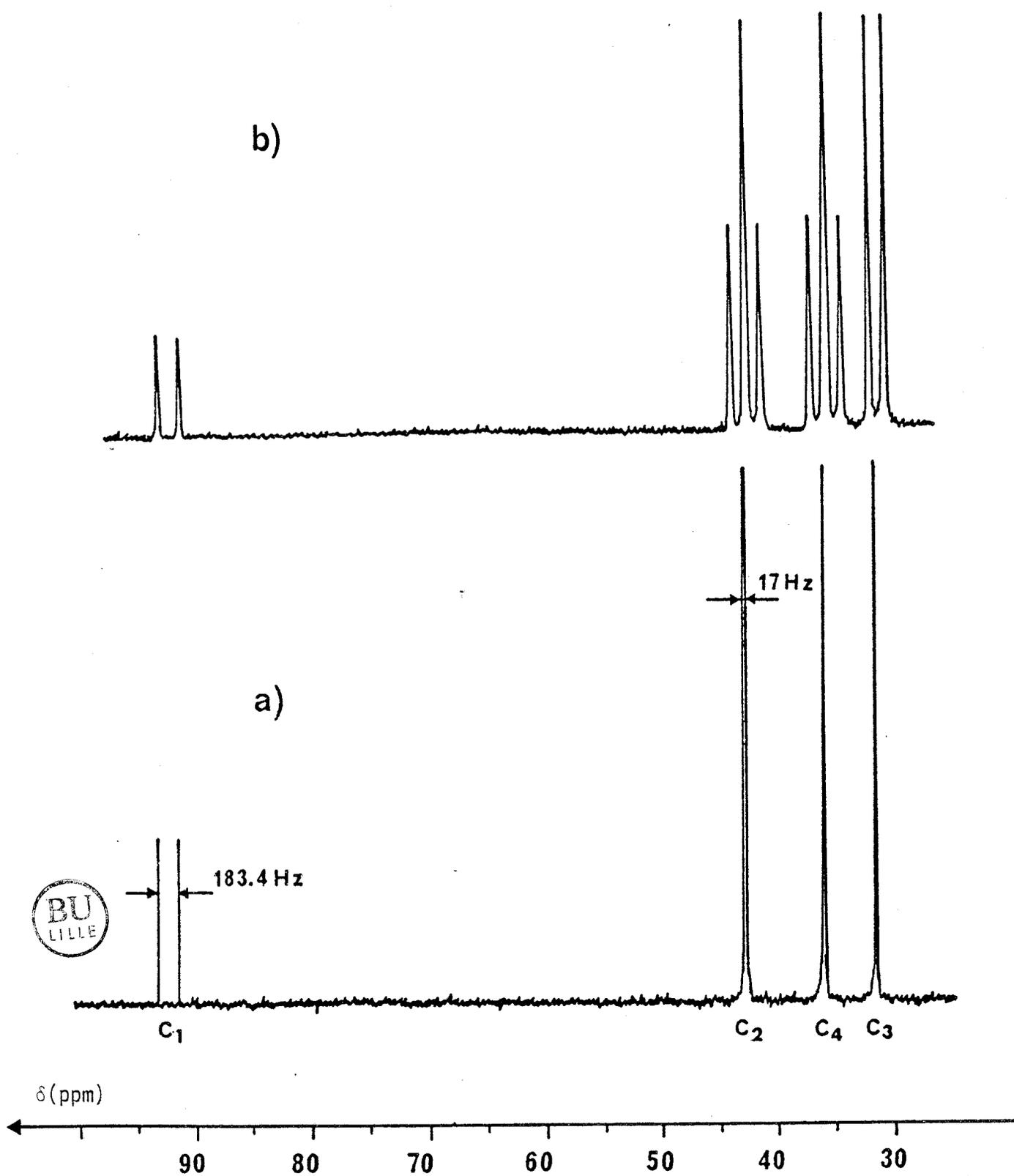


FIGURE V-9 : Spectres  $^{13}\text{C}$ , à 50 MHz, de  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{F}$  en solution, avec (a) et sans (b) découplage des protons.

C. Obtention d'un spectre  $^{13}\text{C}$  en RMN  
haute résolution, état solide

1.  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$
2.  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{F}$



## 1. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>

Nous avons choisi de commencer nos expériences de RMN état solide haute résolution par le composé test: l'adamantane. Lorsque sur ce composé on analyse l'absorption du carbone 13, on n'observe qu'une seule raie d'aspect Lorentzien, de largeur (FWHM) :  $\Delta = 1020$  Hz. Les 2 raies des carbones tertiaires et secondaires sont tellement élargies par les interactions dipolaires croisées C-H, qu'elles sont confondues. Pour séparer ces 2 raies, nous disposons de 2 techniques : le MAS et le découplage du proton.

Les 2 raies sont observables (fig. V-10) avec une largeur  $\Delta$  égale à 150 Hz si l'on découple les protons et à 65 Hz avec le MAS ( $\nu_r = 3500$  Hz). En utilisant conjointement ces 2 techniques on obtient  $\Delta = 1.95$  Hz.

Pour un spectromètre fixé ( $\nu_0$ ), l'intensité d'une raie est constante et son amplitude est proportionnelle à  $1/\Delta$ . Si l'on compare des mesures faites avec un rapport signal sur bruit fixé, le temps d'accumulation correspondant est donc proportionnel à  $1/\Delta^2$ . Nous avons donc gagné un facteur temps 250 000 par rapport aux mesures effectuées sans MAS ni découplage. Ceci indépendamment de la très grande amélioration de la qualité des résultats, puisque maintenant on observe les raies séparément et non globalement.

Si on utilise la technique de polarisation croisée (condition de Hartmann-Hann [43]) on multiplie par 4 environ l'amplitude des raies en <sup>13</sup>C, avec la même largeur  $\Delta = 1.95$  Hz, ce qui fait donc globalement gagner un facteur temps  $4 \cdot 10^6$  par rapport à l'expérience sans découplage ni MAS.

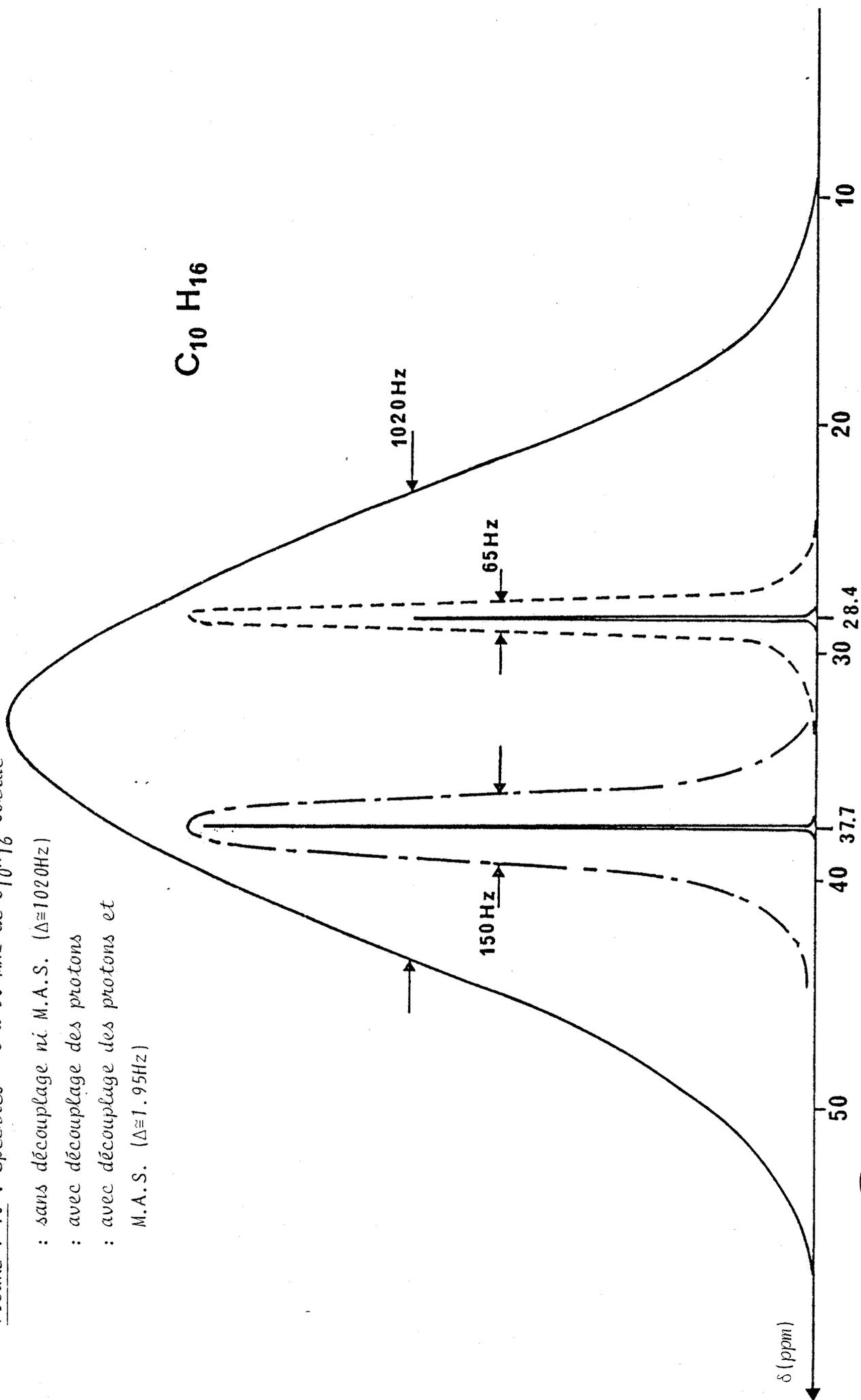
## 2. C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>F

Le spectre <sup>13</sup>C obtenu à 100 MHz (AM 400) sans MAS ni découplage ne permet de distinguer (fig. V-11-a) que 2 raies au lieu de 4. Lorsque l'on effectue un faible (20 Watts) découplage R.F en irradiant de  $\pm 2$  kHz autour de 400 MHz, les 4 carbones deviennent visibles (fig. V-11-b). Sur la fig. V-11-c est représenté le spectre mesuré à 50 MHz (CXP 200) en utilisant le MAS ( $\nu_r = 3500$  kHz) et un découplage de  $\pm 2$  kHz autour de 200 MHz d'environ 50 Watts. Dans ce cas la largeur des raies  $\Delta \approx 6$  Hz est supérieure à celle mesurée sur l'adamantane :  $\Delta \approx 1.95$  Hz. Cet élargissement supplémentaire provient des interactions dipolaires avec le fluor, qui bien que faibles, ne sont pas découplées. De même le couplage scalaire  $J_{C1-F}^1 = 183$  Hz n'est pas annulé par le découplage du proton. Dans le cas d'une expérience sur solide en poudre avec MAS on retrouve bien les résultats du paragraphe (A-3-c) à savoir que le déplacement chimique des carbones est identique à celui observé dans les liquides  $\delta = \sigma_{iso}$ . De façon générale, une puissance RF de découplage

FIGURE V-10 : Spectres  $^{13}\text{C}$  à 50 MHz de  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  solide

- : sans découplage ni M.A.S. ( $\Delta \approx 1020\text{Hz}$ )
- : avec découplage des protons
- : avec découplage des protons et M.A.S. ( $\Delta \approx 1.95\text{Hz}$ )

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$



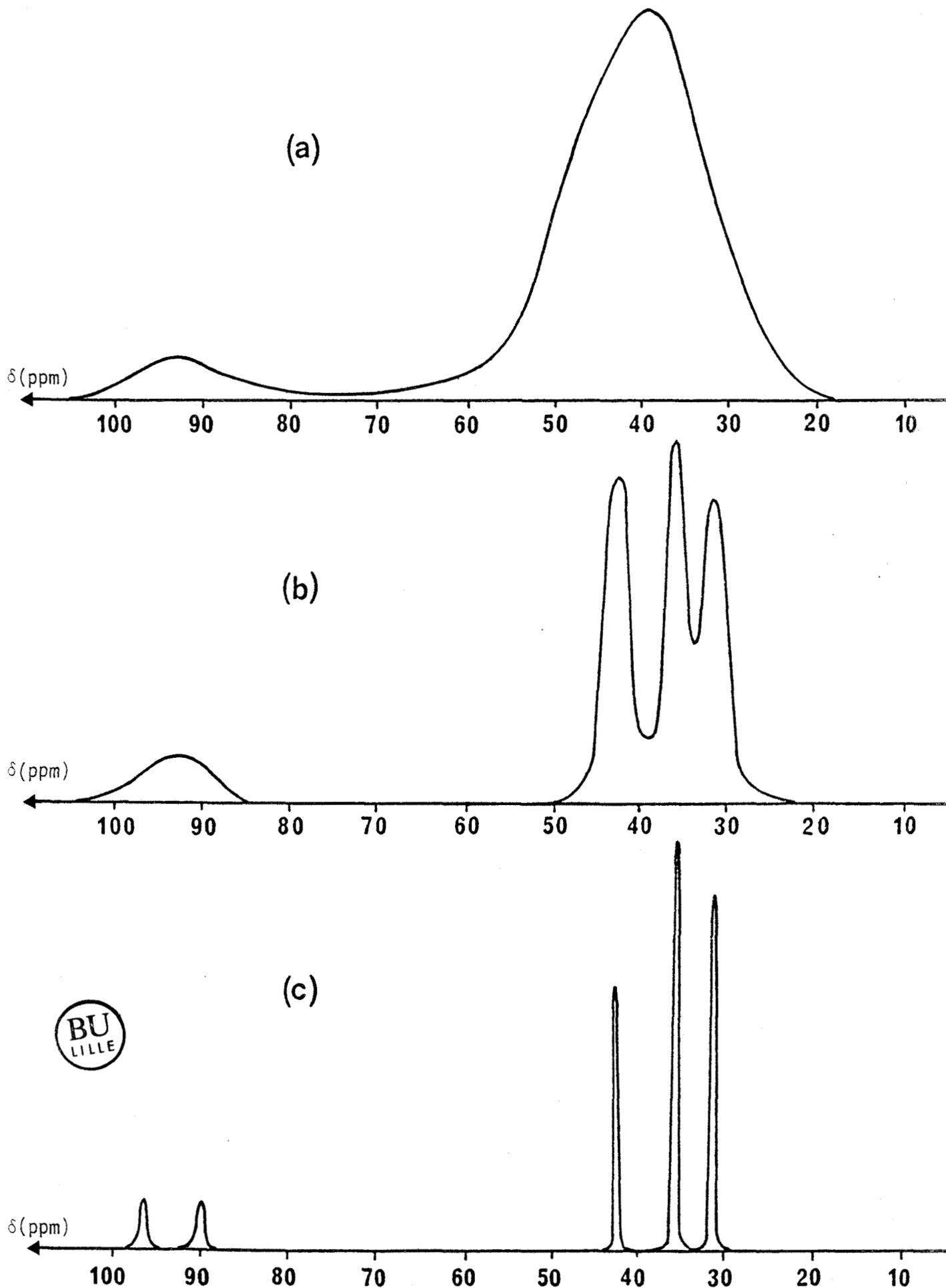


FIGURE V-11 : Spectres de  $C_{10}H_{15}F$  solide en poudre enregistrés à 100 MHz avec (b) et sans (a) découplage des protons. A 50 MHz, en utilisant simultanément le M.A.S. et le découplage des protons, on obtient la figure (c).

faible ( $\leq 50$  Watts) est nécessaire dans les cristaux plastiques. Ceci est lié au fait que ces composés sont dans un état intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide. Dans le cas de "vrais" solides, où la largeur de la raie en proton atteint plus de 50 kHz, il est nécessaire d'utiliser une puissance RF de découplage beaucoup plus importante ( $\approx 1$  kW).



D. Relaxation en RMN-<sup>13</sup>C haute résolution, état solide

1. Application des relaxations croisées au carbone 13

a)  $T_{1z}^C$  et effet NOE

b)  $T_{1\rho}^C$

2. Mesures du  $T_{1z}^C$

a)  $C_{10}H_{16}$

b)  $C_{10}H_{15}F$

3. Mesures de  $T_{1\rho}^C$  sur  $C_{10}H_{15}F$  à 296 K

## 1. Application des relaxations croisées au carbone 13

### a. $T_{1z}^C$ et effet NOE

Nous pouvons appliquer le formalisme général des relaxations croisées (chap. III-C) au cas particulier des interactions dipolaires proton-carbone :  $I \equiv {}^1\text{H}$  et  $S \equiv {}^{13}\text{C}$ . Par la suite, dans ce chapitre, pour alléger l'écriture nous ne mettrons souvent que C au lieu de  ${}^{13}\text{C}$ . Si l'on considère la faible abondance naturelle (1 %) des carbones 13, les équations (III-C-25 à 27) montrent que :

$$\frac{1}{T_{HH}^*} \neq \frac{1}{T_{CC}} \neq \frac{1}{T_{CH}^*} \neq 0 \quad (\text{V-D-1})$$

$T_{CC}^{-1}$  peut toujours être négligé, sauf dans le cas [45] où dans le composé existe un mouvement de grande amplitude suffisamment lent (self diffusion en basse température par exemple) pour que l'on ait  $\Delta\omega_C \tau \approx 1$ .  $\Delta\omega_C$  est alors l'écart des fréquences de Larmor correspondant à 2 carbones différents et  $\tau$  est le temps de corrélation du mouvement lent considéré. En tenant compte de (V-D-1) on obtient à partir des équations (III-C-14 à 15) :

$$\frac{\partial M_Z^C(t)}{\partial t} = - \frac{\Delta M_Z^C(t)}{T_{CC}^*} \quad (\text{V-D-2})$$

$$\frac{\partial M_Z^H(t)}{\partial t} = - \frac{\Delta M_Z^H(t)}{T_{HH}} - \frac{\Delta M_Z^C(t)}{T_{HC}^*} \quad (\text{V-D-3})$$

L'équation (V-D-2) montre que l'aimantation longitudinale des  ${}^{13}\text{C}$  (avec ou sans découplage des protons) relaxe monoexponentiellement :

$$\Delta M_Z^C(t) \neq \Delta M_Z^C(0) \exp\left(-\frac{t}{T_{CC}^*}\right) \quad (\text{V-D-4})$$

${}^1\text{H}$ -RMN : A l'instant initial on met hors d'équilibre l'aimantation des protons :  $\Delta M_Z^C(0) = 0 \neq \Delta M_Z^C(t)$ . L'aimantation longitudinale des carbones n'évolue donc pratiquement pas de sa position d'équilibre et celle des protons est insensible à la présence des carbones :

$$\Delta M_Z^H(t) = \Delta M_Z^H(0) \exp\left(-\frac{t}{T_{HH}}\right) \quad (\text{V-D-5})$$

$^{13}\text{C-RMN}$  : On a alors  $\Delta M_Z^H(0) = 0$  et on obtient :

$$\Delta M_Z^H(t) = \frac{\Delta M_Z^C(0)}{\left(\frac{1}{T_{HH}} - \frac{1}{T_{CC}^*}\right) T_{HC}^*} \left[ e^{-t/T_{HH}} - e^{-t/T_{CC}^*} \right] \quad (\text{V-D-6})$$

L'aimantation des protons varie autour de sa position d'équilibre. Cependant cette variation proportionnelle à  $\Delta M_Z^C(0)$  est pratiquement négligeable du fait de la faible concentration (1 %) en carbone 13.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{F}$  : Dans le fluoroadamantane les interactions dipolaires entre  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$  sont les seules efficaces. La relaxation longitudinale des protons (V-D-5) et des fluors est indépendante de celle des carbones qui est mono exponentielle (V-D-4) de constante de temps  $T_{1z}^C$  :

$$\frac{1}{T_{1z}^C} = \frac{1}{T_{CC}^*}(\text{H}) + \frac{1}{T_{CC}^*}(\text{F}) \quad (\text{V-D-7})$$

Si on découple les protons, nous avons vu que l'aimantation des carbones est multipliée par  $(1 + n_C[\text{H}])$  (effet NOE, III-C-4°). Si les interactions dipolaires  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  étaient les seules efficaces, dans la zone du rétrécissement extrême, on aurait (III-C-62) :

$$n_C^{\text{Max}}[\text{H}] = \frac{\gamma_{\text{H}}}{2\gamma_{\text{C}}} \# 2 \quad (\text{V-D-8})$$

En réalité, il faut aussi tenir compte des interactions  $^{13}\text{C}-^{19}\text{F}$  et le facteur overhauser  $n_C[\text{H}]$  donné par l'expression (III-C-59) varie alors entre 0 et  $n_C^{\text{Max}}[\text{H}]$ , suivant le fait que le carbone considéré est très proche ou très éloigné du fluor et que sa relaxation est caractérisée par la constante de temps (V-D-7) :  $T_{CC}^*(\text{F})$  ou  $T_{CC}^*(\text{H})$ .

b.  $T_{10}^C$

En RMN- $^{13}\text{C}$ , le temps de relaxation dans le trièdre tournant ;  $T_{10}^C$  (III-A) est particulièrement intéressant. En principe il doit permettre d'analyser au niveau de chacun des carbones les mouvements lents des chaînes polymériques. Les mouvements rapides (rotations des méthyles par exemple) étant eux aussi

analysés au niveau de chacun des carbones, mais à l'aide du  $T_{12}^C$ . Les mêmes mesures ( $T_{1\rho}^H$  et  $T_{12}^H$ ) effectuées en proton ne donnent presque toujours qu'une information globale moyenne correspondant à la seule raie observée. Il est en effet beaucoup plus difficile d'effectuer des expériences de RMN haute résolution à l'état solide en proton qu'en carbone 13.

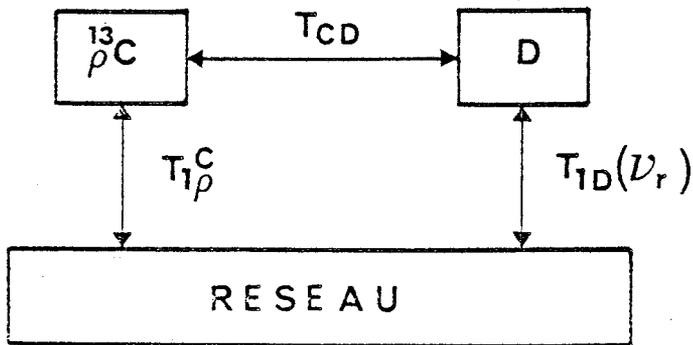


FIGURE V-12 : Schéma décrivant les processus de relaxation du  $^{13}\text{C}$  dans le trièdre tournant

Très récemment [42] un schéma thermodynamique très simple (fig. V-12) a été proposé pour décrire les processus de relaxation du  $^{13}\text{C}$  dans le trièdre tournant.

Sur la figure (V-12)  $\boxed{^{13}\text{C}}$  est le réservoir Zeeman décrit dans le trièdre tournant,  $\boxed{\text{D}}$  est le réservoir dipolaire principalement déterminé par les spins abondants protons et fluors. La valeur expérimentalement observée  $T_{1\rho,\text{exp}}^C$  dépend donc de  $T_{1\rho}^C$ ,  $T_{CD}$ ,  $T_{1D}(\nu_r)$  et de

la capacité calorifique du réservoir dipolaire. Plus précisément dans le trièdre tournant, les carbones relaxent par les mouvements moléculaires lents ( $T_{1\rho}^C$ ) et par les fluctuations des spins abondants ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) liées aux interactions mutuelles statiques. Le temps de relaxation de l'énergie dipolaire  $T_{1D}(\nu_r)$  dépend des mouvements moléculaires lents (chap. III-A,  $T_{1D}(\nu_r = 0)$ ) ainsi que de la fréquence de rotation ( $\nu_r$ ) du MAS [42] :

$$T_{1D}^{-1}(\nu_r) - T_{1D}^{-1}(\nu_r = 0) \propto \nu_r^2 \quad (\text{V-D-9})$$

Avec les fréquences de rotation du MAS usuelles ( $\nu_r \approx$  quelques kHz),  $T_{1D}(\nu_r)$  est souvent très court (quelques  $10^{-5}$  s) et l'on a alors :

$$1/T_{1\rho,\text{exp}}^C \approx 1/T_{1\rho}^C + 1/T_{CD} \quad (\text{V-D-10})$$

Si on suppose que la fonction de corrélation de la fluctuation des spins abondants ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) est lorentzienne, on obtient [42] :

$$\frac{1}{T_{CD}} = A \exp(-\omega_1^C \cdot \tau_D) \quad (\text{V-D-11})$$

$\tau_D$  est le temps de corrélation de la fluctuation dipolaire dont la valeur est a priori différente du temps de résidence moléculaire défini précédemment. L'amplitude du champ de blocage des spins  $^{13}\text{C}$  est  $\omega_1^C = \gamma_C H_1^C$ , et A est une

constante d'intégration. Pour chaque type  $i$  de carbone on a donc :

$$1/T_{1\rho, \text{exp}}^{C,i} = \frac{1}{T_{1\rho}^{C,i}} + A \exp(-\omega_1^C \tau_D) \quad (\text{V-D-12})$$

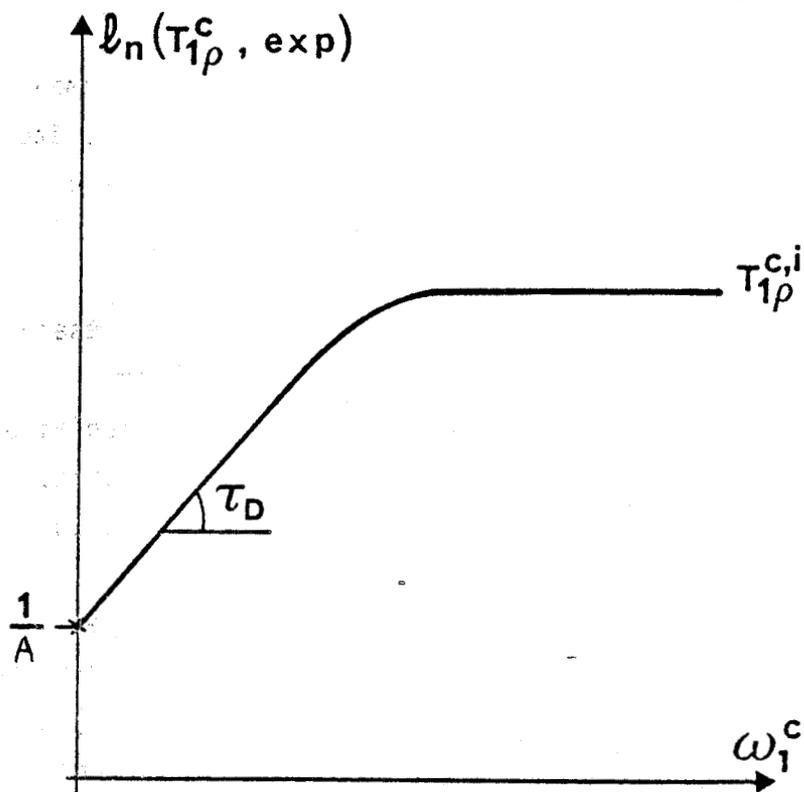


FIGURE V-13 : Evolution du  $T_{1\rho}^C$  en fonction du champ de blocage  $H_1$ .

Si le champ  $H_1^C$  est suffisamment intense le terme  $1/T_{CD}^C$  (V-D-11) est négligeable devant  $1/T_{1\rho}^{C,i}$ . Le temps de relaxation expérimental ( $T_{1\rho, \text{exp}}^{C,i} \approx T_{1\rho}^{C,i}$ ) est alors, si les mouvements moléculaires étudiés ne sont pas trop lents ( $\omega_\alpha \tau \ll 1$ ), indépendant du champ  $H_1^C$  (V-D-14). Par contre pour de faibles valeurs du champ  $H_1^C$ , le terme  $1/T_{CD}^C$  devient prépondérant et  $T_{1\rho, \text{exp}}^{C,i}$  dépend alors fortement du champ  $H_1^C$  (V-D-11). Pour chaque type de carbone, la courbe représentant  $(T_{1\rho, \text{exp}}^C)$  en fonction de  $\omega_1^C$  aura l'allure de la figure (V-13). Si le schéma thermodynamique de la figure (V-12) est exact, la valeur de  $T_{1\rho}^C$  qui décrit les mouvements moléculaires lents n'est observée

que pour les champs de blocage suffisamment intenses pour atteindre le palier de la figure (V-13).

Dans ce cas, toujours en négligeant les interactions  $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ , et en utilisant un modèle BPP (III-A) l'expression (III-C-81) du  $T_{1\rho}$  devient :

$$\frac{1}{T_{1\rho}^{C,i}} = \frac{2}{3} \sum_{\beta=\text{H,F}} \overline{M_{\beta\text{C}}^{i*}} \left[ \frac{2}{3} \frac{\tau}{1+(\omega_1^C \tau)^2} + \frac{1}{6} \frac{\tau}{1+(\omega_\beta - \omega_C)^2 \tau^2} + \frac{1}{2} \frac{\tau}{1+\omega_C^2 \tau^2} + \frac{\tau}{1+\omega_\beta^2 \tau^2} + \frac{\tau}{1+(\omega_\beta + \omega_C)^2 \tau^2} \right] \quad (\text{V-D-13})$$

Ce qui dans le cas du rétrécissement extrême ( $\omega_\alpha \tau \ll 1$ ) correspond pour chaque type  $i$  de carbone à :

$$\frac{1}{T_{1\rho}^{C,i}} = \frac{20}{9} \tau (\overline{M_{\text{HC}}^{i*}} + \overline{M_{\text{FC}}^{i*}}) \quad (\text{V-D-14})$$

## 2. Mesures du $T_{1z}^C$

Les temps de relaxation  $T_{1z}^C$  ont été mesurés sur CXP 200 en utilisant le MAS et en effectuant un découplage des protons durant l'acquisition du FID.

### a. $C_{10}H_{16}$

Pour chacune des 2 raies les facteurs Overhauser expérimentaux sont maxima, ce qui permet de vérifier que seules existent des interactions dipolaires  $^{13}C-^1H$  et que l'on est en extrême narrowing à la température ambiante :

$$\eta_{C_1} [H] = 1.95 \pm .05$$

$$\eta_{C_2} [H] = 1.94 \pm .06$$

On a de plus vérifié que le retour vers l'équilibre de l'aimantation des carbones est mono exponentielle avec une constante de temps  $T_{1z}^C$  indépendante de la présence ou non de découplage des protons (V-D-4) pendant le temps de relaxation. A 296 K les valeurs des  $T_{1z}$  sont les suivantes :

$$T_{1z}(C_1) = 2.072 (21) \text{ s}$$

$$T_{1z}(C_2) = 1.117 (11) \text{ s}$$

Les temps de relaxation sont donc approximativement inversement proportionnels au nombre d'hydrogènes auquel le carbone considéré est lié. Cependant, même en tenant compte des barres d'erreurs, cette loi n'est pas parfaitement suivie.

### b. $C_{10}H_{15}F$

Les facteurs Overhauser mesurés à 296 K sont les suivants :

$$\eta_{C_1} [H] = 0.28 (19)$$

$$\eta_{C_2} [H] = 1.84 (3)$$

$$\eta_{C_3} [H] = 1.75 (4)$$

$$\eta_{C_4} [H] = 1.78 (8)$$

On retrouve le fait déjà visible sur la figure V-9, que le carbone  $C_1$  est surtout couplé au fluor alors que les autres carbones sont surtout couplés aux protons. La relaxation des carbones est comme prévue purement mono exponentielle et les valeurs de  $T_{1z}^C$  mesurées à 296 K sont les suivantes :

$$T_{1z}(C_1) = 2.55 \quad (8) \quad s$$

$$T_{1z}(C_2) = 0.683 \quad (20) \quad s$$

$$T_{1z}(C_3) = 1.191 \quad (37) \quad s$$

$$T_{1z}(C_4) = 0.595 \quad (18) \quad s$$

$T_{1z}^C$  est donc encore approximativement inversement proportionnel au nombre de protons proches voisins d'un carbone :  $T_{1z}(C_3) \approx 2 T_{1z}(C_2) \approx 2T_{1z}(C_4)$ . Le fait que  $T_{1z}(C_1)$  soit environ 4 fois plus long que  $T_{1z}(C_2)$  et  $T_{1z}(C_4)$  est lié au fait que la distance  $C_1F$  est supérieure à celles  $C_2H_2 = C_4H_4$ . En utilisant la valeur moyenne  $(T_{1z}(C_2) + T_{1z}(C_4))/2 = 0.64$  s, on obtient une distance  $C_1F$  tout à fait classique :

$$C_1F \approx C_2H_2 \sqrt[6]{\frac{2.55}{0.64}} = 1.26 C_2H_2 \approx 1.35 \text{ \AA}$$

Si on tient compte du fait que la distance  $C_1-H_2 \approx 2.19 \text{ \AA}$ , on voit que la contribution à  $T_{1z}(C_1)$  liée aux 6 protons proches voisins est environ

$$\left(\frac{2.19}{1.35}\right)^6 / 6 = 3 \text{ fois inférieure à celle liée au fluor.}$$

On retrouve donc bien le fait que le carbone  $C_1$  est surtout lié au fluor, ce qui correspond bien à la faible valeur de  $\eta_{C_1}[H]$ .

Remarque :

Très récemment, des mesures de  $T_{1z}^C$  effectuées sur AM 400 sans MAS ont confirmé, pour au moins deux des carbones ( $C_1, C_2$ ), à 296°K les résultats précédents :

$$T_{1z}^Z(C_1) = 2.58 \quad (5) \quad s$$

$$T_{1z}^Z(C_2) = 0.70 \quad (10) \quad s$$

A cause de la faible puissance du découpleur, nous n'avons pu mesurer séparément les temps de relaxation des carbones  $C_3$  et  $C_4$  pour lesquels nous avons obtenu un temps de relaxation global :  $T_{1z}^C(C_3+C_4) = 0.89 \quad (15) \quad s$  ; qui correspond exactement à la demi somme de  $T_{1z}^C(C_3)$  et  $T_{1z}^C(C_4)$  mesurés sur CXP 200. Ces résultats que nous comptons poursuivre en température montrent que pour les carbones nous sommes dans la zone du rétrécissement extrême à la température ambiante. Ces mesures nous ont permis en plus de vérifier que l'utilisation du MAS ne modifie en rien la valeur de  $T_{1z}^C$  (paragraphe V-A-2).

### 3. Mesures de $T_{1\rho}^C$ sur $C_{10}H_{15}F$ à 296 K

Nous ne nous sommes intéressés qu'aux 3 carbones  $C_2$ ,  $C_3$  et  $C_4$ . En effet, comme nous sommes en extrême narrowing à 296 K, ceci correspond à un  $T_{1\rho}^C$  trop long expérimentalement pour le carbone  $C_1$  :  $T_{1\rho}^C = T_{1z}^C = 2.55$  s.

De plus, le fait de ne pas s'intéresser à  $C_1$  permet de placer la fréquence de Larmor du champ RF  $H_1^C$  entre  $C_2$  et  $C_4$  vers 39 ppm, ce qui permet de bloquer facilement les 3 carbones  $C_2$ ,  $C_3$  et  $C_4$  selon  $\vec{H}_1^C$ .

Nous n'avons fait que quelques mesures préliminaires, pour des champs  $H_1^C$  variant entre 1 et 24 Gauss. Les résultats que nous avons obtenus (figure V-14) confirment le schéma thermodynamique de la figure V-12. Les paliers correspondants à  $T_{1\rho,exp}^C \equiv T_{1\rho}^C$  ont été atteints pour un champ  $H_1^C$  de l'ordre de 16 G. De plus nous avons vérifié que, aux erreurs expérimentales près  $T_{1\rho}^C \equiv T_{1z}^C$  (tableau V-3) ce qui confirme qu'à 296 K nous sommes dans la zone du rétrécissement extrême ( $\omega_C \tau \ll 1$ )

TABLEAU V-3 : Valeurs expérimentales de  $T_{1\rho}^C$  et  $T_{1z}^C$  pour les carbones  $C_2$ ,  $C_3$  et  $C_4$  de  $C_{10}H_{15}F$ .

$C_\alpha$	$C_2$	$C_3$	$C_4$
$T_{1\rho}^C$ (ms)	620	1079	569
$T_{1z}^C$ (ms)	683	1191	595

Pour des champs  $H_1^C$  inférieurs à 10 G, les trois valeurs de  $T_{1\rho,exp}^C$  deviennent quasi identiques (aux erreurs de mesures près). Ceci est normal car  $T_{CD}$  n'a que peu de raison de dépendre du carbone considéré. Cependant, il faut constater qu'aux temps inférieurs à quelques millisecondes, la relaxation des carbones dans le référentiel tournant n'est pas purement exponentielle (figure V-15). Ce phénomène disparaît (figure V-16) lorsque les  $T_{1\rho,exp}^C$  deviennent différents ( $H_1^C > 16$  G). On peut donc penser que ce problème est lié à un mauvais blocage par le champ  $H_1^C$  aux temps très courts.

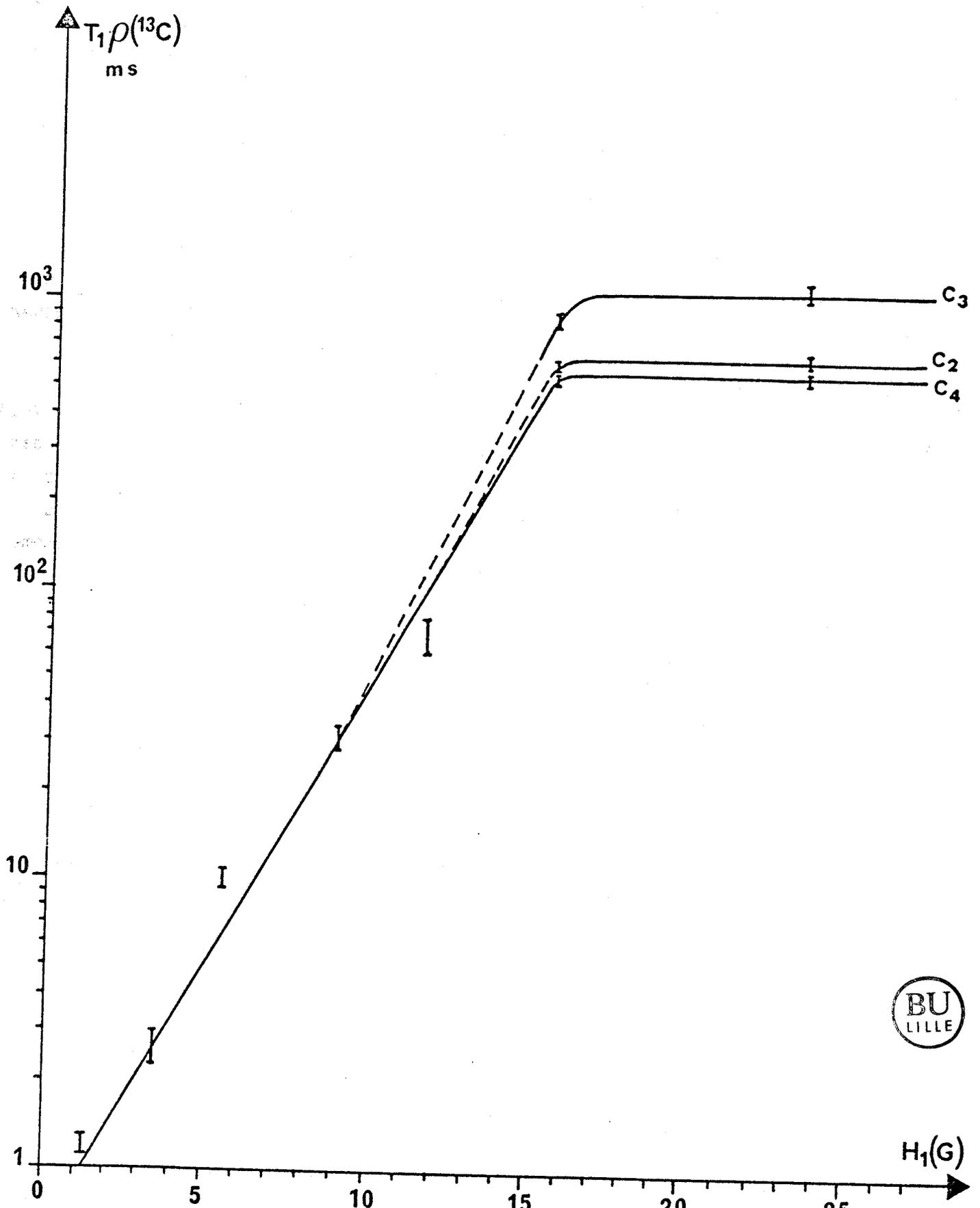
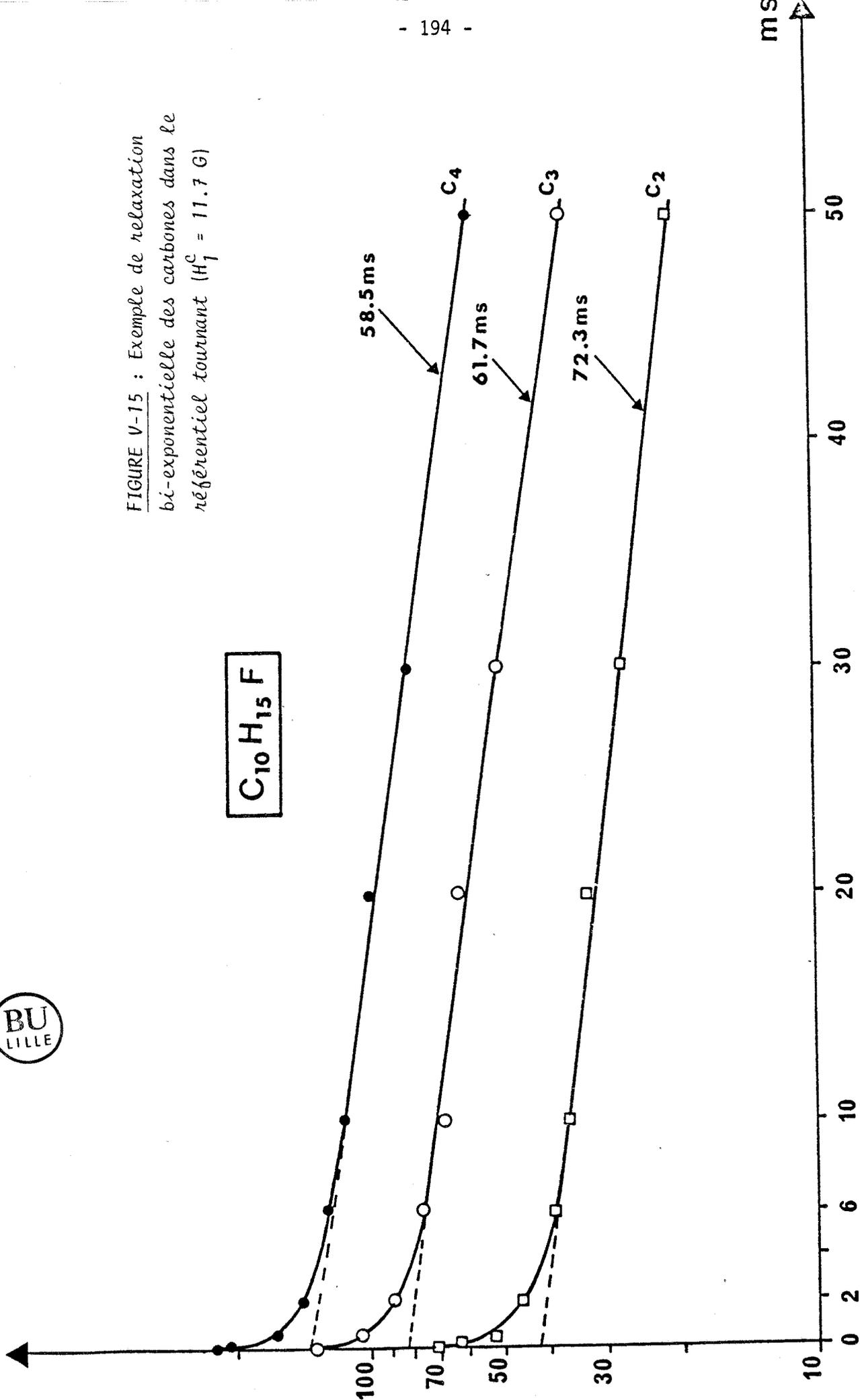


FIGURE V-14 : Evolution à 296 K du  $T_{1\rho}^c$  en fonction du champ de blocage  $H_1^c$ . L'existence de paliers pour  $H_1^c > 15\text{G}$  est clairement mise en évidence.



FIGURE V-15 : Exemple de relaxation bi-exponentielle des carbones dans le réfrigérant tournant ( $H_1^c = 11.7 \text{ G}$ )



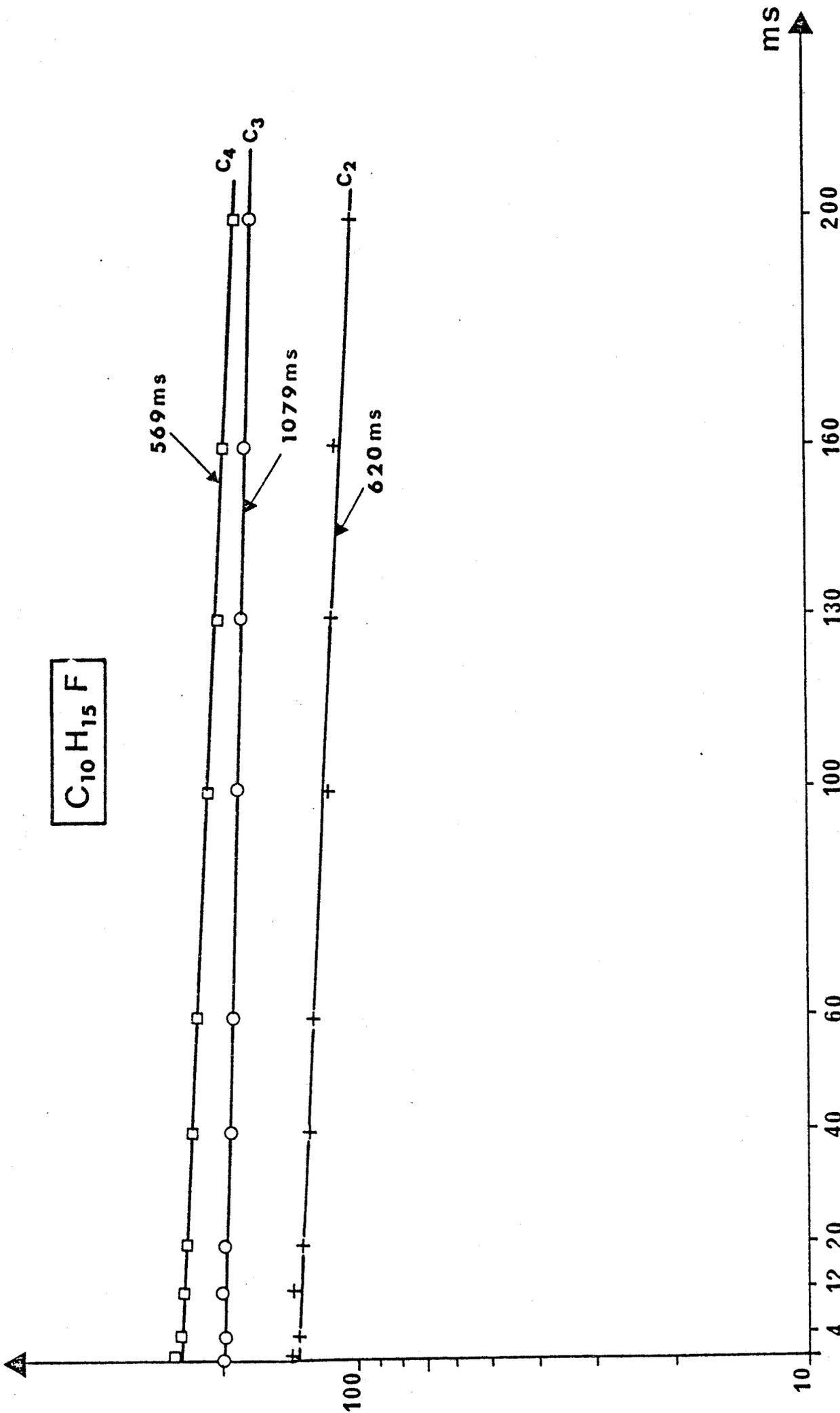


FIGURE V-16 : Exemple, pour  $H_1^C = 23.4$  G de relaxation exponentielle des carbones dans le référentiel tournant.





VI - CONCLUSION



Le but de notre travail a été la mise au point des méthodes d'analyse en RMN des mouvements moléculaires par l'utilisation simultanée des temps de relaxation de spins différents.

Lorsque des spins différents ont une interaction dipolaire les uns avec les autres, les équations différentielles décrivant le retour à l'équilibre des aimantations correspondantes ne sont plus indépendantes, mais liées. On parle alors de phénomènes de relaxations croisées.

Les équations différentielles décrivant les relaxations longitudinales ( $T_{1z}$ ) sont connues depuis longtemps et nous n'avons fait que les reprendre de façon détaillée.

Le formalisme régissant les relaxations transversales ( $T_2$ ) a été mis au point très récemment pour 2 spins différents [18]. Nous l'avons généralisé. Nous avons ensuite utilisé ce formalisme ( $T_2$ ) pour obtenir les valeurs de  $T_{1\rho}$  caractéristiques des systèmes fortement ou faiblement couplés.



Dans les équations précédentes, les mouvements moléculaires sont pris en compte par des fonctions d'autocorrélation des harmoniques sphériques d'ordre 2. En utilisant la théorie des groupes nous avons calculé ces fonctions d'autocorrélation dans le cas de rotations uniaxiales, de réorientations cubiques ou des deux mouvements simultanément. Dans ce dernier cas nous avons obtenu des expressions composées de trois types de termes. Les deux premiers décrivent l'orientation de  $\vec{H}_0$  et de l'axe moléculaire par rapport au réseau cristallin cubique. Le troisième terme décrit les vecteurs internucléaires dans le repère moléculaire. Cette description des fonctions d'autocorrélation permet d'obtenir facilement les temps de relaxation correspondant à des monocristaux.

Nous avons appliqué les calculs théoriques précédent au cas particulier de la molécule de fluoroadamantane. Ce choix a été dicté par l'abondance des résultats préliminaires concernant ce composé, par le fait que la molécule rigide ne contient pas de moments quadripolaires mais seulement des moments dipolaires (protons et fluor), ce qui provoque on le sait des effets de relaxation dipolaires croisées importants. Nous avons mesuré les temps de relaxation longitudinaux ( $T_{1z}$ ) en proton et en fluor sur trois spectromètres RMN différents (CXP100 et 200 et AM400). Comme nous ne disposons pas d'une tête spécifique fluor, le  $T_{1\rho}$  n'a été mesuré qu'en proton (CXP100).

Dans la phase plastique les valeurs relatives de  $T_{1Z}^H$  et  $T_{1Z}^F$  correspondent exactement à celles déduites du formalisme général décrit précédemment. C'est ainsi que les valeurs des interactions dipolaires (seconds moments) théoriques et expérimentales sont quasi-identiques. Dans cette phase plastique coexistent deux types de mouvements : une rotation uniaxiale autour de l'axe dipolaire ( $\tau_{m3}$ ) et un basculement endosphérique de cet axe dipolaire ( $\tau_{c4}$ ). Par suite d'un manque de données expérimentales indépendantes ( $T_{1Z}^H$  et  $T_{1Z}^F$  sont liés) nous n'avons pu déterminer séparément les temps de résidence  $\tau_{m3}$  et  $\tau_{c4}$ . Nous avons donc dû utiliser les résultats expérimentaux obtenus par d'autres techniques : relaxation diélectrique et diffusion incohérente des neutrons. Les valeurs des temps de résidence ( $\tau$ ) ou des temps de relaxation ( $T_{1Z}$ ) déduites de ces trois techniques se correspondent parfaitement. Ceci montre la validité des formalismes utilisés ainsi que la complémentarité de ces trois techniques expérimentales.

Dans la phase basse température, du fait de l'ignorance de la structure, nous n'avons effectué qu'une analyse qualitative des temps de relaxation longitudinaux  $T_{1Z}^H$ ,  $T_{1Z}^F$  et  $T_{1p}^H$ . Cependant les diverses courbes expérimentales  $T_1 = f(10^3/T)$  sont bien décrites par les formalismes précédents. Ces résultats confirment l'existence d'un désordre dynamique de l'axe dipolaire, déjà mis en évidence en diffusion Raman, en relaxation diélectrique et en RMN à balayage continu. La transition de phase du fluoroadamantane ne correspond pas à un blocage de l'axe dipolaire comme dans les autres dérivés monosubstitués de l'adamantane.

L'examen des courbes d'absorption ( $^1H$ ,  $^{19}F$  et  $^{13}C$ ) de l'adamantane et de ses dérivés substitués en solution nous a permis d'introduire les différentes notions nécessaires à la compréhension des spectres haute résolution à l'état liquide ou solide. A l'état solide nous avons montré l'intérêt d'éliminer en  $^{13}C$  l'interaction dipolaire  $^{13}C-^1H$  en utilisant soit un M.A.S. (Magic Angle Spinning), soit un découpleur, soit ces deux techniques concomitamment. Dans ce dernier cas on obtient des raies d'absorption dont la finesse est comparable à celles obtenues dans les liquides, sauf lorsqu'il existe un moment quadripolaire.

A la température ambiante nous avons effectué sur les 4 différents types de carbones de la molécule la mesure du  $T_{1Z}$  et l'analyse du  $T_{1p}$  en fonction du champ de blocage  $H_1^C$ . Cette dernière analyse a permis de vérifier le schéma thermodynamique proposé par Akaseka & al [42].

Nous pensons prolonger ce travail dans deux directions.

\* Dès que nous disposerons d'un M.A.S. à température variable et d'un découpleur nous reprendrons les mesures en carbone 13 ( $T_{1Z}$  et  $T_{1\rho}$ ).

A chaque température nous disposerons donc de 6 valeurs expérimentales de  $T_{1Z}$  : une en proton, une en fluor et quatre en carbone. Ceci nous permettra d'obtenir directement une vue détaillée des deux mouvements moléculaires  $\tau_{C4}$  et  $\tau_{m3}$ . Les analyses des  $T_{1\rho}$  ( $^{13}C$ ) nous permettront d'effectuer une analyse très fine du schéma thermodynamique supposé.

Nous comptons ensuite utiliser ces deux méthodes d'analyse des carbones ( $T_{1Z}$  et  $T_{1\rho}$ ) au problème important des polymères. Le  $T_{1Z}$  ( $^{13}C$ ) permettra de mesurer au niveau de chacun des carbones les mouvements rapides (méthyles par exemple) et le  $T_{1\rho}$  ( $^{13}C$ ) ceux lents des chaînes polymériques.

\* Avec les autres dérivés de l'adamantane ( $C_{10}H_{15}-Cl, Br, I$ ) nous comptons ensuite aborder les problèmes très complexes de la relaxation quadripolaire ( $Cl, Br, I$ ) et de son couplage avec la relaxation dipolaire des carbones. Ceci du point de vue des temps de relaxation et du point de vue des formes de raie. En effet la forme des raies observées lors de l'irradiation par impulsion d'un spin supérieur à 1/2 n'est pas actuellement complètement élucidée.

La compréhension de ce phénomène revêt cependant une grande importance économique car elle conditionne la qualité des synthèses de nombreux produits chimiques. C'est ainsi que dans la fabrication des zéolithes il est nécessaire de suivre au cours de la synthèse la quantité ainsi que le type (tétraédrique ou octaédrique) d'aluminium incorporés dans les cages. Ceci peut se faire par RMN de l'aluminium à condition d'être sûr de savoir quantifier ce que l'on observe.

## B I B L I O G R A P H I E

- [ 1 ] Clark T., Knox M.O., Mackle H. & Hervey A.M. (1977), J. Chem. Soc. Faraday Trans. 73 (8), 1224-1231.
- [ 2 ] Amoureux J.P. & Foulon M., 1986, à paraître.
- [ 3 ] Amoureux J.P., 1980, Thèse de doctorat d'état, Université de Lille I.
- [ 4 ] Bloch F., 1946, Phys. Rev., 70, 460.
- [ 5 ] Virlet J., 1971, Thèse de doctorat d'état, Université de Paris Sud (Orsay).
- [ 6 ] Meiboom S. & Gill D. (1958), Rev. Sci. Instrum., 29, 688.
- [ 7 ] Amoureux J.P., Castelain M., Benadda M.D., Bee M. & Sauvajol J.L., 1983, J. de Phys., 44, 513-520.
- [ 8 ] Mandenna W. & Trappeniers N.J., (1974), Physica, 76, 73.
- [ 9 ] Martin M.L., Delpuech J.J. & Martin G.J. (1980), "Practical NMR Spectroscopy" Heyden-London.
- [ 10 ] Jeener J. & Broekaert P. (1967), Phys. Rev., 157, 232.
- [ 11 ] Bloembergen N., Purcell E.M. & Pound R.V. (1948), J. Chem. Phys., 73, 679.
- [ 12 ] Kubo & Tomita (1954), J. of the Phys. soc. of Japon, Vol. 9, N°6, 888.
- [ 13 ] Bloch F., P. Review, 102 (1), 104, 1956  
Bloch F., P. Review, 105 (4), 1206, 1959  
Wangness R.K. & Bloch F., P. Review, 89, 728, 1953  
Redfield A.G., Adv. Magn. Res. 1, 1, 1965.
- [ 14 ] Solomon I., (1955), Phys. Rev., 99, 559.
- [ 15 ] Abragam A., (1961), "The principles of nuclear magnetism", Clarendon Press, Oxford.

- [ 16] Noggle J.H. & Schirmer R.E. (1971), "The nuclear overhauser effect"  
Academic Press - New-York.
- [ 17] O'Reilly D.E., Marc Peterson & Tsang Tung (1967), Phys. Rev., 160, 333.
- [ 18] Vasavada K.V. & Kaplan J.I. (1985), J. of Mag. Res., 62, 37.
- [ 19] Reynhardt E.C. & Rash J.P.S. (1981), J. of Mag. Res., 42, 88.
- [ 20] Quiroga L. (1982), Thèse de 3ème cycle, Université de Paris VI.
- [ 21] Harris R.K. (1983), "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy".
- [ 22] Rigny P. (1972), Physica, 59, 707.
- [ 23] Amoureux J.P., Bee M. & Sauvajoł J.L. (1982), Acta Cryst., B38, 1984-1989.
- [ 24] Boddenberg B. & Moreno J.R. (1978), J. of Magn. Res., 29, 91.
- [ 25] Noack F. (1971), "NMR basic principles and progress", Springer Verlag -  
New-York, Vol. 11.
- [ 26] Bee M. & Amoureux J.P. (1983), Mol. Phys., 50, 4, 585.
- [ 27] Amoureux J.P., Castelain M., Bee M., Benadda M.D. & More M. (1985), Mol.  
Phys., 55, 1, 241.
- [ 28] Benadda M.D., Carru J.C., Amoureux J.P., Castelain M., Chapoton, 1982,  
J. of Phys. D, 15, 1477-1489.
- [ 29] Böttcher C.J.F. (1973), "Theory of electric polarization", vol. 1, Elsevier.
- [ 30] Kirkwood J. (1969), J. Chem. Phys., 7, 911.
- [ 31] Fröhlich H. (1949), "Theory of dielectrics" Clarendon press.
- [ 32] Bordewijk P. (1978), J. Chem. Phys., 33, 451.
- [ 33] Cole K.S. & Cole R.H. (1941), J. Chem. Phys., 9, 341.

- [ 34] Davidson D.W. & Cole R.H. (1951), J. Chem. Phys., 18, 1484.
- [ 35] Glarum S.H. (1972), Mol. Phys., 24, 1327.
- [ 36] Cole R.H. (1973), Mol. Phys., 26, 969.
- [ 37] Fattuzo E. & Mason P.R. (1967), Proc. Phys. Soc. London, 90, 741.
- [ 38] Bee M. (1980), Thèse de doctorat d'état, Université de Lille I.
- [ 39] Goldman H. (1970), "Spin temperature and nuclear magnetic resonance in solids" - Oxford.
- [ 40] Andrew E.R. (1981), Int. Rev. Phys. Chem., 1, 195.
- [ 41] Veeman W.S. (1984), Progr. NMR spectr., 16, 19.
- [ 42] Akaseka K., Ganapathy S., Mc Dowell C.A. & Naitz A. (1983), J. Chem. Phys., 78, 3567.
- [ 43] Mehring M. (1976) "High resolution NMR spectroscopy in solids", NMR : basic principles and progress, vol. 11, Springer Verlag.
- [ 44] Garroway A.N. (1979), J. Magn. Res., 34, 283.
- [ 45] Virlet J., Ghesquières (1980), Chemical Physics Letters, vol. 73, 2, 323-327 (1980).
- [ 46] Sahour M. (1986), Thèse de 3ème cycle, Lille I.
- [ 47] Connor T.M. (1964), Trans. Faraday Soc., 60, 1574-1591.
- [ 48] Bradley C.J. & Craknell A.P. (1972), "The mathematical theory of symmetry in solids" Oxford.
- [ 49] Amoureux J.P. & Castelain M. (1985), communication privée.

- [ 50 ] Amoureux J.P., Bee M. & Virlet J., 1980, Mol. Phys., 41, 2, 313-324.
- [ 51 ] Druon C. (1984), Thèse de doctorat d'état, Université de Lille I.
- [ 52 ] Bennada D. (1983), Thèse de 3ème cycle, Université de Lille I.
- [ 53 ] Herzfield J. and Berger A.E., (1980), J. Chem. Phys., 73, 6021.
- [ 54 ] Legrand A.P., 1985, "actualité chimique" page 27.
- [ 55 ] Bordewijk P., 1980, Z. Naturforsch. Teil, A 35, 1207-1217.
- [ 56 ] Guinet Y., 1986, Thèse de 3ème cycle, Université de Lille I.

