Université des Seiences et de Lille techniques

50376

1986

49

50376

1986

Hq

nº 1326

Nohamed Elhaddi SAHOUR

3e cycle science des motériaux

Application de la résonance magnétique nucléaire à l'étude des monvements moléculaires à l'état solide : cas du 1- cyanoadamantane.

6 mai 1986





<u>CHAPITRE</u> I

INTRODUCTION GENERALE



L'examen par TIMMERMANS des propriétés thermodynamiques de certains cristaux moléculaires l'a conduit aux résultats suivants : |1| (figure I-1).

- Ces cristaux moléculaires présentent tous à une certaine température (T_t) une transition de phase du premier ordre solide-solide souvent destructive accompagnée d'une variation d'entropie (Δ St) supérieure à celle observée à la fusion

- Leur température de fusion (T_f) est généralement plus élevée que celle des composés similaires (Tableau I-1)

- Les molécules de ces cristaux sont très souvent globulaires

L'importante variation d'entropie de ces composés à la transition laisse supposer que la phase cristalline précédent la fusion est le siège d'un certain désordre moléculaire. En effet, les molécules restent situées aux noeuds du réseau cristallin (souvent cubique), mais sont libres d'effectuer des réorientations endosphériques. La déformation facile de la plupart des cristaux étudiés par TIMMERMANS l'a conduit à les baptiser "Cristaux plastiques". Cette appellation est actuellement remplacée par celle de cristaux à désordre orientationnel:O. D. L. C.

Depuis déjà quelques temps, notre laboratoire s'est consacré à l'étude des propriétés statiques et dynamiques de certains de ces cristaux.

Les cristaux moléculaires analysés ont été constitués soit de molécules déformables : succinonitrile et acide pivalique |2| soit rigides et de très haute symétrie T_d : tétrabromure de carbone (CBr₄) |3| ou adamantane (C₁₀H₁₆) |4||5|.

Il a semblé intéressant de poursuivre l'étude de ces cristaux plastiques sur des échantillons constitués de molécules rigides de symétrie légèrement inférieure à T_d . Tout naturellement les molécules de symétrie ternaire ont paru être de bons candidats à ce type de travail étant donné à la fois leur caractère anisotrope, mais aussi leur assez haute symétrie.

-3-

Tout ceci a l'avantage de ne pas compliquer exagérément le problème. Ainsi, nous avons choisi d'analyser les 1-adamantanes substitués car ils présentent certaines caractéristiques fort intéressantes :

- Ces composés sont constitués de molécules très rigides. Celles-ci obtenues à partir de celle de l'adamantane ($C_{10}H_{16}$) par substitution d'un hydrogène tertiaire par un atome ou un groupe d'atomes tels que : f, Cl, I, C = N etc ... sont de haute symétrie : C_{3v} .

- L'obtention de monocristaux de grande taille est possible.

- Ces molécules possèdent un moment électrique permanent très important (de l'ordre de 2 à 4 Debye) suivant leur axe d'ordre 3. L'étude de la relaxation diélectrique de ces moments dipolaires permettra donc d'obtenir des renseignements sur la dynamique ainsi que sur l'ordre local moléculaire dans ces composés.

- Les molécules des adamantanes substitués sont fortement hydrogénés. Leur deutération bien que coûteuse est quand même réalisable. On pourra donc grâce à des mesures de diffusion neutronique étudier les deux aspects : incohérent (produit hydrogéné) et cohérent (produit deutérié) de cette diffusion. Dans le premier cas, on observe les mouvements monomoléculaires (rotations moléculaires) et dans le second cas, on observe les mouvements collectifs des molécules (phonons et librons).

Des mesures de relaxation magnétique nucléaire sont également possibles sur ces composés. En effet, l'abondance des atomes d'hydrogène dans ces produits, rend facilement observable le signal de résonance magnétique nucléaire (RMN) associé à ces noyaux.

En ce qui nous concerne, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dynamique monomoléculaire dans les adamantanes substitués.

Parmi les nombreuses méthodes utilisées dans notre laboratoire pour étudier les mouvements monomoléculaires, nous avons choisi la technique de résonance magnétique nucléaire. Cette technique introduite très récemment dans notre laboratoire offre plusieurs avantages d'utilisation. En effet, pour que la RMN soit applicable, il suffit que les molécules portent des noyaux ayant un moment nucléaire élevé, ce qui est réalisé pour les adamantanes susbtitués : le noyau d'hydrogène est celui qui donne le signal le

-4-

plus intense. On peut aussi noter que la RMN, à la différence de la relaxation diélectrique (qui permet d'étudier les mouvements dans la même gamme de fréquences), peut être utilisée pour des molécules parfaitement symétriques et sans moment dipolaire.

Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'appliquer les méthodes de RMN au cyanoadamantane (CN-ADM). Ce composé a déjà fait l'objet de nombreuses études et beaucoup de ses propriétés physico-chimiques sont déjà connues. En particulier, la dynamique monomoléculaire a été analysée aussi bien en relaxation diélectrique qu'en diffusion neutronique incohérente. En principe, les paramètres dynamiques (énergie d'activation et vitesse des mouvements) déduits de ces deux techniques devraient être comparables à ceux mesurés en RMN. Encore, faut-il que tous les résultats expérimentaux soient analysés avec les mêmes modèles mathématiques adéquats.

Le document que nous présentons sera structuré de la manière suivante :

- Dans le chapitre II nous exposerons les diverses propriétés physicochimiques déjà connues sur le CN-ADM : les différentes phases de ce composé ainsi que leur structure cristallographique. Nous donnerons également la description de l'ordre local dans ces différentes phases à travers les résultats obtenus en diffusion neutronique cohérente et des rayons X.

Enfin nous rappellerons les résultats concernant la dynamique monomoléculaire et les mouvements collectifs déduits des différentes techniques expérimentales employées.

- Le chapitre III sera consacré à quelques rappels généraux sur les aspects théoriques et expérimentaux de la RMN.

- Dans le composé que nous avons étudié, l'interaction dipôlaire est le principal mécanisme de la relaxation longitudinale du proton. Ainsi la IVè partie sera consacrée à un rappel des relations théoriques des temps de relaxation longitudinaux (T_{1z} et T_{1p}) relatives à ce mécanisme de relaxation.

Ces relations sont calculées dans le cadre de mouvements ne faisant intervenir chacun qu'un temps de résidence unique.

- Les relations théoriques exposées dans le chapitre IV se sont avérées amplement suffisantes pour décrire le comportement des temps de relaxation spin-réseau mesurées dans les différentes phases du CN-ADM, à

l'exception de ceux mesurés dans la phase trempée. Pour interpréter nos résultats dans cette phase, nous avons fait intervenir une distribution de temps de résidence. C'est ainsi que nous analyserons dans la Vè partie l'effet de quelques distributions empiriques sur le comportement des temps de relaxation T_{17} et T_{10} .

- La VIè partie portera sur la description des spectromètres RMN à impulsions utilisés et donnera les différents résultats expérimentaux obtenus par ces spectromètres.

- La VIIè partie sera réservée à l'analyse quantitative détaillée des résultats expérimentaux acquis. Ceux-ci seront ensuite comparés à leurs homologues émanant d'autres techniques expérimentales.

- Enfin, la dernière partie servira de conclusion et prospective à ce travail.

Substance	T _t (°K)	T _m (°K)	^s _t	∆s _m
Argon		83.85		3.35
HC1	98.4	158.9	2.89	2.99
H ₂ S	103.5	187.6	3.55	3.03
2	126		0.96	
N ₂	35.6	63.1	1.54	2.73
сна	20.5	90.7	0.76	2.48
SiH ₄	63.45	88.5	2.61	1.80
GeH ₄	73.2	107.3	1.78	1.86
T .	76.55		1.69	
CFA	76.2	89.5	4.64	1.87
ccī ₄	225.5	250.3	4.86	2.40
CBr ₄	320.0	363.3	4.98	2.60
C(CH ₃) ₄	140	256.6	4.4	3.03
С(СН3)3С1	219	248	8.7	2.0
C(CH ₃)C1 ₃	224	241	7.97	4.5
C(CH ₃) ₃ .C ₂ H ₅	126.8	174.2	10.17	0.80
	140.9		0.48	
C(CH ₃) ₃ SH	151.6	274.4	6.41	2.16
	157.0		0.99	
	199.4		1.16	
C ₂ C1 ₆	344.6	458	5.7	5.5
Si ₂ (CH ₃) ₆	221.9	287.6	10.5	2.51
(CH ₃) ₂ CH.CH(CH ₃) ₂	136.1	145.2	11.41	1.32
CH ₃ OH	157.8	175.3	1.08	4.30
Cyclohexanol	263	297	7.45	1.4
C(CH ₂ OH) ₄	457	539	22.8	3.16
Cyclobutane	145.7	182.4	9.36	1.43
Cyclopentane	122.4	179.7	9.52	0.80
	138.1		0.60	
Cyclohexane	186.0	279.8	8.59	2.22
SF ₆	94.3	222.5	4.07	5.40
PtF6	276	334.4	7.7	3.2
Camphor	250	453	7.6	2.8
Succinonitrile	233	331.30	6.35	2.68
Bicyclo 222	164.25	447.48	6.66	4.48
Octane				
Triethylene-diamine	351.08	432.98	7.19	4.19

33)

TABLEAU I-1 : Quelques exemples de cristaux moléculaires plastiques.

-7-





b) Bicyclo(222)octane.

-8-

BIBLIOGRAPHIE

- 1 TIMMERMANS J.J. Phys. Chem. Solids (1961), 18, n°1, 1-8.
- FONTAINE H.Thèse ès Sciences Physiques, Université Lille I (1973)
- |3| MORE M. Thèse ès Sciences Physiques, Université Lille I (1982).
- |4| CHANG S.S. et WESTRUM E.F.J. Phys. Chem. (1960), 64, 1547.
- DAMIEN J.C.Thèse ès Sciences Physiques, Université Lille I (1978).



<u>CHAPITRE II</u>

RAPPELS DES PRINCIPAUX RESULTATS

PRECEDEMMENT ACQUIS SUR LE CYANOADAMANTANE



I - INTRODUCTION

II - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

III - STRUCTURES DES DIFFERENTES PHASES DU CYANOADAMANTANE

- A) Phase plastique (I)
- B) Phase vitreuse (I_{a})
- C) Mouvements moléculaires dans les phases cubiques
- D) Phase ordonnée (II)

IV - ANALYSE DE L'ORDRE LOCAL DANS LES PHASES CUBIQUES DU CN-ADM

- A) Phase plastique
- B) Phase vitreuse

V - ANALYSE DE LA DYNAMIQUE DES MOLECULES DE CN-ADM

- A) Excitations thermiques dans le cyanoadamantane
 - a Diffusion cohérente des neutrons
 - b Diffusion Raman basse fréquence
- B) Réorientations moléculaires dans le CN-ADM
 - a Relaxation diélectrique
 - b Diffusion incohérente des neutrons
 - c Résonance magnétique nucléaire du proton

VI - COMPARAISON DES DIFFERENTS RESULTATS ET DISCUSSION.

Les verres ordinaires (les oxydes Sels fon dus, Polymeres) sont obtenus par le refroidissement brutal de la phase liquide et constituent des solides non cristallins au sens de la radio cristallographie (absence des tâches de Bragg).

L'étude des verres a depuis longtemps suscité l'intérêt des scientifiques et a fait l'objet de très nombreuses études |1,2,3,4|. Actuellement, la plupart de leurs propriétés macroscopiques et structurelles sont parfaitement connues. Cependant le mécanisme intime qui préside à la formation des verres reste encore totalement inconnu. La principale difficulté dans l'étude des verres provient du fait qu'ils sont thermodynamiquement instables : Évolution dans le temps sur des durées pouvant atteindre des siècles. Cette instabilité semble systématiquement associée au désordre.

La démarche naturelle consistait donc à rechercher des systèmes plus simples dont le comportement serait celui des verres, mais dans lesquels le désordre n'affecterait qu'un nombre aussi limité que possible de paramètres structuraux.

Or en 1968, S. SEKI et ses collaborateurs |5| énoncent que certains cristaux moléculaires plastiques refroidis brutalement passent dans un état présentant toutes les propriétés thermodynamiques d'un verre. Les études cristallographiques effectuées sur cet "état vitreux" montrent que l'ordre moyen de translation n'est pas affecté par la transition vitreuse, et que le désordre observé n'affecte, en première approximation, que les orientations moléculaires. SEKI et ses collaborateurs ont nommé cet état de la matière : "cristal vitreux". celui-ci constitue donc un système modèle de l'état vitreux où le désordre n'est que partiel et dont la structure peut être déterminée. Il devrait permettre de progresser dans la compréhension des paramètres impliqués effectivement dans le phénomène de transition vitreuSC.

Pour l'instant, deux "cristaux vitreux" seulement ont été analysés de façon détaillée : le cyclohexanol |1| et le cyanoadamantane (CN-ADM).

L'étude de la phase cristal-vitreux du CN-ADM a fait l'objet au laboratoire d'une étude systématique à l'aide de différentes techniques expérimentales dont dispose le laboratoire **|10**|.

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés également au cyanoadamantane vitreux, en y étudiant les mouvements de grande amplitude (rotations moléculaires) par la résonnance magnétique nucléaire (RMN).

Le cyanoadamantane $C_{10}H_{15}CN$, formellement connu comme 1-cyanotricyclo |3,3,1,1|decane est obtenu à partir de l'adamantane $C_{10}H_{16}$ par susbtitution d'un groupe cyano (C = N) sur un carbone tertiaire (Fig.II.1)

1111

<u>FIGURE II-1</u> : La molécule de 1-cyanoadamantane. Les carbones sont en blanc et les hydrogènes en noir. Un cube a été tracé en tirets afin de mieux préciser les positions respectives des atomes les uns par rapport aux autres. Il ne correspond pas aux directions de la maille élémentaire.

La molécule obtenue peut être considérée comme rigide si on néglige la légère déformation du groupement $C-C \equiv N$ sous l'effet du mouvement de "Bending" |14|. Ce substituant en forme de long cigare introduit un important moment dipolaire permanent(3.9 Debue) dans la molécule le long de son axe d'ordre 3 (symétrie C_{3v}) |9|.

II - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE 12

Les diverses études d'ATD que nous avons effectuées ont montré que le CN-ADM possède 4 phases à l'état solide (Fig.II-2) : 1 phase plastique stable (I) , 1 phase métastable surgelée (I'), une phase vitreuse (I_{α}) et une phase ordonnée (II).

La figure II-3 montre la courbe d'ATD enregistrée au réchauffement après trempe brutale d'un échantillon pol**y**cristallin. On remarque :

* une anomalie endothermique à $T_g = 170$ K correspondant à la transition entre les phases I et I'. La forme du pic et sa hauteur appelée "cusp" dé-Pendent du temps de recuit et de la température à laquelle à été effectué.

On constate sur cette figure une différence de capacité calorifique entre les phases I_g et I' : $\Delta C_p = 16.0 (1.3) \text{ J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

* un pic exothermique à environ 205K correspondant à la transition irréversible I' \rightarrow II ("recristallisation"). Comme cela est souvent le cas dans beaucoup de cristaux plastiques un délai notable peut intervenir dans la transformation de la phase désordonnée vers la phase ordonnée. Ce délai est plus ou moins important suivant les cristallites ce qui correspond au fait que cette recristallisation s'étend sur 50 K dans cet échantillon de poudre.

* un pic endothermique à $T_t = 280$ K correspondant à la transition usuelle entre les phases II et I. Quand la température est descendue lentement à partir de 300K, un délai très important à la transition existe toujours (> 30K).

* le pic endothermique correspondant à la fusion n'est pas représenté sur cette figure ($T_m = 465K$).

FIGURE II-2 : Polymorphisme du cyanoadamantane.

BU

FIGURE II-3 : Courbe de D.S.C. correspondant à une trempe de 300 K à 90 K suivie d'un réchauffement (40 K/min).

III - STRUCTURES DES DIFFERENTES PHASES DU CYANOADAMANTANE

A) PHASE PLASTIQUE (I) |11|

Le réseau cristallin du cyanoadamantane dans sa phase plastique est cubique à faces centrées, Z = 4, a = 9.81 Å à 295 K. La détermination du groupe d'espace a été effectuée avec les 42 réflexions de Bragg indépendantes (sur 112 enregistrées) telles que $F_0 > 3\sigma_0$. σ est l'écart quadratique moyen du facteur de structure observé F_0 . Les différentes méthodes d'affinement montrent que :

- * le groupe d'espace est F_{m3m}
- * l'axe dipolaire C-C = N est très fortement localisé suivant les axes <001> du réseau cubique
- * Le centre de gravité de la cage adamantyl (formée par les carbones tertiaires et secondaires) est presque confondu avec l'origine du réseau cristallin.

En ce qui concerne les positions d'équilibre de la molécule autour de son axe ternaire C-C \equiv N, le problème n'est pas parfaitement résolu. Les affinements ont tout d'abord été effectués à l'aide de modèles de Frenkel, ce qui suppose que la molécule n'occupe qu'un nombre fini (n) d'orientations autour de son axe ternaire. Pour un axe C-C \equiv N fixé sur un axe d'ordre 4 particulier du cristal, le groupe d'espace F_{m3m} est compatible avec n = 4 ou 8 positions d'équilibre distinctes. Les affinements effectués avec ces 2 modèles donnent pratiquement le même coefficient de reliabilité R_w (Tableau II-1, Page)

En fait les n (4 ou 8) positions d'équilibre moléculaire considérées autour de l'axe dipôlaire, correspondent à 3n (12 ou 24) positions d'équilibre distinctes pour un carbone particulier de la cage adamantyl se déduisant les unes des autres par des rotations de $\frac{120^{\circ}}{n}$ (30° ou 15°) autour de l'axe C-C \equiv N (Fig.II-4). Compte tenu de ces n positions d'équilibre moléculaires, la probabilité d'orientation d'un atome de carbone autour de l'axe dipolaire s'écrit : |14|

$$P_{n}^{a}(\theta) = \frac{1}{3.n\sqrt{2\pi} \theta_{//}} \qquad \sum_{i=1}^{3n} \exp\left\{-\frac{(\theta-\theta_{i})^{2}}{2 \theta_{//}^{2}}\right\} \qquad (II-1)$$

Les positions d'équilibre correspondent à $\theta = 0$ ou $\theta_i \cdot \theta_1^2$ les amplitudes quadratiques moyennes de libration parallèlement à l'axe dipolaire C-C = N.

Sur la figure II-5-a, nous avons représenté la variation de $P_{n=4}^{a}(\theta)$ en prenant $\theta_{\parallel} = 10^{\circ}$ (Tableau II-1). On constate que la valeur de $P_{n=4}^{a}(\theta)$ varie très faiblement avec θ . Ceci signifie que du point de vue des rayons X la molécule moyenne (dans l'espace et dans le temps) est faiblement localisée autour de son axe dipôlaire.

En fait ce qui intervient dans la diffraction des rayons X ce n'est pas la distribution atomique $P_n^a(\theta)$, mais celle électronique $P_n^e(\theta)$ qui s'écrit comme le produit de convolution :

$$P_n^{\mathbf{e}}(\boldsymbol{\theta}) = P_n^{\mathbf{a}}(\boldsymbol{\theta}) \otimes \rho_o^{\mathbf{a}}(\boldsymbol{\theta})$$

où $\rho_0^a(\theta)$ est la densité électronique stationnaire de l'atome a. Si on suppose que $\rho_0^a(\theta)$ est homogène et de symétrie sphérique on montre que |6| $P_n^e(\theta)$ a l'allure représentée sur la figure II-5-b. On s'aperçoit alors que $P_n^e(\theta)$ est quasi-constante, si bien que la notion de position d'équilibre introduite pour décrire l'état de la molécule autour de son axe devient très peu significative du point de vue des rayons X. Il est alors possible d'affiner les résultats de diffraction des rayons X en assimilant la distribution électronique autour de l'axe dipôlaire, à une fonction cylindrique continue. Les résultats de cet affinement sont donnés ci-dessous :

R _₩ %	<u<sup>2_i>(Å²)</u<sup>	$\sqrt{\theta^2}$ (°)
8.1	.063(2)	3.5(2)

 $\langle U_i^2 \rangle$ est l'amplitude quadratique moyenne des translations supposées isotropes.

Le fait que le facteur de reliabilité reste pratiquement identique à celui obtenu à l'aide des modèles de Frenkel (Tableau II-1) est un argument en plus, en faveur d'une forte "délocalisation" de la molécule autour de son axe dipôlaire.

FIGUREII-4 : Positions d'équilibre de la molécule du cyanoadamantane autour de son axe $C-C \equiv N$ (n = 4).

<u>FIGURE II-5-a</u> : Distribution d'un atome de carbone tertiaire autour de $C-C \equiv N$.

<u>FIGURE II-5-b</u> : Distribution électronique d'un atome de carbone tertiaire autour de C-C \equiv N.

Il est très important de souligner le fait suivant : lorsque le nombre de positions d'équilibre accessibles à la molécule devient grand ($n \ge 4$), les données de diffraction des rayons X, sont incapables de distinguer entre un modèle de sauts et celui d'une rotation uniaxiale libre.

En conclusion, on peut donc dire que la résolution de la structure de la phase (I) du CN-ADM suggère que :

- l'axe dipôlaire de la molécule est fortement bloqué sur les axes <001> du réseau cristallin cubique

- autour de son axe d'ordre 3, la molécule est très délocalisée et elle peut a priori occuper n'importe quelle position autour de cet axe.

Phase	Plastique (295K)	Vitreuse (110K)	
R _W (%)	7.4	9.0	
√ ^{θ2} // (°)	11.1 (0.5)	10,7 (0.4)	
√θ ² (°)	3.0 (0.6)	2.4 (0.6)	
<v2>> (Å²)</v2>	0.0684 (50)	0.0384 (25)	

<u>TABLEAU II-1</u> : Résultats des affinements sur le cyanoadamantane $C_{10}H_{15}CN$ (Phase plastique et phase vitreuse).

B) PHASE VITREUSE (I_g) |13|

La structure de la phase vitreuse (I_g) a été résolue à 110K à partir des 90 réflexions de Bragg indépendantes correspondant à $F_0 > 3\sigma$. Les procédures d'affinement employées de même que les conclusions concernant les positions d'équilibre moléculaires, sont identiques à celles de la phase plastique. En particulier, malgré le grand nombre de données expérimentales, le problème de la localisation de la molécule autour de son axe n'a pas été résolu_ccomme dans la phase plastique. Il faut souligner (Tableau. II-1) la valeur importante de $\langle U_i^2 \rangle$ non proportionnelle

ł

-23-

BU

FIGURE II-7-a : Exemple d'empilement des molécules de CN-ADM dans le plan (110). On remarque que les réorientations de l'axe $C-C \equiv N$ entrainent un chevauchement électronique entre molé cules **2° \cong ' voisines**.

FIGURE II-7-b : Empilement des molécules de CN-ADM dans le plan (001). La rotation uniaxiale n'entraine aucun empêchement stérique.

à la température (0.0684 x $\frac{110}{295}$ = 0.0255 Å²). Cette valeur importante rend certainement compte, en plus de l'agitation thermique usuelle, d'un désordre statique des centres de masse des molécules (Fig.II-6).

C) MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS LES PHASES CUBIQUES

Les structures effectuées dans les phases plastique et vitreuse permettent de conclure que dans les phases cubiques du cyanoadamantane les mouvements moléculaires sont de 2 types :

* un mouvement de basculement des dipôles entre les 6 axes <100> du réseau cristallin cubique. Sur la figure (II-7-a), nous avons représenté un exemple d'empilement des molécules dans le plan (110). On peut constater que de l'empêchement stérique entre molécule 1° et 2° voisines existe. Le basculement de l'axe dipôlaire ne peut donc intervenir que par une forte distorsion locale du réseau. Par conséquent, la fréquence de ce mouvement de basculement doit être très faible.

* une rotation uniaxiale, ne faisant intervenir aucun empêchement stérique et donc certainement très rapide, d'ordre 3n inconnu (Fig. II-7-b).

D) PHASE ORDONNEE (II) |12|

Le réseau cristallin de la phase ordonnée basse température (II) est monoclinique : $C_{2/m}$ avec Z = 4. La structure de cette phase a été résolue à 138 et 240K en utilisant les programmes SHELX (atomes indépendants) et ORION (molécules rigides). Les résultats obtenus à l'aide de ces 2 programmes sont identiques et résumés dans le tableau (II-2). Les termes d'agitation thermique sont proportionnels à la température, confirmant ainsi l'absence de désordre statique. La molécule n'occupe qu'une seule position discernable ce qui signifie que la molécule ne peut effectuer que des rotations d'ordre 3 autour de son axe dipôlaire. Les calculs d'encombrement stérique montrent que cette rotation est très empêchée et donc les sauts correspondants sont très peu fréquents.

Les noeuds de la maille monoclinique correspondent à un réseau pseudo-cubique dans lequel les dipôles forment un arrangement anti-ferro électrique approximativement suivant les axes <111>. La transition de phase I \rightarrow II correspond donc dans le réseau (pseudo) cubique, au passage des dipôles d'une direction <001> à une direction <111>. Ce passage correspond à une distorsion locale du réseau importante ce qui explique que le cristal casse.

Party of the second sec			
Т (°К)	138	240	
R _w (%)	3.3	4.3	
a(Å)	11.041 (27)	11.278 (11)	
b(Å)	6.923 (13)	6.874 (13)	
c(Å)	11.851 (24)	12.092 (24)	
β(°)	98.44 (20)	101.37 (20)	
V (Å ³)	896	919	
$\langle \theta_{\perp}^2 \rangle$ (° ²)	3.3 (3)	10.5 (3)	
$<\theta_{//}^{2}>(^{\circ^{2}})$	9.2 (7)	17.0 (8)	
$\langle U_{j}^{2} \rangle$ (Å ²)	0.0178 (12)	0.0361 (15)	
$< U_{//}^2 > (Å^2)$	0.0245 (8)	0.0490 (10)	

<u>TABLEAU II-2</u> : Résultats des affinements sur le CN-ADM (phase basse température π)

IV - ANALYSE DE L'ORDRE LOCAL DANS LES PHASES CUBIQUES DU CN-ADM

L'étude de l'ordre local dans les phases cubiques a été effectuée par l'analyse de la diffusion cohérente élastique des neutrons et des rayons X. Dans une phase à désordre orientationnel, cette diffusion résulte de l'effet combiné de l'agitation thermique, du désordre moléculaire et d'éventuelles corrélations locales entre les molécules.

A) PHASE PLASTIQUE

Dans cette phase, la diffusion élastique est essentiellement localisée le long des axes d'ordre 4 du réseau cubique avec deux maximums situés en $\vec{Q} = (4.7,00)$ et (6.2,00) (Fig. II-8). L'analyse de cette diffusion montre l'existence de corrélation d'origine stérique entre molécules premières et secondes voisines. Ces corrélations concernent principalement les orientations des axes dipôlaires |14|. Comme le suggère la valeur du facteur de KirKwood g (Fig. II-17) les dipôles ont un arrangement local trés anti-parallèle.

B) PHASE VITREUSE

La diffusion neutronique présente la même allure que celle observée en phase plastique |15| (Fig.II-8). Mais, il apparaît en plus dans cette phase vitreuse des tâches diffuses localisées autour de chaque point X de l'axe d'ordre 4 (3,0,0) ; (5,0,0) et (7,0,0) (Fig.II-8). Ces résultats sont à relier à ceux obtenus par M. DESCAMPS et al |16| en diffusion des rayons X. Ceux-ci ont observé en phase vitreuse des tâches localisées autour des réflexions interdites du réseau cubique à faces centrées : aux points X. Ceux-ci correspondent aux réflexions (h,k, ℓ) interdites du réseau C.f.C. : (h,k, ℓ) ne sont pas tous de même parité (Fig.II-9). Cette même figure montre que l'intensité et la largeur de ces tâches diffuses varient appréciablement avec le recuit subi par l'échantillon, soit pendant la trempe, soit après la trempe.

Cette même figure montre l'évolution de l'intensité et de la largeur de la tâche (1,2,1) en fonction du temps du recuit à $160 \,^{\circ}$ K (T_g-10). Cette évolution temporelle de la diffusion montre bien que la phase vitreuse est un état hors d'équilibre.

L'analyse de l'ensemble des tâches de diffusion montre que cellesci sont liées à l'existence d'un ordre local impliquant les axes dipôlaires. Ceux-ci s'ordonnent suivant un arrangement local quadratique ce qui exige l'existence de trois familles de domaines se développant selon les axes <001> du réseau cristallin |15|. Deux descriptions différentes de cet ordre local sont compatibles avec les résultats expérimentaux : - celle d'un ordre local se développant, en moyenne, de manière identique à partir de chaque molécule du réseau et est caractérisé par une fonction de corrélation du type Ornstein-Zernike :

$$\langle \mu(o), \mu(\vec{r}) \rangle = \frac{\exp(-\frac{r}{\xi})}{|\vec{r}|}$$

 $\mu(\vec{r})$ est un paramètre caractérisant l'orientation moléculaire au site \vec{r} ; ξ est la longueur de corrélation.

- celle de micro-domaines de molécules ordonnées (qui auraient nucléés) plongés dans une matrice de molécules désordonnées du point de vue de leurs orientations.

Il est à noter que cette mise en ordre observée n'annonce pas la phase monoclinique (II) stable à ces mêmes températures. En effet, dans la phase (II) les axes dipôlaires sont alignés quasiment selon les axes <111> du réseau pseudo-cubique construit sur le réseau cristallin monoclinique |10|.

V - ANALYSE DE LA DYNAMIQUE DES MOLECULES DANS CN-ADM

A) EXCITATIONS THERMIQUES DANS LE CYANOADAMANTANE

Les excitations d'origine thermique ont été analysées par diffusion cohérente des neutrons et par diffusion Raman de la lumière |14,15|.

a - Diffusion cohérente des neutrons

La diffusion cohérente des neutrons par un cristal de cyanoadamantane deutérié : $C_{10}D_{15}CN$ a été enregistrée sur deux spectromètres à 3 axes : l'un à Grenoble (pour la phase plastique) ; l'autre à Saclay (pour la phase vitreuse).

Le plan de diffusion utilisé $(0 \ 1 \ \overline{1})$ permettrait d'obtenir les courbes de dispersion de fréquences dans les directions : [1,0,0], [1,1,1] et [0,1,1] du réseau réciproque.

La figure II-10 permet la comparaison entre les courbes de dispersions expérimentales de la phase vitreuse à 107K et de la phase plastique à 295K. On constate que les modes acoustiques observés dans la phase vitreuse présentent par rapport à leurs valeurs dans la phase plastique un durcissement normal si l'on tient compte de la variation de température |17|. Le tableau suivant reporte les valeurs des constantes élastiques C_{ij} des deux phases :

C _{ij} (10 ⁹ N/m ²)	C ₁₁	с ₄₄	C ₁₂
T = 107°K	15.0	4.0	11.0
T = 295°K	11.2	2.6	7.0

Une différence beaucoup plus importante intervient pour les modes de librations.

Tout d'abord dans la phase vitreuse, on observe une bande inélastique large, non dispersive identique à celle observée dans la phase plastique. L'origine de cette bande est reliée à la distribution des fréquences de libration de l'axe moléculaire dipôlaire dans les différents environnements locaux existant dans les deux phases . En plus, de ce mode non dispersif, les mesures de diffusion neutronique ont mis en évidence dans la phase vitreuse un autre mode de libration étroit et présentant une dispersion importante (Fig.II-11). L'analyse de la polarisation de ce mode montre qu'il est également dû à la libration de l'axe moléculaire C-C \equiv N. La présence de ces deux bandes relatives au même mouvement de libration de l'axe C-C ≡ N ayant deux comportements différents paraît révélatrice d'une inhomogénéité de la phase vitreuse par rapport à la phase plastique. En effet, il paraît inconcevable que dans une phase "homogène" un même type de mouvement conduise à deux types de fonctions réponses. Il semble donc que la phase vitreuse du CN-ADM soit constituée d'une matrice gelée désordonnée du point de vue orientationnel dans laquelle des domaines ordonnés de symétrie quadratique auraient été nucléés (Fig.II-12). Dans cette hypothèse la bande large observée serait due à la distribution des fréquences de libration dans la matrice gelée et ne dépendrait donc que peu de la phase (I, I' ou ${\rm I_q}).$ Le mode étroit et bien défini serait en rapport avec la libration collective dans les domaines ordonnés quadratiques.

-31_

phase vitreuse.

FIGUREII-11 : Mode de libration "étroit" observé en phase vitreuse en $\vec{Q}(3,1,1)$.

BU

FIGURE II-12 : Représentation en deux dimensions de la matrice de la phase vitreuse avec deux types de domaines de symétrie quadratique.

FIGURE II-13 : Spectres basses fréquences Raman enregistrés "au VOL" Au cours d'une trempe les chiffres (1, 2, 3, 4 et 5) indiquent l'ordre de l'enregistrement des spectres au cours de la descente en lempérature.

b - Diffusion Raman basse fréquence |14,15|

Les mesures de diffusion Raman mettent en évidence dans tous les spectres enregistrés dans les phases (I, I' et I_g) une raie large et bien définie correspondant au mode de libration de l'axe dipôlaire observé en diffusion neutronique. cependant un changement de la forme de cette raie ainsi que de sa fréquence moyenne intervient au voisinage de la température de transition vitreuse T_g (Fig.II-13).

Ce changement est caractéristique de la transition vitreuse et il semble qu'il **Scit**lié à l'apparition de l'ordre local ; mais cela ne constitue qu'une hypothèse qui reste à vérifier [15].

B) REORIENTATIONS MOLECULAIRES DANSYCN-ADM

a - Relaxation diélectrique |18,19,21

La molécule de cyanoadamantane possède un important moment dipôlaire ($\mu v = 3.9$ Debyes)suivant son axe de symétrie d'ordre 3 . La dynamique de cet axe dipôlaire C-C \equiv N a pu être directement observée par l'analyse de la permittivité complexe $\varepsilon^*(\omega)$ en fonction de la température pour des fréquences, variant entre 30 mHz et 1 GHz.

Une première série de mesures a été d'abord effectuée à température fixe (entre 220K et 400K) et à fréquence variable (entre 10^2 et 10^9 Hz). Le coefficient de remplissage θ (Annexe I) était alors de l'ordre de 0.95.

Dans une seconde série d'expériences, la fréquence a été fixée à 30, 50 ou 83 mHz et on a fait varier la température de 77K à 300K. Le coefficient de remplissage θ était de 0.55.

Les résultats déduits de ces expériences ont montré que : * dans les phases monoclinique (II) et vitreuse (I_g), il n'existe pas de mouvements du dipôle à des fréquences supérieures à 10⁻⁵ Hz.

 * dans les phases plastiques (I et I'), le facteur de corrélation de Kirkwood g (A-I-14) est toujours inférieur à 1 (Fig.II-17). Ceci montre que dans toute la phase plastique les dipôles ont un ordre local très antiparallèle surtout lorsqu'on approche de la transition vitreuse T_{α} .

* la variation entre T et 400K de la fréquence critique f_c (correspondant au maximum de ε "(ω)) est décrite par une loi phénoménologique classique du type Vogel-Fulcher-Tamman (V.T.F.) |1| (Fig.II-14):

$$f_c = 6.02 \times 10^{10} \exp(-2176(T-107))$$
(Hz)

* Entre 220°K et 400°K, f, suit une loi d'Arrhénius simple :

 $f_c = 2.03 \times 10^{14} \exp(\frac{-5940}{T})$ (Hz)

L'énergie d'activation très importante de f_c (5940°K) correspond sûrement à l'empêchement stérique des groupements -C-C \equiv N entre molécules premières et secondes voisines.

Le diagramme de cole-cole ($\varepsilon^{"} = f(\varepsilon')$) est très proche d'un demicerche excentré (Fig.II-16). Il est bien représenté par une distribution de cole-cole (A-I-19). La largeur de cette distribution W(χ) (A-I-20) est très faible à 300°K, mais elle croît lorsque la température diminue (Tableau II-3).

* Le temps de corrélation microscopique relatif aux mouvements des dipôles non corrélés a été déterminé en supposant que le basculement du dipôle est limité uniquement à des sauts entre les positions d'équilibre <100> proches voisines. La fonction d'autocorrélation C(t) calculée à l'aide de la théorie des groupes s'écrit : |20|

$$C(t) = \exp(-\frac{t}{\tau_{c3}})$$
 (II-2)

 τ_{c3} est le temps de résidence du dipôle dans une orientation d'équilibre donnée avant de sauter vers une autre position proche voisine. Ainsi au-dessus de 220K, suivant la façon dont on tient compte du champ interne (voir Annexe I) l'équation (A-I-13) permet d'obtenir à partir de (II-2) les valeurs de τ_{c3} suivantes : (FIG.II-15, Page)

* selon FATUZZO et MASON (F. M.)

 $\tau_{c3} = 5.06 \times 10^{-16} \exp(6267/T)$ (S)


-36-



FIGURE II-17 : Variation du facteur de Kirkwood g et de La Susceptibilité Statique Es en fonction de La Température.

* selon COLE et GLARUM (C.G) $\tau_{c3} = 6.69 \times 10^{-16} \exp(6267/T)(s)$

1.1

T(K)	222	236.1	274.4	269.8	298.1	323.1	348.1	373.1	396.0
1-8	0.154	0.098	0.079	0.077	0.070	0.060	0.054	0.053	0.050
W(X)(%)	58.8	34.3	27.1	26.4	23.8	20.1	18.0	17.6	16.6

<u>TABLEAU II-3</u> : Variation de la largeur de distribution du temps de résidence τ_{c3} en fonction de la température.

Par son grand nombre d'atomes d'hydrogène, le CN-ADM se prête particulièrement bien à l'étude du mouvement de ses molécules au moyen de la diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons. Les mesures de diffusion neutronique ont été effectuées sur le spectromètre à temps de vol IN5 du réacteur à haut flux de l'Institut Laüe Langevin (I.L.L.) de Grenoble.

Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Longueur d'onde (λ_{0}) d u faisceau incident (Å)	8
Résolution de l'appareil (F.H.H.M.)(µ _{ev})	37
Plus grande valeur de \vec{Q} atteinte (\hat{A}^{-1})	1.41
Gamme de Température étudiée (°K)	280 423

Afin de minimiser au maximum la diffusion multiple |21| un échantillon plan de poudre d'épaisseur faible ≅ 0.3 mm a été utilisé.

b - Diffusion incohérente des neutrons (Annexe II) 7: I. Q. N. S

Les conclusions tirées de l'exploitation des résultats obtenus sont :

* Dans toute la gamme de température : (280 + 423K), le facteur de structure élastique expérimental ($A_0(\vec{Q}) \equiv EISF$) correspond à un mouvement de rotation uniaxiale pure. Il résulte de ceci que le désordre orientationnel des dipôles est invisible en diffusion neutronique, car il est beaucoup trop lent pour la **résolution** du spectromètre utilisé (Fig. II-18).

* Le minimum de l'EISF expérimental est trop faible pour qu'il corresponde à une rotation uniaxiale d'ordre 3 (plus il y a de positions d'équilibre accessibles à la molécule, plus le minimum de l'ESF est proche de zéro). Ainsi des modèles de rotations d'ordre supérieur à 3 ont été utilisés.

Il résulte des différents affinements effectués que l'EISF expérimental convient aussi bien à un modèle de rotation diffusionnelle qu'à un modèle de Frenkel d'ordre 6 ou 12, un casada tous les deux.

Ces 3 types de rotations uniaxiales sont donc indiscernables et il a été choisi d'effectuer les affinements avec le modèle de rotation d'ordre 12 |21|. En supposant une loi d'Arrhénius pour l'évolution avec la température, on obtient un temps de résidence (τ_{m12}) relatif aux rotations de 30° :

 $\tau_{m12} = 5.6$ (2) x $10^{-14} \exp(1000/T)(s)$

Ce résultat est représenté sur la figure (II-19) (Page)

c - Résonnance magnétique nucléaire du proton | S

L'étude en fonction de la température du second M₂ de la raie d'absorption du proton dans le CN-ADM révèle l'existence de 2 types de mouvements de vitesses très différentes (Fig.II-20). Une rotation uniaxiale (plateau I) et une réorientation endosphérique (plateau II). L'existence de ces deux types de mouvements a été ensuite confirmée par les 2 minima observés sur la courbe du temps de relaxation T_{1z} proton mesuré à $\omega_0 = 60$ MHz (Fig. II-21).

Le premier minimum à T = 415° K correspond au mouvement de basculement du dipôle C-C \equiv N et le second à T = 150° K à la rotation de la molécule autour de cet axe.





BU

-40-





FIGURE II-20 : EVolution du second moment M2 du CN-ADM en fonction de La temperature.

-41-

L'interprétation quantitative de ces résultats a été effectuée à l'aide d'un modèle de diffusion rotationnelle (BPP) à deux temps de résidence : uniaxial τ_{i} et isotrope τ_{i} .

En utilisant L'expression. (IV-8), on a:

$$\frac{1}{T_{1Z}} = \frac{2}{3} \sum_{p}^{u,i} \Delta M_2^p(intra) \left[L(\omega_0, \tau_p) + 4L(2\omega_0, \tau_p) \right]$$
(II-3)

 $\Delta M_2^p(intra)$ représente la diminution du second moment

consécutive à l'activation du mouvement P (Fig.II-20). Il a été supposé que les 2 temps de résidence suivent des lois d'Arrhénius : $\tau_p = \tau_p^\circ \exp(\Delta HP/T)$. Si de plus on prend pour $\Delta M_2^P(\text{intra})$ les valeurs expérimentales, le meilleur affinement de l'équation (II-3) sur les points expérimentaux reproduits sur la figure II-21, correspond aux valeurs des quatre paramètres ci-dessous :

τ°(10 ⁻¹⁶ s)	τ _i (10 ⁻¹⁶ s)	∆H _u (°K)	∆H _i (°K)
420(100)	2.3(1.7)	1560(100)	5300(500)

Signalons que la rotation uniaxiale observée en basse température peut, a priori, correspondre à celle de la phase vitreuse (I_g) ou à celle de la phase ordonnée (II). Cependant la continuité en température des valeurs expérimentales de T_{1z} (Fig.II-21) permet a priori d'écarter la seconde hypothèse. En effet, les 2 spectres de diffusion incohérente neutronique enregistrés à 275 K dans les phases plastique et monoclinique (Fig.II-22) montrent que l'élargissement de la composante quasi-élastique subit un changement très important à la transition de phase : II \rightarrow I. Ce résultat signifie qu'on a un rapport d'au moins 50 entre les temps de résidence de la rotation uniaxiale lorsqu'on passe de la phase I \rightarrow II.

Ce changement brutal est invisible sur la courbe de T_{1z} (Fig.II-21) ce qui signifie que les valeurs expérimentales de T_{1z} correspondent toutes aux phases cubiques (I, I' et I_g) et que la rotation uniaxiale de la phase II n'a pas été observée.



<u>TABLEAU II-22</u>: Spectre de diffusion incohérente neutronique enregistré dans les phases monoclinique et plastique du CN-ADM. Le spectre enregistré dans la phase II Correspond Aussi à La resolution instrumentale.

VI - COMPARAISON DES DIFFERENTS RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats dynamiques obtenus à l'aide des trois techniques précédentes sont tous cohérents avec les conclusions déduites de la structure. En effet, dans les phases cubiques du CN-ADM, il existe bien deux types de mouvements moléculaires de vitesse relativement très différentes. Une rotation uniaxiale très rapide autour de l'axe dipolaire et une réorientation de cet axe,très lente.

Cependant les temps de résidence obtenus en RMN, IQNS et en relaxation diélectrique sont différents (Fig.II-15, II-19) mais celà est probablement lié au fait que les modèles mathématiques utilisés dans l'interprétation des résultats sont eux aussi différents. Les valeurs obtenues par la relaxation diélectrique et la diffusion neutronique semblent être les plus crédibles, car elles ont été obtenues à l'aide d'un modèle de sauts de Frenkel plus réaliste. A l'opposé les modèles de diffusion rotationnelle utilisés en RMN semblent très approximatifs, surtout si l'on se rappelle la forte localisation des dipôles suivant les axes <001> du rése**àu**cubique, telle que les résultats de la structure l'ont montré. Afin de pouvoir comparer valablement les temps de résidence obtenus par les trois techniques, il est donc nécessaire d'affiner les résultats de RMN à l'aide d'un modèle prenant en compte les positions d'équilibres moléculaires, c'est-à-dire un modèle de Frenkel.

En fait, les valeurs de T_{1z} représentées sur la figure II-21 sont très imprécises :

* Ces valeurs ont été mesurées par B. ARNAUD et M.L.S. SHOUTEETEN $|\mathbf{S}|$ avec la séquence d'impulsion $(\pi - \Delta t - \frac{\pi}{2})$ en utilisant la méthode dite de "passage par zéro". Dans ce cas, le temps de relaxation T_{1z} est donné par : $T_{1z} = \Delta t_0 / \ln(2) \cdot \Delta t_0$ est le temps correspondant à l'annulation de l'aimantation suivant oz.

Cependant, cette relation suppose qu'à l'instant initial l'aimantation est bien opposée à sa valeur d'équilibre. Ceci est rarement le cas en pratique, d'où l'imprécision de la méthode de "passage à zéro". * Ces expériences de RMN ont été effectuées à une époque où la plupart des propriétés thermodynamiques du CN-ADM étaient inconnues, notamment l'existence de la transition vitreuse. De ce fait, aucune attention particulière n'a été prêtée aux cycles thermiques lors de ces expériences. La grande dispersion des points expérimentaux et en particulier l'allure "anormale" observée en basse température (Fig.II-20) peut être par exemple liée à une recristallisation vers la phase monoclinique qui serait intervenue lors des expériences.

Compte tenu de ce qui vient d'être dit, il nous a semblé nécessaire de reprendre systématiquement les mesures de la relaxation RMN sur le cyanoadamantane à différentes fréquences de Larmor . Ceci nous permettra d'être assuré de la validité et de la cohérence de nos mesures expérimentales. D'autre part, connaissant le diagramme de phase du CN-ADM, nous pouvons étudier plus finement le comportement du T_{1z} du CN-ADM dans la phase vitreuse et analyser la dynamique réorientationnelle de la phase II qui est pour l'instant complètement inconnue.

Concernant la phase vitreuse, nous nous intéresserons en particulier à mettre en évidence l'influence de l'ordre local sur le comportement de la relaxation T_{17} .

Il est bien connu dans le cas des cristaux plastiques où l'on observe un palier de second moment (plateau II, Fig.II-24) dû à une réorientation isotrope, une décroissance supplémentaire du second moment intervient à une température élevée (proche de la fusion). Cette diminution extrême de M_2 est attribuée à un mouvement translationnel appelé : auto-diffusion. Ce mouvement est aussi générateur de relaxation, mais étant donné qu'il s'agit d'un mouvement relativement lent, son effet peut être mieux observé sur le $T_{1\rho}$ quelle T_{1z} . Nous espérons donc, que la mesure de $T_{1\rho}$ dans la phase plastique haute température nous permettra d'observer l'auto-diffusion.



<u>FIGUREII-15</u> : Temps de résidence correspondant aux réorientations de l'axe C-C \equiv N.

2





-49-

BIBLIOGRAPHIE

- |1| FUCHS A. Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Paris-Sud (1983).
- |2| TAMANN G. et HESSE
 Z. Anorg. Allg. Chem. (1926), 156, 245.
- CALEMCZUK Roberto
 Thèse ès Sciences Physiques, Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1983).
- SUGA H. et SEKI S.J. Non. Cryst. Solids. (1974), 16, 171.
- ADACHI K., SUGA H. et SEKI S.
 Bull. Chem. Soc. Japan (1968), 41, 1073.
- (1985) Communication Privee.
- 17 M. Bee Thèse és sciences physiques Université de Lille I (1930)
- 18 J.P. Amoureux Thèse es Sciences physiques Université de Lille I (1980).
- AMOUREUX J.P., CASTELAIN M., BENNADA D., BEE M. et SAUVAJOL J.L.J. Physique (1983), 44, 513-520.
- |10| Rapport de D.R.E.T. en exécution du contrat n°83/1320. (1335).
- [11] AMOUREUX J.P., SAUVAJOL J.L. et BEE M. Acta Cryst. (1981), A37, 97-104.

- 12 M. FOULON, J.P. AMOUREUX, J.L SAUVAJOL, J.P. (AVrot and M. Muller J. phys. (1984) - 17 4213-4229.
- 13 M. FOULON, LEFEBVRE, AMOUREUX, MAGNIER J. phys (1985) - 46 - 919-926.
- |14| J.L. SAUVAJOL
 Thèse ès Sciences Physiques
 Université Lille I (1983)
- |15| J.P. ROLLAND Thèse Docteur Ingénieur Université Lille I (1985)
- |16| DESCAMPS, ODOU, CAUCHETEUX
 J.Phys.Lett. (1985) 46, L216, 65.
- |17| J.C. DAMIEN
 Thèse ès Sciences
 Université Lille I (1978)
- [18] J.P. AMOUREUX, M. CASTELAIN, B. BENNADA, M. BEE et J.L. SAUVAJOL J.Phys. (1983) 44, 513-520.
- [19] J.P. AMOUREUX, G. NOYEL, M. FOULON, M. BEE and L. JORAT Molecular Physics (1984) Vol.52, n°1, 161-171.
- |20| WILLIAMS G. and COOK M. Trans.Faraday (1971) 67, 990-998.
- [21] K. Pathmanathan and P. Juhari J. Phys. C. Solid State Phys, 18, 1985, 6535-6545

· . · .

<u>CHAPITRE III</u>

INTRODUCTION A LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

4



- I COMPORTEMENT DES NOYAUX ATOMIQUES DE SPIN NON NUL, EN PRESENCE D'UN CHAMP STATIQUE H
 - A) Traitement classique
 - a Noyau isolé
 - b Assemblée de noyaux identiques
 - B) TRAITEMENT QUANTIQUE
 - a Susceptibilité statique
 - b Détection du magnétisme nucléaire
 - c Mouvement de l'aimantation dans un champ statique \vec{H}_0 et un champ tournant \vec{H}_1 , référentiel tournant
- II PHENOMENE DE RELAXATION EN RMN
 - A) Relaxation transversale spin-spin
 - B) Relaxation longitudinale spin-réseau
- III EQUATIONS DE BLOCH
 - A) Hypothèses de Bloch
 - B) Intensité et forme du signal d'absorption
 - a Absorption maximum
 - b Forme de la raie
 - c Validité des équations de Bloch
- IV MOMENTS D'UNE COURBE DE RESONANCE
 - A) Définition des moments
 - B) Système de noyaux identiques couplés par interaction dipolaire
 - a Absence de mouvement
 - b Présence de mouvement
 - C) Système contenant 2 types de noyaux I et S couplés par interaction dipolaire
 - D) M₂ dans les adamantanes substitués
 - E) Un exemple : le Bromoadamantane : $C_{10}H_{15}Br$
- V TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'OBSERVATION D'UN SIGNAL EN RMN
 - A) Balayage continu
 - a Passage lent
 - b Passage rapide

- B) Irradiation en impulsion
 - a Principe
 - b Signal de précession libre (F.I.D.)
- VI MESURE DES TEMPS DE RELAXATION LONGITUDINAUX : T_{1z} et T₁₀
 - A) Temps de relaxation Zeeman T_{1z}
 - B) Temps de relaxation dans le référentiel tournant : T₁₀

VII - MECANISMES DE RELAXATION EN RMN

- A) Origine de la relaxation
- B) Interaction scalaire
- C) Interaction quadripolaire électrique
- D) Anisotropie de déplacement chimique
- E) Couplage spin-rotation
- F) Interaction dipôlaire magnétique

I - COMPORTEMENT DES NOYAUX ATOMIQUES DE SPIN NON NUL, EN PRESENCE D'UN

CHAMP STATIQUE HO

A) TRAITEMENT CLASSIQUE

a - <u>Noyau isolé</u> : considérons un noyau atomique de spin non nul. Il possède un moment cinétique \vec{J} et un moment magnétique $\vec{\mu}$ reliés par la relation :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$$
(III-1)

 γ est le rapport gyromagnétique du noyau considéré. Ce moment magnétique $\vec{\mu}$, placé dans un champ magnétique statique \vec{H}_0 , subit un couple égal à la dérivée par rapport au temps de son moment cinétique :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma(\vec{\mu} \wedge \vec{H}_{0})$$
(III-2)

On définit un trièdre Oxyz orthonormé, de vecteurs unitaires \vec{i} , \vec{j} , \vec{k} lié au laboratoire et dont Oz est aligné avec \vec{H}_0 . Dans ce système, (III-2) conduit à une précession de $\vec{\mu}$ autour de \vec{H}_0 à la vitesse angulaire $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ appelée pulsation de Larmor :

$$\vec{\omega}_{0} = -\gamma \quad \vec{H}_{0} \tag{III-3}$$

En présence de \vec{H}_{0} , $\vec{\mu}$ est donc caractérisé par une composante statique suivant \vec{H}_{0} et une composante transversale tournant à ω_{0} autour de \vec{H}_{0} .

b - Assemblée de noyaux identiques

D'après (III-2) chacun de ces noyaux précesse autour de \vec{H}_0 à la vitesse angulaire $\vec{\omega}_0$. En réalité, ces noyaux ne sont pas isolés et ils interagissent entre eux en créant des champs magnétiques locaux qui s'ajoutent à \vec{H}_0 . Le système n'a donc pas une seule pulsation de Larmor, mais une suite distribuée autour de ω_0 . Du point de vue dynamique cela signifie qu'aucune concordance de phase n'existe entre les précessions des différents noyaux autour de \vec{H}_0 . Les composantes transversales des moments magnétiques $\vec{\mu}$ sont

aléatoirement distribuées dans le plan xoy et leur résultante est nulle. Par contre une aimantation macroscopique parallèle à \vec{H}_0 existe. Elle résulte de toutes les composantes statiques des moments $\vec{\mu}$:

$$\vec{M}_{o} = \left(\sum_{i} \mu_{z}^{i}\right)\vec{k}$$
(III-4)

B) TRAITEMENT QUANTIQUE

a - Susceptibilité statique

D'après la mécanique quantique, un noyau de spin I, placé dans un champ \vec{H}_{o} possède (2I+1) niveaux d'énergie également espacés de :

$$\Delta E = \gamma \hbar H_{o} = h v_{o} \qquad (III-5)$$

Ces niveaux d'énergie correspondent aux (2I+1) projection de $\vec{\mu}$ suivant \vec{H}_{0} (m varie de -I à +I) :

$$\mu_{z} = \gamma \hbar m \qquad (III-6)$$

La quantification de $\vec{\mu}$ impose à celui-ci de n'être jamais complètement aligné avec \vec{H}_0 . En effet, son module $|\vec{\mu}| = \gamma \hbar \sqrt{I(I+1)}$ est toujours supérieur à μ_7 .

Considérons maintenant un ensemble de N noyaux identiques. Chacun des noyaux a pour niveau d'énergie l'un de ceux permis au noyau isolé. Lorsque ces noyaux sont en équilibre thermique avec le réseau*, nous pouvons calculer la distribution de ces noyaux sur les différents niveaux d'énergie. D'après la statistique de Boltzman le nombre de spins N(m) sur le niveau mot:

$$N(m) = \frac{N}{(2I+1)} \exp(-E_m/k\theta) ;$$

$$E_m = -\gamma \quad h H_o m$$

N = nombre total de noyaux.

Ceci montre qu'il y a donc un excès de noyaux dans les états de plus basse énergie, ce qui correspond à une aimantation macroscopique \vec{M}_0 suivant \vec{H}_0 . Dans l'approximation des hautes températures : $E_m << k\theta$, vérifiée pour $\theta > 1^{\circ}K$, on obtient :

* par réseau, on entend tous les degrés de liberté du solide mis à part ceux des spins nucléaires.

$$\vec{M}_{0} = \chi_{0} \vec{H}_{0} = \frac{N \hat{n}^{2} \gamma^{2}}{3 k \theta} I(I+1) \vec{H}_{0}$$
 (III-7)

 χ_{0} est la susceptibilité paramagnétique statique nucléaire . A température ordinaire, χ_{0} est très faible (\cong 10⁻¹⁰ C.G.S.) et donc masqué par le diamagnétisme électronique qui est environ 10⁷ fois supérieur.

b - Détection du magnétisme nucléaire

En RMN, la détection du magnétisme nucléaire est basée sur le principe du passage par la résonance (Chapitre VI). Ce passage est visualisé par le signal S induit dans une bobine réceptrice placée dans le plan xoy et accordée sur la fréquence de résonance v_0 . L'aimantation hors d'équilibre précessant autour de \vec{H}_0 à ω_0 , on a donc à la température θ :

$$S \propto M_0 \omega_0 \propto N \gamma^3 I(I+1) H_0^2/\theta$$
 (III-8)

L'équation (III-8) explique l'importance accordée en RMN aux noyaux tels que ¹H et ¹⁹F possèdant une grande abondance naturelle (N) et un rapport gyromagnétique γ important. Le bruit électronique B à la détection est proportionnel à $\sqrt{\omega_0}$ et on a donc :

$$\frac{S}{B} \propto H_0^{3/2}$$
(III-9)

On voit que l'on a intérêt à utiliser des champs statiques élevés. Actuellement, on peut obtenir des champs H_0 pouvant aller jusqu'à 14 Teslas (600 MHz pour le proton). Le gain appréciable en sensibilité, apporté par l'emploi de tels aimants, a rendu possible la détection de noyaux plus rares tels que : ¹³C, ²⁹Si ...

c - Mouvement de l'aimantation dans un champ statique \vec{H}_0 et un champ tournant \vec{H}_1 , référentiel tournant

Dans ce cas, il est très commode d'étudier un tel mouvement en utilisant l'artifice du référentiel tournant. On définit un système de coordonnées 0x'y'z de vecteurs de base $\vec{i}', \vec{j}', \vec{k}$, tournant autour de 0z (\vec{H}_0) à la vitesse angulaire ω . Dans ce référentiel tournant, si en plus de \vec{H}_0 on applique un champ \vec{H}_1 aligné suivant 0x' tournant à la pulsation ω , l'équation de \vec{M} s'écrit :

Noyaux	I	C(%)	Sr	∨ _o (MHz)	
1 _H	1/2	100	1000	100	
19 _F	1/2	100	833	94	
13 _C	1/2	1	16	25	
14 _N	1	100	1	7	
23 _{Na}	3/2	100	92	26	
27 _{A1}	5/2	100	206	26	
²⁹ Si	1/2	5	8	20	
63 _{Cu}	3/2	69	93	27	
31 _p	1/2	100	66	40	

 $\begin{array}{l} \underline{TABLEAU \ III-1}: \ v_{o} \ pour \ H_{o} = 2.348 \ Teslas \\ C: abondance \ naturelle \\ Sr: sensibilité \ relative \ pour \ un \ atome, \ normée \\ a \ 1000 \ pour \ le \ proton, \ ne \ tenant \ pas \ compte \ de \\ l'abondance \ naturelle. \end{array}$

$$(\frac{d\vec{M}}{dt})_{\text{Rot}} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{H}_{\text{eff}}$$
(III-10)
avec $\vec{H}_{\text{eff}} = (H_0 - \frac{\omega}{\gamma})\vec{k} + H_1\vec{i}' = \frac{1}{\gamma} \left[(\omega_0 - \omega)\vec{k} + \omega_1\vec{i}' \right]$

Le champ effectif \vec{H}_{eff} est la somme de 2 champs extérieurs $(\vec{H}_{0} \text{ et } \vec{H}_{1})$ et d'un champ fictif : $(-\frac{\vec{\omega}}{\gamma})$ provenant de la rotation du système 0x'y'z autour de \vec{H}_{0} (Fig.III-1). L'équation (III-10) est analogue à (III-2), de sorte que le mouvement de \vec{M} est, dans le référentiel tournant, une precession autour de \vec{H}_{eff} à la vitesse angulaire :

$$\vec{\Omega} = -\gamma \left[(\omega_0 - \omega) \vec{k} + \omega_1 \vec{1}' \right]$$
(III-11)

Le mouvement dans le référentiel du laboratoire (Oxyz) s'obtient en composant ce mouvement de précession avec la rotation $\vec{\omega}$ autour de Oz (Fig. III-1).

En RMN, $H_1 \leq 50G$ est beaucoup plus petit que $H_0 \geq 20$ kG, et dans ce cas \vec{H}_{eff} reste pratiquement aligné avec \vec{H}_0 à moins que $(\omega - \omega_0)$ ne soit comparable à $\omega_1 = \gamma H_1$. Ainsi, le champ tournant \vec{H}_1 ne produit aucun effet appréciable sur \vec{M}_0 à moins que sa fréquence ω soit très proche de celle ω_0 de Larmor du noyau étudié.



<u>FIGURE III-1</u> : Référentiel tournant Ox'y'z par rapport au repère fixe du laboratoire Oxyz.

Lorsque ω tend vers ω_0 , \hat{H}_{eff} s'écarte de \hat{H}_0 , tourne dans le plan x'oz, pour finalement être égal à \hat{H}_1 lorsque $\omega = \omega_0$. En pratique le champ RF tournant est créé à l'aide d'un champ oscillant. En effet, un champ polarisé linéairement $2H_1 \cos \omega t$ peut être considéré comme la somme de 2 champs tournant à $\pm \omega$, d'amplitude H_1 . On montre que seule la composante tournant à $\pm \omega$ peut avoir un effet appréciable sur le comportement de \vec{M} |1|.

II - PHENOMENE DE RELAXATION EN RMN

Nous avons vu'l'état d'équilibre d'un système de noyaux placés dans le champ \vec{H}_0 est caractérisé par 2 propriétés essentielles :

 * la distribution des noyaux entre les différents niveaux énergétiques obéit à la statistique de Boltzman.

* les mouvements de précession des divers moments magnétiques autour de \vec{H}_0 n'ont aucune concordance de phase entre eux : pas d'aimantation transversale.

Lorsque le système est mis hors d'équilibre par une perturbation extérieure l'une au moins de ces 2 propriétés disparaît. Il tend à y revenir lorsque la perturbation est arrêtée : le système relaxe.

A) RELAXATION TRANSVERSALE SPIN-SPIN

Lorsqu'une aimantation transversale à \vec{H}_{0} est créée, ceci est dû à la création d'une cohérence de phase entre les mouvements de précession des moments nucléaires. Sous l'effet des champs magnétiques locaux aléatoirement distribués dans le système, cette concordance de phase tend à disparaître, entraînant l'annulation de l'aimantation transversale : c'est la relaxation spin-spin transversale caractérisée par le temps T₂. Ce processus de relaxation entropique est intrinsèque au système de noyaux : aucun échange d'énergie ne s'établit entre les noyaux et le milieu extérieur. Dans les systèmes de noyaux où les mouvements moléculaires sont localisés dans l'espace, il subsiste des interactions nucléaires très fortes (principalement dipôlaires) surtout dans les composés contenant beaucoup de noyaux ayant un γ important tels que ¹H, ¹⁹F. Dans les solides, l'interaction dipolaire est prédominante et est caractérisée par un champ local qui varie dans l'espace d'un noyau à un autre. ceci se traduit par une très grande dispersion des fréquences de LARMOR. En relation avec ce qui a été dit avant, la cohérence de phase induite par la perturbation, entre les precessions des moments nucléaires, disparaît très rapidement : l'aimantation transversale s'annule en un temps T_2 de l'ordre de quelques microsecondes.

Par contre dans les liquides, où les mouvements moléculaires de translation et de rotation sont très rapides, les interactions dipolaires sont complètement éliminées. Seules subsistent les interactions de faible intensité telles que l'interaction de déplacement chimique et l'interaction de couplage indirect.

La distribution des fréquences de LARMOR dans les systèmes liquides devient très étroite et le temps de relaxation T_2 prend des valeurs relativement importantes presque égales à celles de T_{17} (\cong seconde).

B) RELAXATION LONGITUDINALE SPIN-RESEAU

A la résonance, le champ radiofréquence \vec{H}_1 induit des transitions entre les différents états énergétiques des noyaux : la distribution des populations des noyaux n'est plus celle de Boltzmann.

La relaxation spin-réseau est l'ensemble des mécanismes qui tendent à redonner aux populations leur valeur d'équilibre. Ce processus de relaxation longitudinale, caractérisé par la constante de temps T₁, fait intervenir un échange d'énergie entre le système de noyaux et le réseau.

On distingue 3 types de temps de relaxation spin-réseau, suivant le type d'énergie considérée :

* T_{1z} correspond à la relaxation de l'énergie Zeeman dans le référentiel du laboratoire

* ${\rm T}_{1\rho}$ caractérise la relaxation de l'énergie Zeeman dans le référentiel tournant

* T_{1D} est lié à la relaxation de l'énergie dipolaire.

- 61-

III - EQUATIONS DE BLOCH

A) HYPOTHESES DE BLOCH

La première description quantitative des propriétés magnétiques d'un ensemble de spins plongés dans un champ magnétique extérieur a été donnée par Bloch en 1946. Les équations de Bloch sont déduites d'une description classique du mouvement de l'aimantation macroscopique \vec{M} d'une assemblée de noyaux liés, en présence d'un champ statique \vec{H}_0 et d'un champ RF \vec{H}_1 .

Les hypothèses de Bloch sont les suivantes :

* du fait que les noyaux ne sont pas libres, mais interagissent entre eux et avec le réseau, le couple exercé sur M (III-2) n'est pas seulement lié à \vec{H}_0 . Il résulte aussi de 2 phénomènes jouant en sens inverse : le champ RF \vec{H}_1 qui tend à éloigner \vec{M} de sa position d'équilibre \vec{M}_0 suivant \vec{H}_0 et les processus de relaxation qui tendent à l'y ramener.

 \ast ces processus de relaxation évoluent d'une manière mono-exponentielle : $\rm T_1$ et $\rm T_2$

 \dot{s} i H₁ << H₀, l'action de la relaxation s'ajoute à celle de H₀ et H₁ sans la modifier.

Avec ces hypothèses, dans le repère tournant,(ÎII-10) se réécrit :

$$\left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial t}\right)_{\text{Rot}} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{H}_{\text{eff}} - \frac{M_x i' + M_y j'}{T_2} - \frac{M_z - M_o}{T_1} \vec{k} \qquad (\text{III-12})$$

La solution générale de (III-12) est très compliquée et l'on ne présentera que la solution relative au cas le plus important du point de vue pratique ; celui du passage lent : on s'approche de la condition de résonance très lentement, si bien qu'à tout moment on peut considérer que l'on a $\left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial t}\right)_{Rot} = 0$

La solution de régime permanent s'écrit alors :

$$Mx' = M_0 \cdot \Delta \omega \cdot \gamma H_1 T_2^2 / A$$

$$My' = M_0 \cdot \gamma H_1 T_2 / A$$

$$Mz = M_0 \left[1 + (\Delta \omega \cdot T_2)^2 \right] / A$$
(III-13)

Avec A = 1 +
$$(\Delta \omega . T_2)^2$$
 + $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ et $\Delta \omega = \omega - \omega_0$

Les composantes de M dans le référentiel du laboratoire sont données par :

$$Mx = Mx' \cos \omega t - My' \sin \omega t$$

$$My = Mx' \sin \omega t + My' \cos \omega t$$
(III-14)

Dans une bobine réceptrice placée dans le plan xoy, M_{χ} et M_{y} induisent une tension sinusoïdale à la pulsation ω . Ce signal peut être décomposé en une composante en phase avec le champ \vec{H}_{1} proportionnelle à Mx' : c'est la dispersion $U(\omega)$ et une composante en quadrature de phase avec \vec{H}_{1} proportionnelle à $M_{v'}$; c'est l'absorption $V(\omega)$ (§ Chap.VI).

Les signaux d'absorption et de dispersion sont équivalents, car les relations de Kramer-Krönig permettent le passage de l'un vers l'autre. Cependant les résultats expérimentaux sont souvent représentés par le signal d'absorption $V(\omega)$.

B) INTENSITE ET FORME DU SIGNAL D'ABSORPTION

L'absorption V(ω) dépend de T₁, T₂, H₁ et ω : V(ω) α My'.En pratique seuls H₁ et ω sont expérimentalement variables, car T₁ et T₂ sont des grandeurs inhérentes au système de noyaux considéré.

a - Absorption maximum

A la résonnance, lorsque $\omega = \omega_0$ l'absorption V(ω_0) est maximum et est proportionnelle à :

$$V(\omega_0) \propto \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0$$

Pour des petites valeurs de $\rm H_{1},~V(\omega_{0})$ est proportionnel à $\rm H_{1},~puis$ lorsque

$$H_1 = H^{opt} = (\gamma \sqrt{T_1 T_2})^{-1}$$
 (III-15)

elle atteint son maximum (voir Fig.III-2).

Lorsque $H_1 >> H_1^{opt}$, $V(\omega_o)$ tend vers zéro : c'est la saturation. Celle-ci correspond au fait que tous les niveaux d'énergie du système de noyaux (de basse et haute énergie) deviennent également peuplés. Ce phénomène de saturation présente une application très importante en RMN haute résolution. Lorsqu'on veut étudier la relaxation d'un noyau peu abondant ou à faible γ (EX¹³C) sur un échantillon contenant un autre type de noyau tels que ¹H, ¹⁹F, on est obligé de saturer ces noyaux abondants. Cette opération appelée découplage hétéronucléaire diminue appréciablement la largeur de raie de résonnance du noyau peu abondant et augmente fortement son signal de résonnance.



b - Forme de la raie :

L'absorption a une forme Lorentzienne :

$$V(\omega) \propto My' = \frac{\gamma H_1 M_0}{\sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}} L(\Delta \omega, T_2')$$
(III-16)

avec
$$L(\Delta \omega, T_2') = \frac{T_2'}{1 + (\Delta \omega T_2')^2}$$
 (III-17)

comme on peut le constater, même en présence de saturation la courbe $V(\omega)$ a encore la forme de Lorentz mais s'élargit dans le rapport :

$$\frac{T_2}{T_2'} = (1 + \frac{2}{3}H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}$$
(III-18)

La saturation n'influe donc pas seulement sur l'intensité de la raie d'absorption, mais également sur sa largeur. Pour $H_1 = H_1^{opt}$, l'intensité $V(\omega_0)$ est maximale, mais la raie $V(\omega)$ est déjà



<u>FIGURE III-3</u> : Variation de la largeur du spectre d'absorption $V(\omega)$ en fonction de l'intensité de H₁.

c - Validité des équations de Bloch

Pour une très vaste catégorie d'échantillons de matière condensée (principalement liquide) les équations de Bloch se sont révélées extrêmement fécondes et ont permis de donner une description correcte des propriétés magnétiques de ces composés. Cependant, il arrive dans les solides que la relaxation transversale ne soit pas toujours exponentielle et que la courbe d'absorption présente un ou plusieurs maxima non Lorentziens contrairement aux prédictions de la théorie de Bloch.

Dans ce cas une autre méthode dite des moments de la raie d'absorption a été introduite afin de caractériser ces courbes de résonnance non Lorentziennes.

IV - MOMENTS D'UNE COURBE DE RESONANCE

A) DEFINITION DES MOMENTS

On definit les moments d'ordre n (M_n) d'une courbe d'absorption $V(v-v_0)$ ($v_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$) maximum à v_0 , par :

$$M_{n} = \frac{\int (v - v_{o})^{n} V(v - v_{o}) dv}{\int V(v - v_{o}) dv}$$
(III-19)

Si $V(v-v_0)$ est pair, $M_{2n+1}=0$. On étudie généralement M_2 et très rarement M_4 très difficile à mesurer avec précision, car une contribution importante à sa valeur provient des ailes de la courbe où le rapport signal/bruit est très faible. M_2 représente l'amplitude quadratique moyenne de la distribution des fréquences de Larmor.

Exemple : Gaussienne :

$$V(\upsilon) = \frac{1}{\alpha\sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{-(\upsilon - \upsilon_0)^2}{2\alpha^2}\right] \rightarrow M_{2n} = 1.3.5. (2n-1)\alpha^{2n}$$

B) SYSTEME DE NOYAUX IDENTIQUES COUPLES PAR INTERACTION DIPOLAIRE

a - Absence de mouvement

Lorsque des noyaux possèdent des moments nucléaires proches dans l'espace, il existe entre eux une interaction dipolaire, donc des champs locaux, ce qui conduit à un élargissement de la raie de résonance.

Dans un échantillon monocristallin dans lequel les atomes identiques sont fixes, le second moment provoqué par cette interaction dipolaire est :

$$M_{2}^{F} = \frac{3}{4} \gamma^{4} \pi^{2} I(I+1) \Sigma \qquad \frac{(1-3 \cos^{2} \theta_{pq})^{2}}{r_{pq}^{6}} \qquad (III-20)$$

Pour une poudre, le second moment correspondant s'obtient en prenant la moyenne de (III-20) sur toutes les directions de \tilde{H}_0 dans l'espace, ce qui conduit à :

$$M_{2}^{F} = \frac{3}{5} \gamma^{4} \tilde{n}^{2} I(I+1) \sum_{\substack{p \neq q \\ p \neq q}} r_{pq}^{-6}$$
(III-21)

N.B. : Désormais les valeurs liées à un échantillon de poudre seront toujours surmontées d'une barre.

b - Présence de mouvement

En présence de mouvements atomiques, l'interaction dipolaire est moyennée, donnant lieu à un retrécissement plus ou moins important de la largeur de raie, connu sous le nom de "retrécissement par le mouvement". Pour un mouvement quelconque, le retrécissement intervient lorsque la fréquence de celui-ci devient supérieure à celle de l'interaction dipolaire correspondante exprimée en fréquence. En d'autres termes, le retrécissement de la raie de résonance a lieu lorsque la fréquence v_m du mouvement considéré devient supérieure à :

$$v_{\rm m} = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{\Delta M_2} \tag{II}$$

I-22)

 ΔM_2 représente la diminution du second moment M_2 par rapport à sa valeur lorsque le mouvement considéré n'existait pas. Pour une poudre, lorsque l'ensemble des atomes effectue une rotation uniaxiale d'ordre n, on a :

$$\overline{M_{2}^{u}} = \frac{3}{20} \gamma^{4} \hbar^{2} I(I+1) \Sigma (1-3 \cos^{2} \theta_{pq}^{u})^{2} / r_{pq}^{6} \text{ sin } \geq 3 \qquad (III-23)$$

$$\overline{M_2^{u}} = \frac{3}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{\substack{p \neq q}} (1 - \frac{3}{4} \sin^2 2\theta_{pq}^{u}) / r_{pq}^{6} \sin 2 2\theta_{pq}^{u})$$
(III-24)

u = uniaxial, θ_{pq}^{u} est l'angle entre \vec{r}_{pq} et l'axe de la rotation uniaxiale.

Lorsque tous les \vec{r}_{pq} sont perpendiculaires à l'axe de rotation, on a :

$$\overline{M_2^u} = \overline{M_2^F} \quad (n=2) \quad \text{et} \quad \overline{M_2^u} = \overline{M_2^F}/4 \quad (n \ge 3) \quad (III-25)$$

- 67-

Lorsque l'ensemble des atomes effectue une rotation isotrope endosphérique on obtient (i \equiv isotrope) :

$$M_2^i = 0 \tag{III-26}$$

C) SYSTEME CONTENANT 2 TYPES DE NOYAUX I ET S COUPLES PAR INTERACTION DIPOLAIRE

Pour un couplage dipolaire entre spin I et S différents, les contributions au second moment sont additives à un facteur multiplicatif $\frac{4}{9}$ pour le terme croisé S \leftrightarrow I. C'est ainsi que lorsque tous les spins sont fixes, si l'on examine les spins I on a :

$$M_{2}^{F}(I) = M_{2}^{F}(I-I) + \frac{4}{9} M_{2}^{F}(S-I)$$
 (III-27)

 M_2^F (I-I) et M_2^F (S-I) sont donnés respectivement par (III-20) et par

$$M_{2}^{F}(S-I) = \frac{3}{4} \gamma_{I}^{2} \gamma_{S}^{2} \tilde{n}^{2} S(S+1) \sum_{\substack{p,k \\ p,k \\ r_{pk}^{6}}} \frac{(1-3 \cos^{2}\theta_{pk})^{2}}{r_{pk}^{6}}$$
(III-28)

D) M2 DANS LES ADAMANTANES SUBSTITUES

Les molécules des adamantanes substitués sont essentiellement composées d'hydrogène et de carbone. Le second moment de la raie d'absorption en proton de ces composés s'écrit donc :

$$M_{2}(H) = M_{2}(H-H) + \frac{4}{9} M_{2}(C-H) \neq M_{2}(H-H)$$
(III-29)

L'isotope 12 C se possédant pas de spin, la très faible abondance naturelle des atomes 13 C permet donc de ne tenir compte que du terme H-H. M₂ peut être décomposé en 2 termes : intra et inter moléculaires suivant le fait que les 2 spins considérés appartiennent ou non à la même molécule :

$$M_{2}(H) = M_{2}(H-H)(intra) + M_{2}(H-H)(inter)$$
(III-30)

Dans les molécules déformables, r et θ varient simultanément et le calcul de M₂ est très difficile à effectuer. Dans le cas des adamantanes

-68-

substitués la rigidité moléculaire permet le calcul précis du terme intramoléculaire.

Seul celui inter-moléculaire nécessite un calcul approché. Lorsque les molécules effectuent des rotations isotropes $(M_2^{i}(intra) = 0)$ le calcul de $M_2^{i}(inter)$ se fait en disposant tous les spins d'une même molécule au centre de masse de la molécule moyenne.

Pour un échantillon de poudre, si le réseau cristallin est cubique à faces centrées (paramètre a, Z = 4) pour une molécule contenant n protons, on obtient :

M ₂ (G ²)	Intra	Inter	Total
Fixe	16	5	21
Rotation uniaxiale n ≥ 3	4	1	5
Rotation isotrope	0	0.8	0.8

$$\overline{M_2^{i}(inter)} = \frac{40840.n}{a^6(\mathring{A})} (G^2)$$
(III-31)

<u>TABLEAU III-2</u> : Valeurs des seconds moments calculés en fonction des mouvements possibles (cas des adamantanes substitués).

Les fréquences correspondant aux variations de M_2 , sont (III-22) de l'ordre de 10 kHz.

E) <u>UN EXEMPLE : LE BROMOADAMANTANE C₁₀H₁₅Br</u>

La molécule de bromoadamantane correspond à celle du cyanoadamantane dans laquelle on substitue un brome au radical $C \equiv N$.

Ce composé possède 2 transitions solide-solide à $T_t = 279$ K et T_t = 310 K. L'examen de l'évolution en Température du second moment de la raie d'absorption du proton (Fig.III- 4) permet d'apporter les conclusions suivantes :

* entre T_t = 310 K et T_f = 396 K (fusion), la molécule effectue des réorientations isotropes (phase plastique) (III-31).

* en-dessous de 310 K la molécule effectue des rotations uniaxiales dont la fréquence est selon (III-22) de l'ordre de 10 kHz vers 150 K et s'annule vers 100 K : phases semi-ordonnée puis ordonnée

* la transition à 310 K correspond à un changement de réseau très important, alors que celle à 279 K correspond à un changement structural peu important ne faisant que peu varier la rotation uniaxiale



 $\frac{\text{FIGURE III-4}}{\text{dans le cas du Bromoadamantane.}}: \text{Exemple de l'évolution en température du second moment } \mathbb{M}_2$

V - TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'OBSERVATION D'UN SIGNAL EN RMN 121

A) BALAYAGE CONTINU

Pour balayer successivement les résonances, on fait varier soit la fréquence v du champ RF \vec{H}_1 , soit l'intensité de \vec{H}_0 (donc v_0). En pratique on utilise généralement la seconde méthode et suivant la vitesse de balayage de H₀, on distingue :

a - <u>Passage lent</u> : la vitesse de balayage $\frac{\partial H_o}{\partial t}$ est lente devant les vitesses de relaxation T_1^{-1} et T_2^{-1} . A chaque instant le système est donc en équilibre. Les équations de Bloch montrent (III-B) que si H_1 est suffisamment faible (${}_{\delta}^{2}H_1^{2}T_1^{T}T_2^{-} << 1$), le signal obtenu correspond aux raies d'absorption non élargies par la saturation. Cette méthode est couramment appelée "RMN large bande".

b - Passage rapide

La vitesse de balayage de H_0 est plus rapide que celles des relaxations du système que l'on peut donc négliger dans les équations de Bloch (III-12).

A chaque passage par la résonance, l'aimantation change seulement d'orientation tandis que sa norme reste constante. Suivant la valeur de H_1 on aura :

 α) <u>le passage rapide adiabatique</u> : H₁ est suffisamment important pour que la vitesse de balayage de H₀ reste lente devant la fréquence de précession de Larmor des noyaux autour de H₁ :

$$\frac{1}{T_1} < \frac{1}{T_2} << \frac{1}{H_1} \quad \frac{\partial H_0}{\partial t} << \gamma H_1$$
 (III-32)

Les moments nucléaires tournent très vite autour de \vec{H}_{eff} et l'aimantation \vec{M} suit \vec{H}_{eff} de $+\vec{H}_{o}$ à $-\vec{H}_{o}$ lors du passage par la résonance. Les spectres d'absorption et de dispersion enregistrés dans de telles conditions peuvent être calculés dans l'hypothèse des équations de Bloch.

 $\beta) \underline{le passage rapide légèrement saturant}: \\ \frac{\partial H_{o}}{\partial t} >> \gamma H_{1}^{2}$ (III-33)

L'aimantation ne peut suivre \vec{H}_{eff} et sa composante longitudinale diminue très peu à chaque passage par la résonance. Le signal d'absorption obtenu dans ces conditions n'est pas élargi par la saturation. Le rapport signal sur bruit est supérieur à ce que l'on peut obtenir avec le passage lent, car on peut choisir l'amplitude de H₁ pour lequel le signal est maximum, sans risque d'élargir les raies.
B) IRRADIATION EN IMPULSION

a - Principe : Contrairement aux méthodes d'irradiation continue, celles d'irradiation en impulsion procèdent par une excitation simultanée de toute la largeur de la raie de résonance. Pour ce faire, on soumet l'échantillon à de très brèves irradiations radio-fréquence (RF) à v_{0} . Ce champ RF, introduit perpendiculairement à \vec{H}_0 , est arrêté brutalement au bout d'une durée ∆t très courte appelée : durée d'impulsion. On appelle

$$H_{1}(v) = H_{1} \frac{\sin \pi (v - v_{0}) \Delta t}{\pi (v - v_{0}) \Delta t}$$
(III-34)

la transformée de Fourier de ce signal (Fig.III-5).



FIGURE III-5 : TRansformée de Fourier d'une impulsion radiofréquence H₁(RF).

Suite à cette impulsion RF, toutes les fréquences centrées sur ν_{0} sont simultanément excitées, mais avec une amplitude $H_1(v)$ non constante. Un noyau dont la fréquence de Larmor est v voit son moment magnétique tourner d'un angle θ autour de \vec{H}_{eff} lorsqu'on applique l'impulsion RF :

$$\theta(v) = \gamma \cdot \Delta t \cdot H_{eff}(v) = \gamma \cdot \Delta t \sqrt{\left(\frac{v - v_0}{2\pi\gamma}\right)^2 + H_1^2(v)}$$
(III-35)

Pour une impulsion nominale de $\theta = \frac{\pi^*}{2}$, en tenant compte de l'orientation de \vec{H}_{eff} , on montrel3|queles aimantations de tous les noyaux dont les fréquences de Larmor sont situées dans la gamme $v_0 \pm \frac{1}{3\Delta t}$ arrivent dans le plan de base $x \circ v_0$ atténuéesau maximum de 10% en bord de zone (Fig.III-5).

* impublion nominale de TT/2 : pour V= Vo

^{*} de l'açon génerale, on définit une impulsion R.F. per 2 inglés Oet P. O refère l'angle dont bascule l'aimantation par support à Oz et princhque la direction par support à Ox culour de laquelle se fait le basculement : direction su champ FT.

Les spectromètres RMN pour l'état solide délivrent des champs $H_1(v_0) \ge 50G$, ce qui correspond à des impulsions RF ($\pi/2$) très brèves : quelques microsecondes. On peut donc faire tourner de $\pi/2$, sans les déformer, toutes les aimantations comprises dans une largeur spectrale $\frac{2}{3\Delta t}$: de l'ordre de quelques *cent*aines de kHz. Il est nécessaire que les durées des impulsions RF soient toujours négligeables devant T₁ et surtout T₂, afin que les phénomènes de relaxation puissent être négligés pendant cette impulsion.

b - Signal de précession libre (F.I.D.)

Après une impulsion RF \hat{H}_1 dirigée selon Ox', l'aimantation dévie dans le plan y'Oz et il apparaît une aimantation selon Oy'. Par suite de la relaxation spin-spin cette aimantation transversale décroît progressivement et finit par s'annuler. Ce processus de décroissance effectué librement sans impulsion, enregistré dans une bobine réceptrice placée dans le plan xOy, est appelé : signal de précession libre ou Free Induction Decay (F.I.D.) (Fig.III-6). Un détecteur de phase synchrone à la fréquence v_0 permet ensuite de séparer ce signal en 2 composantes : en phase $M_{\chi_1}(t)$ et en quadrature de phase $M_{\chi_1}(t)$ avec $H_1(t)$. On montre que ces 2 composantes correspondent par transformée de Fourier aux spectres de dispersion et d'absorption de l'échantillon. Ceci avait déjà été démontré dans le cadre particulier des équations de Bloch. Dans le cas général, l'allure de $M_{\chi_1}(t)$ est celle d'un interférogramme très complexe et le spectre d'absorption présente plusieurs pics non forcément Lorentziens.

VI - MESURE DES TEMPS DE RELAXATION LONGITUDINAUX : T_{1z} et T_{1p}

A) TEMPS DE RELAXATION ZEEMAN T

A l'équilibre thermique, l'aimantation totale du système de noyaux \vec{M}_0 est alignée suivant \vec{H}_0 . Une mesure de T_{1z} comporte donc les 3 étapes suivantes (Fig.III-7) :

* Une période de préparation mettant l'aimantation hors d'équilibre. En proton, ceci est souvent réalisé par 2 types d'impulsions ($\pi/2$) ou (π) qui amène respectivement l'aimantation suivant Oy' ou -Oz.

- 1-73-

* Une période de relaxation pendant laquelle on laisse l'aimantation M retourner librement vers son état d'équilibre initial. Au bout du temps δt on a :

$$M_{z}(\delta t) = M_{0} \left[1 - \alpha \exp(-\frac{\delta t}{T_{1z}}) \right]$$
(III-36)

 α = 1 ou 2 suivant que l'angle de l'impulsion de préparation est $\pi/2$ ou $\pi.$

* Une période détection. A l'instant $t=\delta t$, une seconde impulsion ($\pi/2$) dite de lecture est appliquée, ramenant $M_z(\delta t)$ dans le plan xOy dans lequel est placé la bobine réceptrice. Le F.I.D. associé à $M_z(\delta t)$ est alors enregistré puis converti en signal d'absorption. On peut donc suivre le retour de $M_z(\delta t)$ vers son équilibre, en mesurant l'intensité de la raie d'absorption pour différentes valeurs de δt . L'intervalle de temps entre deux mesures doit être au moins 5 fois T_{1z} : ceci afin de permettre à l'aimantation de regagner sa valeur initiale M_o .

B) TEMPS DE RELAXATION DANS LE REFERENTIEL TOURNANT : T₁₀

Comme la mesure de T_{1z}, celle de T_{1p} se décompose en trois parties : préparation, relaxation et détection (Fig.III-8).

* la phase de préparation comporte 2 parties :

- une impulsion RF ($\pi/2$) selon Ox' amène d'abord l'aimantation le long de Oy'.

- immédiatement après la fin de cette impulsion, le champ RF \vec{H}_1 est déphasé de $\pi/2$, ce qui revient à le faire passer de Ox' à Oy'.

* dans le référentiel tournant, l'aimantation reste bloquée le long de \vec{H}_1 . Cet effet, connu sous le nom de "spin lock" n'est possible que si H_1 est très supérieur en champ local H&:

$$H\ell^{2} = \frac{M_{2}}{3} << H_{1}^{2} << H_{0}^{2}$$
(III-37)

Dans le système tournant \vec{H}_1 joue le même rôle que \vec{H}_0 dans le trièdre du laboratoire. La valeur de pseudo-équilibre de l'aimantation bloquée suivant \vec{H}_1 est quasi-nulle (H₁ << H₀) et au bout du temps δ t on a :

$$M_{y'}(\delta t) = M_{0} \exp(-\frac{\delta t}{T_{10}})$$
(III-38)

* A l'instant $\delta\tau$, le champ \vec{H}_1 est arrêté, la détection du F.I.D. associé à $M_{v_1}(\delta t)$ effectuée,puis convertie en spectre d'absorption par



FIGURE III-6 : Signal de precession libre (F.I.D.)



 $\frac{\text{FIGURE III-7}}{\text{par la séquence }\pi-\delta t-\frac{\pi}{2}}: Détermination du temps de relaxation spin-réseau T_{1z}$

- a) Système en équilibre : \vec{M}_{o} est_suivant Oz.
- b) On perturbe le système par une impulsion $(\pi, 0)$: \dot{M}_{o} est renversée.
- c) Après un temps de relaxation δt , l'aimantation suivant Oz est $Mz(\delta t)$.
- d) Une impulsion $(\frac{\pi}{2}, 0)$ ramène Mz(δt) dans le plan de détection.
- e) Le signal F.I.D. de $\textit{Mz}(\delta t)$ est enregistré puis on fait sa transformée de Fourier.
- f) Période d'attente pour que le système revienne à son état initial.

.76-



<u>FIGURE III-8</u> : Détermination du temps de relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant ${\rm T}_{10}$

- a) Système en équilibre : \vec{M}_{o} est suivant Oz.
- b) Une impulsion ($\frac{\pi}{2}$, 0) ramène $\dot{\tilde{M}}_{O}$ suivant Oy'.
- c) Un champ de blocage $\vec{H_1}$ est envoyé suivant Oy'
- d) pendantun temps St l'aimantation relaxe le long de \overrightarrow{H}_1 e) le champ \overrightarrow{H}_1 est avrété, Le F.I.D. Mz(St) est enregistré, puis on fait sa transformée de Fourrier
- f) Période d'attente pour que le système regagne son état initial.

-77-

transformée de Fourier. L'opération totale est répétée pour différentes valeurs de $\delta \tau$ ce qui permet d'obtenir T₁. Comme dans le cas de T_{1z}, un intervalle de temps de 5 fois T_{1z} doit séparer deux mesures consécutives.

VII - MECANISMES DE RELAXATION EN RMN 44

A) ORIGINE DE LA RELAXATION

En RMN les processus de relaxation sont liés aux différentes interactions couplant le système de noyaux entre eux et au réseau. Parmi celles-ci, nous citerons principalement l'interaction :

- * par couplage scalaire
- * par couplage quadrupolaire électrique
- * par anisotropie de déplacement chimique
- * par spin rotation
- * par couplage dipolaire magnétique direct.

A ces interactions sont associés des champs magnétiques microscopiques locaux \dot{H}^{ℓ} qui suivent les fluctuations des mouvements moléculaires aléatoires. Supposons que l'on ait perturbé l'aimantation de sa position d'équilibre, le couple exercé par \dot{H}^{ℓ} sur \vec{M} est alors donné dans le référentiel tournant par :

$$\vec{H}_{\mathcal{L}} \Lambda \vec{M} = \begin{vmatrix} \vec{1} & \vec{j} & \vec{j} \\ H_{\mathcal{L}_{X}} & H_{\mathcal{L}_{y}} & H_{\mathcal{L}_{z}} \\ H_{\mathcal{L}_{X}} & M_{y'} & M_{z} \end{vmatrix}$$

On peut vérifier que la relaxation spin-réseau est seulement due aux composantes de \vec{H}_{ℓ} perpendiculaires à \vec{H}_{0} , alors que celle spin-spin est liée à toutes les composantes de \vec{H}_{ℓ} . Ceci montre que les champs \vec{H}_{ℓ} de fréquence zéro et de hautes fréquences affecteront T_{2} ; d'autre part, seuls les \vec{H}_{ℓ} hautes fréquences influenceront la relaxation spin-réseau: $\mathcal{T}_{\ell} \leq \mathcal{T}_{12}$.

B) INTERACTION SCALAIRE

Ce mécanisme intervient si le noyau I observé se trouve en présence d'un autre noyau S sujet à une fluctuation caractérisée par une fréquence voisine de celle de Larmor du noyau I. Cette fluctuation est transmise jusqu'au noyau I par l'intermédiaire de son cortège électronique et peut ainsi induire des transitions entre les niveaux magnétiques de ce noyau. Lorsque la fluctuation du noyau S est induite par un phénomène de relaxation rapide (exemple : quadrupolaire), l'interaction scalaire est dite du second ordre. Lorsque cette fluctuation du noyau est liée à un processus d'échange chimique de ce noyau, on parle d'interaction scalaire du 1er ordre. Dans les 2 cas, on a :

$$T_{1z}^{-1}(Sc) = \frac{2A^2}{3} S(S+1) \frac{\tau}{1+(\omega_1 - \omega_S)^2 \tau^2}$$
(III-39)

A est la constante de couplage (en Herz) et τ est soit le temps de relaxation du spin S, soit la constante de temps caractérisant l'échange chimique.

C) INTERACTION QUADRUPOLAIRE ELECTRIQUE

Les noyaux atomiques de spin supérieur à 1/2 possèdent un moment quadrupolaire eQ. Si l'environnement électronique de ces noyaux présente une symétrie non-cubique, il peut exister un gradient de champ électrique au niveau de ces noyaux. Lorsque la molécule de réoriente, le tenseur de couplage quadrupolaire devient une fonction aléatoire du temps, ce qui induit un mécanisme de relaxation de constante de temps ($\omega_0 \tau \ll 1$) :

$$T_{1z}^{-1}(Q) = \frac{3}{40} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} (1+\frac{\eta^2}{3}) (\frac{eQ}{\hbar} \times \frac{\partial^2 V}{\partial z^2})\tau$$
(III-40)

n = $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}\right) / \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ est le paramètre d'assymétrie du gradient de champ

électrique par rapport à ses axes propres de symétrie.

D) ANISOTROPIE DE DEPLACEMENT CHIMIQUE

Le phénomène de déplacement chimique, lié à l'écrantage produit par les couches électroniques entourant le noyau lorsque celui-ci est soumis au champ externe \vec{H}_0 , est caractérisé par le tenseur de déplacement chimique $\bar{\sigma}$. Celui-ci dépend de l'environnement chimique du noyau et il bouge en même temps que la molécule. Ceci crée, au niveau du noyau, des champs locaux fluctuants qui provoquent la relaxation de l'aimantation :

$$T_{1z}^{-1}(D.C.) = \frac{2}{15} \gamma^2 H_0^2 (\sigma_{//} - \sigma_{\perp})^2 \frac{\tau}{1 + \omega_0^2 \tau^2}$$
(III-41)

 $\sigma_{//}$ et σ_{\perp} représentent les constantes d'écran le long et perpendiculairement à l'axe de symétrie principal du tenseur $\overline{\overline{\sigma}}$.

Ce mécanisme de relaxation est susceptible d'intervenir dans les systèmes fortement anisotropes et dans des champs magnétiques H_ élevés.

E) COUPLAGE SPIN-ROTATION

L'interaction spin-rotation provient des champs magnétiques microscopiques produits par le mouvement des moments magnétiques moléculaires créés par la distribution électronique des molécules en mouvement.

Si J est le moment cinétique de rotation et C la constante de couplage, en extrême narrowing, on a :

$$T_{1z}^{-1}(S.R.) = \frac{2}{3} \frac{kT}{k^2} J.C_{\tau}^2$$
(III-42)

Ce mécanisme est efficace pour des petites molécules symétriques pour des noyaux à déplacement chimique important (13 C, 15 N, 19 F ...) et pour des températures T élevées.

F) INTERACTION DIPOLAIRE MAGNETIQUE

Le champ magnétique microscopique responsable de ce mécanisme de relaxation provient de l'interaction magnétique directe entre les différents noyaux. L'énergie d'interaction entre un moment magnétique $\vec{\mu}_p$ et ses voisins $\vec{\mu}_q$ s'écrit :

$$W_{pq} = \sum_{p \neq q} \hbar^{2} \frac{\gamma_{p} \gamma_{q}}{r_{pq}^{3}} \left\{ \vec{I}_{p} \vec{I}_{q} - \frac{3(\vec{I}_{p} \cdot \vec{r}_{pq})(\vec{I}_{q} \cdot \vec{r}_{pq})}{r_{pq}^{2}} \right\}$$
$$= \hbar \gamma_{p} \vec{I}_{p} \sum_{q} \vec{H}_{\ell}^{pq} \qquad (III-43)$$

 $\vec{H}_{\ell}^{p} = \sum_{q} \vec{H}_{\ell}^{pq}$ est le champ local microscopique produit sur le noyau p par tous ses voisins q. Il est pratiquement de l'ordre du Gauss pour les interactions ¹H-¹H. On peut le décomposer en 2 parties : * une composante statique suivant $\overrightarrow{H_0}$ dont la valeur varie d'un noyau à un autre, ce qui provoque une dispersion des fréquences de Larmor, d'où un élargissement de la raie de résonance.

* une composante fluctuante dont les composantes à la fréquence de Larmor du noyau entraînent sa relaxation.



BIBLIOGRAPHIE

- |1| A. ABRAGAM
 "Les Principes du Magnétisme Nucléaire"
 Presse Universitaire de France (1961).
- |2| M.L. MARTIN, J.J. DELPUECH and G.J. MARTIN "Practical N.M.R. Spectroscopy" Heyden-London.
- |3| P. MEAKIN and J.P. JESSONJ.of Magn. Rés. (1973),10, 290-315
- J.H. NOGGLE and R.E. SCHIMER"The Nuclear over hauser effect" Academic Press - New-York (1971).

<u>CHAPITRE IV</u>

TEMPS DE RELAXATION DANS LE CADRE

DES INTERACTIONS DIPOLAIRES



I - INTRODUCTION

- II T_{1Z} ET T_{1p} D'UN SYSTEME DE SPINS IDENTIQUES COUPLES PAR INTERACTION DIPOLAIRE
 - A) Formules générales
 - B) Diffusion rotationnelle isotrope
 - C) Diffusion translationnelle
 - a Introduction
 - b Modèle de la marche aléatoire
 - c Autres modèles de diffusion translationnelle

III - ^{1}H - T_{1z} ET T_{1o} DY CYANOADAMANTANE EN PHASE CUBIQUE

- A) Fonctions d'autocorrélation intramoléculaire dipolaires
- B) ${}^{1}H T_{17}$ (intra) du cyanoadamantane
 - a Expression générale
 - b Echantillon de poudre
 - c Extrême Narrowing
 - d Rotations uniaxiales statiques
 - e Réorientations cubiques statiques
 - f Modèle B.P.P.
- C) $^{1}H T_{10}(intra)$ du cyanoadamantane
 - a Expression générale
 - b Minimum observé à haute température sur un échantillon de poudre.



I - INTRODUCTION

Parmi les théories générales de la relaxation nucléaire, nous pouvons citer celles de Blombergen, Purcell et Pound (B.P.P.), Kubo et Tomita (K.T.), Bloch, Wangness et Redfield (B.W.R.) |1,2|.

Dans la théorie B.P.P. on considère le système de noyaux comme un ensemble de spins nucléaires individuels occupant des états d'énergie bien déterminée. Tous les spins nucléaires appartenant à un même état quantique sont décrits par une fonction d'onde unique. Cette théorie permet d'interprêter uniquement T_{17} .

La théorie K.T. a été la première à présenter les phénomènes de RMN sur une base théorique globale. Sa complexité mathématique et sa limitation aux champs magnétiques externes intenses ont fait que cette théorie a connu peu de succès.

La théorie B.W.R. donne une formulation générale de tous les phénomènes de relaxation. Dans cette théorie, les spins individuels sont tous considérés comme un système global et non une simple superposition de spins individuels (B.P.P.). On admet alors que le système est un mélange statistique des états des spins individuels, représenté par la matrice densité ρ . L'équation du mouvement de ρ est entièrement formulée dans le cadre de la mécanique quantique |3|.

Lorsqu'on étudie la relaxation longitudinale dans un système constitué de 2 noyaux identiques (système A_2), on s'aperçoit que celle-ci est décrite par une exponentielle unique. L'extension d'un tel résultat aux systèmes comportant plus de 2 noyaux identiques (systèmes A_n) n'est pas évident a priori. Dans de tels systèmes, la relaxation peut en effet être multi-exponentielles.Ceci est lié au fait qu'en plus des interactions entre couples de spins nucléaires pris séparément, la relaxation est influencée aussi par les différents couples interagissant entre eux. On appelle ceci la <u>corrélation</u> <u>croisée</u> [5]. Cependant, dans ces systèmes A_n , même si la relaxation est multi-exponentielles, on montre que la décroissance initiale de l'aimantation (t = 0) est identique à celle obtenue en considérant le système comme un ensemble de systèmes A_2 indépendants |4|. Dans le cyanoadamantane, à cause de leur sensibilité très faible par rapport à l'hydrogène, les noyaux ¹³C et ¹⁴N ne peuvent influencer significativement la relaxation du proton. De plus, en ¹H.RMN on n'observe qu'une raie d'absorption unique, et on peut donc considérer le cyanoadamantane comme un système A_n (n = 15) du point de vue de la relaxation des protons.

Expérimentalement, la relaxation longitudinale du cyanoadamantane a toujours été mono exponentielle aux erreurs de mesure près, ce qui montre que les corrélations croisées ont un effet négligeable dans ce composé.

II - T_{1z} et $T_{1\rho}$ D'UN SYSTEME DE SPINS IDENTIQUES COUPLES PAR INTERACTION

DIPOLAIRE

A) FORMULES GENERALES

Dans un système composé de spins identiques (p,q) couplés par interaction dipolaire, on montre que l'on a : |3,6|

$$T_{1z}^{-1} = \frac{2}{5} \gamma^{4} \hbar^{2} I(I+1) \Sigma \begin{cases} J_{pq}^{1}(\omega_{0}) + 4J_{pq}^{2}(2\omega_{0}) \end{cases}$$
(IV-1)

$$T_{1\rho}^{-1} = \frac{2}{5} \gamma^{4} \hbar^{2} I(I+1) \sum_{\substack{p \neq q}} \left\{ \frac{3}{2} J_{pq}^{0}(2\omega_{1}) + \frac{5}{2} J_{pq}^{1}(\omega_{0}) + J_{pq}^{2}(2\omega_{0}) \right\}$$
(IV-2)

Avec
$$\omega_0 = \gamma H_0$$
, $\omega_1 = \gamma H_1$
 $J_{pq}^m(\omega) = \int_0^\infty F_{pq}^m(t) \cos \omega t dt$ (IV-3)

$$F_{pq}^{m}(t) = \langle \frac{Y_{2}^{m^{*}} \left[\vec{r}_{pq}(o) \right] Y_{2}^{m} \left[\vec{r}_{pq}(t) \right]}{r_{pq}^{3}(o) r_{pq}^{3}(t)} \rangle$$
(IV-4)

m	Υ <mark>m</mark> (θ, γ)						
0	$\frac{\sqrt{5}}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$						
1	$\sqrt{\frac{15}{2}}$ * sin θ cos θ e ^{iγ}						
2	$\sqrt{\frac{15}{8}} \star \sin^2 \theta e^{2i\varphi}$						

<u>TABLEAU IV-1</u> : Harmoniques sphériques d'ordre 2.

 J^m et F^m sont appelés respectivement : densité spectrale et fonction d'auto-corrélation.

 θ et φ sont les angles polaires de \vec{r} dans le trièdre du laboratoire.

Dans les équations (IV-1) et (IV-2) les interactions dipolaires peuvent être décomposées en 2 contributions : intra et inter-moléculaires suivant le fait que les 2 spins p et q considérés appartiennent ou non à la même molécule. La contribution de ces 2 termes étant proportionnelle aux distances inter-nucléaires à la puissance -6, le terme intra-moléculaire est prépondérant. La molécule de cyanoadamantane étant rigide, ce terme se calcule aisément |9|. Celui correctif inter-moléculaire est approximé en utilisant un modèle de diffusion rotationnelle. Désormais on ne s'interessera qu'au terme intra-moléculaire.

B) DIFFUSION ROTATIONNELLE ISOTROPE

Ce modèle très simple, valable surtout dans les liquides, a été inventé par Blombergen, Purcell et Pound, c'est pourquoi il est souvent appelé modèle B.P.P.. Il suppose que \vec{r}_{pq} effectue des sauts d'amplitude aléatoire sur une sphère, caractérisés par le temps de corrélation τ_c .Celui-ci est défini en fonction de la constante de diffusion Brownienne D |3| :

 $\tau_{c} = (6D)^{-1}$ (IV-5)

On montre alors :

$$F_{pq}^{m}(t) = F_{pq}^{m}(o) \exp(\frac{-|t|}{\tau_{c}})$$
(IV-6)

$$J_{pq}^{m}(\omega) = \frac{1}{r_{pq}^{6}} \frac{\tau_{c}}{1+\omega^{2}\tau_{c}^{2}}$$
(IV-7)

En utilisant (IV-7) dans IV-1 et IV-2, on obtient alors :

$$T_{1z}^{-1} = \frac{2}{3} \overline{M}_{2}^{F} \left\{ \frac{\tau_{c}}{1 + \omega_{o}^{2} \tau_{c}^{2}} + \frac{4\tau_{c}}{1 + 4\omega_{o}^{2} \tau_{c}^{2}} \right\}$$
(IV-8)

$$T_{1\rho}^{-1} = \frac{2}{3} \overline{M}_{2}^{F} \left\{ \frac{3\tau_{c}/2}{1+4\omega_{1}^{2}\tau_{c}^{2}} + \frac{5\tau_{c}/2}{1+\omega_{0}^{2}\tau_{c}^{2}} + \frac{\tau_{c}}{1+4\omega_{0}^{2}\tau_{c}^{2}} \right\}$$
(IV-9)

On remarque que :

* T_{1z} et $T_{1\rho}$ sont minima pour τ_c égal respectivement à $\frac{0.6}{\omega_0}$ et $\frac{0.5}{\omega_1}$:

$$T_{1\rho,\min} \neq \frac{4\omega_1}{\overline{M}_2^F} \ll T_{1z,\min} \neq \frac{\omega_0}{\overline{M}_2^F}$$
 (IV-10)

* Pour des temps de corrélation très courts : $\omega_0 \tau_c \ll 1$, on a : $T_{1z}^{-1} = T_{1\rho}^{-1} = \frac{10}{3} \quad \overline{M_2^F} \tau_c$

* Pour des temps de corrélation très longs : $\omega_1\tau_{\mbox{\scriptsize C}}>>$ 1, on a :

$$T_{1\rho}^{-1} = \frac{M_{2}^{F}}{4\omega_{1}^{2}\tau_{c}} \implies T_{1z}^{-1} = \frac{4M_{2}^{F}}{3\omega_{0}^{2}\tau_{c}}$$
(IV-11)

* Pour des temps de corrélation moyens : $\frac{1}{\omega_0} << \tau_c << \frac{1}{\omega_1}$, on a : $T_{10}^{-1} = \overline{M_2^F} \tau_c$



<u>FIGURE IV-1</u> : Temps de relaxation spin-réseau T_{1z} et $T_{1\rho}$ en fonction du temps de corrélation dans le cas d'une réorientation isotrope.

En général, on suppose que $\tau_{\mbox{\scriptsize C}}$ varie avec la température T suivant une loi d'Arrhénius :

$$\tau_{c} = \tau_{c}^{o} \exp(\frac{\Delta H}{RT})$$
 (IV-12)

L'énergie d'activation ΔH représente la hauteur de la barrière de potentiel que doit franchir la molécule pour se réorienter.

-93-

Les courbes (Figure IV-1) représentant $Ln(T_{1z})et Ln(T_{1p})en$ fonction de $\frac{10^3}{T}$ sont alors formées de dans V symétrynes de punte $\frac{\Delta H}{1000R}$. En pratique, lorsqu'on mesure la relaxation spin-réseau T_1 , on doit tenir compte des constatations suivantes :

- Il est très intéressant d'observer expérimentalement le minimum de T_1 , car l'amplitude de ce minimum caractérise le type de mouvement observé par la valeur correspondante de M_2 que l'on peut déduire (IV-10)

- De façon générale, plus les T_1 sont courts, plus leur mesure est précise et leur interprétation théorique est aisée.

En effet, lorsque l'on mesure des T₁ longs, la contribution du mouvement étudié à ces T₁ peut être masquée par d'autres mécanismes de relaxation (négligés pour les T₁ courts) qui deviennent alors efficaces : impuretés paramagnétiques, inhomogénéité de \vec{H}_0 , autres mouvements ...

On peut donc distinguer grossièrement 2 domaines en température de temps de corrélation :

* $\tau_c < (\omega_0 \omega_1)^{-1/2}$. Il est alors préférable d'analyser T_{1z} dont on observe le minimum. De plus, dans ce cas T_{1z} et $T_{1\rho}$ sont soit égaux, soit du même ordre de grandeur, mais la mesure de T_{1z} est plus facile expérimentalement que celle de $T_{1\rho}$.

que celle de T₁e. * $\tau_c > (\omega_0 \omega_1)^{-1/2}$. Il est alors obligatoire d'analyser T_{1p} car T_{1z} devient beaucoup trop long.

C) DIFFUSION TRANSLATIONNELLE

a - Introduction

Nous avons vu (Chapitre II) que dans les cristaux moléculaires, l'évolution en température du second moment s'effectue par paliers suivant les déblocages des divers mouvements de réorientation. Cependant, très souvent, à haute température près de la fusion, on observe une décroissance continue du second moment. Cette diminution extrême de la largeur de raie est consécutive à un mouvement translationnel, appelé autodiffusion, déplacant les molécules les unes par rapport aux autres. Ce mouvement relativement lent, préférentiellement observé avec le $T_{1\rho}$, T_{1D} ou T_2 plutôt qu'avec le T_{1z} produit une fluctuation des distances et directions interatomiques. Le calcul des fonctions de corrélation correspondantes a été effectué originellement par Resing et Torrey en 1953. Depuis cette période de nombreuses tentatives d'amélioration de ce calcul ont été faites et une description de l'ensemble de ces théories se trouve dans les références |1| et |10|.

b - Modèle de la marche aléatoire 3,10

Dans ce modèle, les molécules restent sur un site cristallin un temps τ_D puis sautent sur un site cristallin libre proche voisin. Les calculs des fonctions d'autocorrélation $J^m(\omega)$ ont été effectuées pour un réseau cristallin cubique (b-c-c ou f-c-c) par Resing et Torrey en 1963 |11| . Ils ont obtenu :

$$T_{1z}^{-1} = M_{2i} + T_{D} \left\{ G(k, y_{0}) + 4G(k, 2y_{0}) \right\}$$
(IV-13)

$$T_{2}^{-1} = M_{2i} * \tau_{D} \left\{ \frac{3}{2} G(k,0) + \frac{5}{2} G(k,y_{0}) + G(k,2y_{0}) \right\}$$
(IV-14)

$$T_{1\rho}^{-1} = M_{2i} + \tau_{D} \left\{ \frac{3}{2} G(k, 2y_{1}) + \frac{5}{2} G(k, y_{0}) + G(k, 2y_{0}) \right\}$$
(IV-15)

Avec $y_0 = \omega_0 \tau_D / 2$; $y_1 = \omega_1 \tau_D / 2 = \gamma H_1 \tau_D / 2$

Les fonctions G(k,y) ont été tabulées dans la référence |11| :

$$G(k,y) = \int_{0}^{\infty} \frac{J_{3/2}^{2}(kx)}{(1-\sin x/x)^{2}+y^{2}} \frac{dx}{x}$$
(IV-16)

 $J_{3/2}$ est la fonction de Bessel cylindrique d'ordre 3/2 et k un paramètre dépendant du type de réseau cristallin.

Les fonctions G(k,y) sont des fonctions décroissantes de y tendant vers α/y^2 lorsque y devient supérieur à 80 (Tableau IV-2).

M_{2i} est la valeur du second moment lorsque l'autodiffusion n'existe pas. Dans les phases plastiques cubiques des cristaux moléculaires aux températures où intervient l'autodiffusion, les molécules effectuent des réorientations endosphériques.

Le second moment intramoléculaire est alors nul et celui intermoléculaire est calculé en supposant que les n spins de chaque molécule sont situées à son centre de masse moyen :

$$M_{2i} = \frac{4\pi \gamma^4 h^2 I(I+1) Z n}{5 k^3 l^3 a^3} = \frac{\beta n}{a^6}$$
(IV-17)

a est le paramètre du réseau cubique, Z le nombre de molécules par maille cubique et l la distance entre molécules premières voisines.

Réseau	k	1/a	Z	G(k,o)	α	β(1H)	Р
b-c-c f-c-c	0.7629 0.7428	√3/2 1/√2	2 4	0.6369 0.6145	0.2808 0.2857	10260 40840 (ш-э1)	0.2663 0.2535

Le coefficient de diffusion macroscopique D mesuré par d'autres techniques, comme celle des traceurs radioactifs peut être facilement relié à $\tau_{\rm D}$.

$$D = \frac{1}{6\tau_D}$$
(IV-18)

La formule précédente (IV-15) du T_{1p} suppose que le champ de blocage H₁ est très grand devant celui local : $H_0^2 >> H_1^2 >> H_2^2 = M_{2i}/3$. Cette formule n'est de plus valable a priori que dans le cadre des collisions faibles ($\tau_D \ll T_2$). Nous verrons cependant qu'elle reste pratiquement toujours utilisable, que les collisions soient faibles ou fortes. Le T₂ ne varie (Figure IV-2) que pour les collisions faibles alors que le temps de relaxation de l'énergie dipolaire T_{1D} n'est observable que pour les collisions fortes, lorsque l'interaction dipolaire n'est pas complètement modulée. L'équation (IV-13) du T_{1z} est toujours valable.

> * <u>Hautes_températures</u> : $\omega_1 \tau_D \ll \omega_0 \tau_D \ll 1$ $T_{1z} = T_{1p} = T_2 = \left[5G(k, 0) M_{2i} \tau_D \right]^{-1}$ (IV-19) T_{1D} miest pas observable * <u>Moyennes températures</u> : $\omega_1 \tau_D \ll 1 \ll \omega_0 \tau_D$

$$T_{1\rho} = T_2 = \left[1.5 \text{ G(k,o) } M_{2i} \tau_D\right]^{-1}$$

			an latting)			L-0 7 1200 (an Inttian)		
	a (1)	k=0.76293 (b)	cc lattice)		- ··· \	R = 0.74250 (I	cc lattice)		
У	G(k,y)	G(k,2y)	$\varphi(k,y)$	R(k,y)	G(k,y)	G(k,2y)	$\varphi(k,y)$	R(k,y)	
		······································	·····				-		
0	0.6369		0	0.7000	0.6145		0	0.7000	
0.025	0.5557		0.06609	0.7229	0.5394		0.06430	0.7218	
0.05	0.5220		0.1209	0 7356	0 5081		0.1181	0 7340	
0.00	0.0220		0.2007	0.7584	0.4625		0.2061	0.7550	
0.1	0.4740		0.2097	0.7001	0.4000		0.2001	0.7339	
0.15	0.4371		0.2778	0.7810	0.4289		0.2742	0.7778	
0.2	0 4050		0 2205	0 2017	0 2004		0 2064	0.0006	
0.2	0.4059		0.3293	0.8045	0.3994		0.3204	0.8000	
0.25	0.3784		0.3080	0.8285	0.3734		0.3657	0.8243	
0.3	0.3537		0.3957	0.8534	0.3498		0.3942	0.8489	
0.35	0.3312		0.4148	0.8786	0.3282		0.4142	0.8740	
0.4	0 3104		0.4271	0.0040	0 3082		0 4273	0.8002	
0.1	0.0101		0.1271	0.7010	0.0002		0.12/0	0.0772	
0.45	0.2912		0.4341	0.9291	0.2896		0.4349	0 9242	
0.5	0 2733		0 4370	0.0536	0 2723		0.4384	0.0187	
0.55	0.2567		0.1369	0.0775	0.2561		0.4207	0.7407	
0.55	0.2307		0.4308	0.9775	0.2301		0.4387	0.9720	
0.0	0.2413		0.4341	1.000	0.2411		0.4365	0.9955	
0.65	0.2269		0.4298	1.022	0.2269		0.4325	1.017	
0.7	0.0125		0.4044	4.040	0.04.00				
0.7	0.2135		0.4241	1.042	0.2138		0.4272	1.038	
0.8	0.1893		0.4102	1.080	0.1900		0.4137	1.076	
0.9	0.1684		0.3945	1.114	0.1692		0.3983	1.110	
1.	0 1501		0.3781	1 143	0 1511		0 3822	1 1 30	
11	0 1343	0.04865	0 3619	1 168	0 1252	0.04024	0.2660	1 165	
1.1	0.1343	0.04000	0.3018	1.100	0.1355	0.04934	0.3000	1.105	
1.2	0.1205	0.04194	0.3460	1.190	0.1216	0.04255	0.3502	1 187	
1 3	0 1085	0.03617	0 3308	1 200	0 1006	0.03200	0.2250	1 207	
1.5	0.1005	0.03011	0.3308	1.207	0.1090	0.03702	0.3330	1.207	
1.4	0.09809	0.00540	0.3104	1.220	0.09911		0.3203	1.255	
1.6	0.08085	0.02510	0.2900	1.253	0.08180	0.02550	0.2941	1.251	
1.8	0.96749	0.02019	0.2668	1.274	0.06835	0.02051	0.2707	1.272	
•	0.05/00		0.0465	4 400					
2.	0.05099		0.2405	1.290	0.05776		0.2502	1.288	
2.25	0.04684	0.01324	0.2245	1.305	0.04750	0.01346	0.2280	1.304	
2.5	0.03907		0.2058	1.317	0.03965		0.2091	1.316	
2.8	0.03197	0.008689	0.1868	1 328	0.03247	0.008837	0 1898	1 327	
3	0.02824	01000000	0 1750	1 222	0.00210	0.000(0)	0 1797	1 270	
J.	0.02024		0.1759	1.555	0.02308		0.1787	1.552	
35	0.02127		0 1531	1 344	0.02162		0 1557	1 242	
4	0.01656		0 1 3 5 4	1 250	0.01693		0.1277	1.040	
Ţ.	0.01000		0.1004	1.550	0.01085		0.1377	1.350	
5.	0.01081		0.1097	1.359	0.01100		0.1116	1.359	
6.	0.007598	0.001936	0.09207	1.364	0.007728	0.001970	0.09367	1.363	
7.	0.005620		0.07925	1.366	0.005717		0.08064	1.366	
0	0.001200	0.001000	0.00074		0.00 · 00=		0.000		
ð.	0.004522	0.001092	0.00954	1.308	0.004397	0.001111	0.07076	1.360	
10.	0.002781		0.05582	1.370	0.002829		0.05680	1.370	1
14.	0.001425	0.0003577	0.03998	1.372	0.001450	0.0003640	0.04069	1.372	1
20.	0.0007003		0.02803	1.373	0.0007126		0.02852	1.373	1
30	0.0003116		0.01870	1 374	0.0003171		0.01003	1 374	1
vv.	0.0000110		0.01010	1.071	0.0000171		0.01700	1.374	
40.	0.0001754	0.0000439	0.01403	1.374	0.0001785	0.0000446	0.01428	1.374	
60	0.0000780	0.0000195	0.009357	1 374	0.0000793	0.0000108	0.000522	1 374	
vv.	0.0000700	0.000170	3.002001	1.013	0.0000795	0.000130	0.007522	1.574	
>80.	0.2808/v2		0.5615/v	1.375	0 . 2857/14		0.5714/~	1.375	
	0.2000/9			1.010	0.2001/5		0.5/1 1 /y	1.010	

<u>TABLEAU IV-2</u>: Valeurs des fonctions G(k,y) pour un f.c.c. et b.c.c.

-97-

$$T_{1z} = \frac{\omega_0^2 \tau_D}{8 \alpha M_{2i}}$$
(IV-20)

Dans le cas des hautes et moyennes températures,on dit que l'on a un comportement liquide et la forme de raie est Lorentzienne: \mathcal{T}_2 voue continuement. L'interaction dipôlaire est complètement modulée par le mouvement, si bien que la relaxation dipôlaire (T_{1D}) dans ces 2 zonesest inobservable.

* Basses températures : 1 << $\omega_1 \tau_D$ << $\omega_0 \tau_D$

 T_2 est constant et à peu près égal à $\frac{1}{\sqrt{M_{2i}}}$. On dit que l'on a un comportement solide

$$T_{1z} = \frac{\omega_0^2 \tau_D}{8 \alpha M_{2i}} \qquad T_{1\rho} = \frac{\omega_1^2 \tau_D}{1.5 \alpha M_{2i}} \qquad (IV-21)$$

On retrouve bien le rapport classique $T_{1z}/T_{1\rho} = \frac{3}{16} \left(\frac{\omega_0}{\omega_1}\right)^2$ déjà observé lors du modèle de diffusion rotationnelle

Dans cette gamme de température, T_{1D} est observable et on obtient :

$$T_{1D} = \frac{M_{2R} T_{D}}{M_{2i}}$$
(IV-22)

* Minima

Parmi les 4 temps de relaxation (T_{1z} , $T_{1\rho}$, T_{1D} et T_2), 2 seulement ont un minima lié à l'autodiffusion : T_{1z} et $T_{1\rho}$.

Dans toute la zone de minima du $\rm T_{1\rho},$ l'équation (IV-15) peut s'approximer par :

$$T_{1\rho}^{-1} \# \frac{3}{2} M_{2i} \tau_{D} G(k, 2y_{1})$$
 (IV-23)

Le minima du T $_{1\,\circ}$ correspond donc à :

$$T_{1\rho}^{\min} \# \frac{4.386 \omega_1}{M_{2i}} \quad \text{pour } \omega_1 \tau_D = 0.869$$

Le minima du T_{17} correspond à :

$$T_{1z}^{\min} \neq \frac{1.14 \omega_0}{M_{2i}}$$
 (IV-24)

* <u>Cas des collisions fortes</u> $(\tau_{D} > T_{2})$

La formule précédente (IV-15) du T_{1p} n'est valable a priori que dans le cas des collisions faibles, c'est-à-dire lorsque les sauts de diffusion de la molécule sont si fréquents que le système n'a jamais le temps de se remettre en équilibre interne : $\tau_D \ll T_2$. Dans ce cas le traitement mathématique a été effectué à l'aide d'un traitement de perturbation au 1er ordre de l'Hamiltonien Zeeman.

Dans le cas des collisions fortes $(\tau_D > T_2)$ il y a une collision (diffusion) de temps en temps, mais celle-ci est suffisamment forte pour faire relaxer le système de spins.

Le traitement mathématique à l'aide de la théorie de perturbation n'est plus valable. AILON et SLICHTER |12| ont obtenu à l'aide d'une autre méthode :

$$T_{1p} = \frac{H_1^2 + H_1^2}{H_1^2} \frac{\tau_D}{2(1-p)} \# \frac{H_1^2}{M_{2i}} \frac{3\tau_D}{2(1-p)}$$
(IV-25)

La seconde partie de (IV-25) est obtenue en tenant compte du fait que $H_1^2 = M_{2i}/3$ et qu'il est nécessaire de bien bloquer les spins selon \vec{H}_1 : $H_1^2 >> H_1^2$.

L'équation (IV-25) ne diffère que de 16% de celle (IV-21). C'est pourquoi il est possible de toujours utiliser (IV-15) malgré le fait que cette équation n'est pas rigoureusement valable pour $\tau_{D} > T_{2}$.

c - Autres modèles de diffusion translationnelle

Deux autres modèles dynamiques sont couramment utilisés dans l'étude de la diffusion translationnelle : celui de la diffusion isotrope et celui de la diffusion lacunaire |13|



- comportement liquide (toute l'interaction dipolaire est modulée)





Le modèle de la diffusion isotrope a été mis au point par TORREY \mid 13 \mid . La probabilité pour que la molécule effectue un saut d'amplitude r au bout du temps d'attente $\tau_{\rm D}$ s'exprime alors sous la forme :

$$P(r,\tau_{D}) = \frac{1}{4\pi D r \tau_{D}} \exp\left[\frac{-r}{\sqrt{D \tau_{D}}}\right]$$
(IV-26)

Dans la théorie de WOLF |13| on considère que la diffusion dans les solides moléculaires est liée à la migration de lacunes, d'un site à un autre.

Dans ces 2 modèles dynamiques, les expressions mathématiques des temps de relaxation sont beaucoup plus compliquées que leurs homologues déduites du modèle de la marche aléatoire.

Cependant les valeurs de τ_D obtenues avec ces 3 méthodes sont sensiblement analogues et les amplitudes des minima des T₁ sont presque identiques. C'est ainsi que celui du T₁₀ correspond à :

$$T_{1\rho}^{\min} = \frac{4.237 \omega_1}{M_{2i}} \quad \text{modèle de WOLF} \quad (IV-27)$$

$$T_{1\rho}^{\min} = \frac{4\omega_1}{M_{2i}}$$
 modèle isotrope (IV-28)

Il nous semble donc préférable d'utiliser le modèle simple de la marche au hasard, surtout si l'on se souvient que la valeur des temps de relaxation dépend de façon cruciale du degré de pureté du produit utilisé. De plus l'énergie d'activation de $\tau_{\rm D}$ étant souvent de l'ordre de 80 kJ/mole, une diminution de 7°K à la température ambiante correspond à un doublement de $\tau_{\rm D}$.

III -
$$\frac{1}{H}$$
 - T_{1z} et T_{1p} DU CYANOADAMANTANE EN PHASE CUBIQUE

A) FONCTIONS D'AUTOCORRELATION INTRAMOLECULAIRE DIPOLAIRES

Au chapitre II, nous avons vu que dans les phases cubiques (I et I_g), les dipôles C-C \equiv N sont fortement localiséS sur les axes <001> du réseau. Nous avons vu de plus que pour un groupement cyano fixé, la position

de la molécule autour de cet axe pouvait être décrite aussi bien par un modèle de Frenkel à 4 ou 8 positions d'équilibres distinctes que par une probabilité cylindrique constante.

Pour calculer T_{1z} et $T_{1\rho}$ nous avons choisi le modèle axial le plus simple : celui de Frenkel à 4 positions d'équilibres. Mais il faut garder à l'esprit que la notion de positions d'équilibre pour cette rotation perd un peu son sens, car ce modèle à 4 positions moléculaires distinctes correspond déjà à 12 positions différentes pour chaque atome, se déduisant les unes des autres par rotation de 30°.

Avec cette hypothèse, les réorientations moléculaires se décomposent en 2 parties :

* une rotation uniaxiale autour de l'axe dipolaire C-C \equiv N, décrite par le groupe moléculaire C₁₂. Cette rotation est certainement très rapide, puisque ne faisant pas intervenir d'empêchement stérique

* un basculement de cet axe dipolaire entre les axes <001>, décrit par le groupe cristallin ^O. Ce basculement doit être très lent, puisqu'il correspond à un empêchement stérique entre molécules 1° et 2° voisines.

La molécule de cyanoadamantane est rigide, et les fonction de corrélation correspondant à la contribution principale intra-moléculaire peuvent être calculées avec précision. En utilisant les calculs de RIGNY |7|, VIRLET |8| et QUIROGA |9|, on montre que cette contribution peut s'écrire dans ce cas sous la forme :

$$F_{(t)(intra)}^{m} = \frac{1}{r^{6}} \frac{6}{\Sigma} H_{\alpha}^{m} \overline{M}_{\alpha} \overline{Q}_{\alpha} e^{-t/\tau_{\alpha}} = \frac{1}{r^{6}} \langle Y_{2}^{m}[\vec{r}(o)] Y_{2}^{m}[\vec{r}(t)] \rangle \quad (IV-29)$$

* H^m_{α} décrit l'orientation de \vec{H}_{p} par rapport au réseau cristallin cubique. Dans le cas d'une poudre $(y_h = \frac{3}{5})$ on a :

$$H_{\alpha}^{m} = 1 \quad \forall m e t \not \propto$$
 (IV-30)

* $\overline{M}_{\alpha} = \overline{M}_{\alpha+3} \prec |Y_2^{\alpha-1}(\vec{r})|^2$ décrit \vec{r} dans le repère moléculaire : l'axe C-C = N suivant Oz et un carbone tertiaire dans le plan xoz. * $\overline{\mathbb{Q}}_{\alpha}$ décrit l'orientation de l'axe moléculaire C-C \equiv N dans le réseau cubique.

Tous ces coefficients sont donmés par les relations qui se trouvent dans le Tableau IV-3 suivant :

α	$\frac{1}{\tau_{\alpha}}$	16 Q	Ma	$\frac{24}{5}$ H ^O _{α}	$\frac{24}{5}$ H ¹ _{α}	$\frac{24}{5}$ H ² _{α}
1	$\frac{1}{\tau_{T}}$	3(1-y _m)	2(cos ² 0-1) ²			
2	$\frac{1}{\tau_{T}} + \frac{1}{\tau_{r_{1}}}$	4y _m	3 sin ² 20	2(1-y _h)	⁸ yh	2(3-y _h)
3	$\frac{1}{\tau_{\rm T}} + \frac{1}{\tau_{\rm r_2}}$	3-y _m	3 sin ⁴ θ	-		
4	1 ^τ Ε	3y _m -1	2(3cos ² 0-1) ²			
5	$\frac{1}{\tau_{\rm E}} + \frac{1}{\tau_{\rm r_1}}$	4(1-y _m)	3 sin ² 20	(3y _h -1)	(1-y _h)	(1+y _h)
6	$\frac{1}{\tau_{\rm E}} + \frac{1}{\tau_{\rm r_2}}$	1+y _m	3 sin ⁴ θ	9	12	с

TABLEAU IV-3 : Coefficients intervenant dans la relation IV-29.

* y = χ^4 + χ^4 + Z^4 . Les Y, Y, Z sont les coordonnées réduites par rapport aux axes <001> du réseau cristallin cubique de $\vec{H}_0(y_h)$ ou de l'axe moléculaire (y_m) . Dans le cas d'un échantillon de poudre, on a :

 $\bar{y}_{h} = 3/5$ (IV-31)

104-

$$* \frac{1}{\tau_{T}} = \frac{4}{3\tau_{c4}} + \frac{2}{3\tau_{c'2}} + \frac{1}{\tau_{c_{3}}} + \frac{4}{3\tau_{c2}}$$
(IV-32)

$$\frac{1}{\tau_{\rm E}} = \frac{1}{\tau_{\rm C4}} + \frac{1}{\tau_{\rm C'2}} + \frac{3}{2\tau_{\rm C3}}$$
(IV-33)

$$\frac{1}{\tau_{r1}} = \frac{2-\sqrt{3}}{2\tau_{m12}} + \frac{1}{2\tau_{m6}} + \frac{1}{\tau_{m4}} + \frac{3}{2\tau_{m3}} + \frac{2}{\tau_{m2}}$$
(IV-34)

$$\frac{1}{\tau_{r2}} = \frac{1}{2\tau_{m12}} + \frac{3}{2\tau_{m6}} + \frac{2}{\tau_{m4}} + \frac{3}{2\tau_{m3}} + \frac{1}{\tau_{m2}}$$
(IV-35)

 $\tau_{\rm T}$ et $\tau_{\rm E}$ sont les temps de corrélation correspondant respectivement aux représentations irréductibles T et E du groupe cristallin 0. Le temps $\tau_{\rm C\beta}$ représente le temps que la molécule attend avant de se réorienter suivant l'un quelconque des axes appartenant à la classe β correspondante du groupe 0.

 τ_{mp} est le temps que la molécule doit attendre avant d'effectuer une rotation de $\pm \frac{2\pi}{p}$ autour de l'axe C-C \equiv N.

B) $\frac{1}{H} - T_{1z}$ (INTRA) DU CYANOADAMANTANE

a - Expression générale

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

$$J_{pq}^{m}(\omega)(intra) = \int_{Q} \cos(\omega t) F_{pq}^{m}(t)(intra)dt \qquad (IV-36)$$

En utilisant l'expression (IV-1), on obtient :

$$T_{1z}^{-1}(intra) = \frac{2}{5} \gamma^{4} h^{2} I(I+1) \sum_{\alpha=1}^{6} \overline{Q}_{\alpha} \left[H_{\alpha}^{1} L(\omega_{0},\tau_{\alpha}) + 4H_{\alpha}^{2} L(2\omega_{0},\tau_{\alpha}) \right]_{p \neq q}^{\Sigma} \frac{M_{\alpha}^{pq}}{r_{pq}^{6}}$$

$$(IV-37)$$

En introduisant le second moment intra-moléculaire sur poudre (III-21), on trouve l'expression simple suivante :

$$T_{1z}^{-1} = \frac{2}{3} \overline{M}_{2}(intra) \sum_{\alpha=1}^{6} \overline{\psi}_{\alpha} \left[H_{\alpha}^{1}L(\omega_{0},\tau_{\alpha}) + 4H_{\alpha}^{2}L(2\omega_{0},\tau_{\alpha}) \right]$$
(IV-38)

Avec
$$\overline{\psi}_{\alpha} = \overline{Q}_{\alpha} \sum_{p \neq q} \frac{\overline{M}_{\alpha}^{pq}}{p \neq q} \cdot r_{pq}^{-6} \sum_{p \neq q} r_{pq}^{-6}$$
 (IV-39)

On a toujours la relation suivante :

$$\begin{array}{c} 6 \\ \Sigma \\ \alpha = 1 \end{array} \qquad (IV-40)$$

Ψ ₁	$\overline{\psi}_2$	$\overline{\psi}_3$	$\overline{\Psi}_{4}$	$\overline{\psi}_{5}$	$\overline{\Psi}_{6}$
0	0.337	0.205	0.253	0	0.205

<u>TABLEAU IV-4</u> : Valeurs numériques des coefficients $\overline{\Psi}_{\alpha}$ calculés pour le cas du CN-ADM dont, l'axe C-C \equiv N est suivant <001> du réseau cubique.

b - Echantillon de poudre

L'équation (IV-38) nous indique que T_{1z} dépend de l'orientation de $\vec{H_0}$ par rapport aux axes cristallins cubiques exclusivement par les termes H^m_{α} .

l'expression du T_{1z} sur poudre s'écrit donc :

$$\overline{T_{1z}}^{=1} = \frac{2}{3} \overline{M}_{2}(\operatorname{intra}) \sum_{\alpha=1}^{6} \overline{\Psi}_{\alpha} \left[L(\omega_{0}, \tau_{\alpha}) + 4L(2\omega_{0}, \tau_{\alpha}) \right]$$
(IV-41)

c - Extrême narrowing : $\omega_0 \tau_{\alpha} << 1$

En haute température, les mouvements deviennent très rapides et l'on peut remplacer L($\omega,\tau_{\alpha})$ par τ_{α} :

$$T_{1z}^{-1}(intra) = \frac{10}{3} \overline{M}_{2}(intra) \sum_{\alpha=1}^{6} \overline{\psi}_{\alpha} \tau_{\alpha} \qquad (IV-42)$$

Cette expression est identique sur poudre et sur monocristal. Si l'on veut tirer le maximum de renseignements d'une étude sur monocristal, il est donc nécessaire de ne pas se situer en extrême narrowing.

d - Rotations uniaxiales statiques

Les énergies d'activation des 2 types de réorientations étant très à partir d'une certaine température l'un des 2 mouvedifférentes, ment se bloque alors que l'autre persiste encore.

Considérons le cas où les rotations uniaxiales sont bloquées :

$$\tau_{r1} = \tau_{r2} = \infty \rightarrow \tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = \tau_T \text{ et } \tau_4 = \tau_5 = \tau_6 = \tau_E$$
(IV-43)

A partir de l'équation (IV-38), on obtient donc :

 $\alpha = 1$

$$T_{1z}^{-1}(intra) = \frac{10}{3} \overline{M}_{2}(intra) \left\{ \frac{\overline{A}}{3} \left[y_{h} L(\omega_{0}, \tau_{T}) + (3 - y_{h}) L(2\omega_{0}, \tau_{T}) \right] + \frac{1 - \overline{A}}{2} \left[(1 - y_{h}) L(\omega_{0}, \tau_{E}) + (1 + y_{h}) L(2\omega_{0}, \tau_{E}) \right] \right\}$$
(IV-44)
Avec $\overline{A} = \sum_{\alpha=1}^{3} \psi_{\alpha}$ (IV-45)

Cette relation est analogue à celle obtenue dans le cas d'un groupe cubique simple, mais moyennée sur tous les vecteurs se déduisant les uns des autres par symétrie moléculaire C12.

e - Réorientations cubiques statiques

Ce cas correspond au cyanoadamantane au-dessous de 250K (Chapitre II) :

$$\tau_{T} = \tau_{E} = \infty \rightarrow \tau_{2} = \tau_{5} = \tau_{r1} \text{ et } \tau_{3} = \tau_{6} = \tau_{r2}$$
 (IV-46)

Dans ce cas, l'expression de T_{17} est identique à celle de BODEMBERG et MORENO 14 lorsque l'effet d'orientation de l'axe moléculaire par rapport au réseau cristallin n'intervient pas, c'est-à-dire sur poudre ou pour des rotations uniaxiales très rapides.

* <u>Poudre</u> $T_{1z}^{-1}(intra) = \frac{2}{3} \overline{M}_{2}(intra) \left[(\overline{\psi}_{2} + \overline{\psi}_{5})(L(\omega_{0}, \tau_{r1}) + 4L(2\omega_{0}, \tau_{r1})) + (\overline{\psi}_{3} + \overline{\psi}_{6})(L(\omega_{0}, \tau_{r2}) + 4L(2\omega_{0}, \tau_{r2})) \right]$ (IV-47)

* <u>Rotations uniaxiales très rapides</u> : $\omega_0 \tau_r \ll 1$ $T_{1z}^{-1}(intra) = \frac{10}{3} \overline{M}_2(intra) \left[(\overline{\psi}_2 + \overline{\psi}_5) \tau_{r1} + (\overline{\psi}_3 + \overline{\psi}_6) \tau_{r2} \right]$ (IV-48)

$$\overline{\Psi}_{2} + \overline{\Psi}_{5} = \frac{3}{4} \sum_{p \neq q} \sin^{2}2\theta_{pq} \cdot r_{pq}^{-6} / \sum_{p \neq q} r_{pq}^{-6}$$
(IV-49)

$$\overline{\psi}_{3} + \overline{\psi}_{6} = \frac{3}{4} \sum_{p \neq q} \sin^{4} \theta_{pq} \cdot r_{pq}^{-6} \sum_{p \neq q} r_{pq}^{-6}$$
(IV-50)

f - Modèle B.P.P.

A partir du modèle élaboré précédent, on peut retrouver les modèles de diffusion rotationnelle isotrope (τ_i) et uniaxiaux (τ_u) pour un échantillon de poudre ($H_{\alpha} = 1, \forall \alpha$).

* Isotrope

Il suffit de supposer que tous les temps de corrélation τ_α sont égaux :

 $\tau_{\alpha} = \tau_{i} \quad \forall \alpha \quad (IV-51)$

L'expression (IV-41) permet alors de retrouver l'expression B.P.P. classique :

$$\overline{T_{1z}^{-1}} = \frac{2}{3} \quad \overline{M_2} \left\{ L(\omega_0, \tau_i) + 4L(2\omega_0, \tau_i) \right\}$$
(IV-52)

* Uniaxial

Si la réorientation est purement uniaxiale, on a :

 $\tau_{T} = \tau_{F} = \infty$

-107_
On suppose de plus que les temps de corrélation correspondant à cette rotation uniaxiale sont égaux :

$$\tau_{r1} = \tau_{r2} = \tau_{u} \tag{IV-53}$$

L'expression (IV-41) permet alors d'obtenir l'expression usuelle :

$$\overline{\tau_{1z}^{-1}} = \frac{2M_2}{3} \left(\overline{\psi}_2 + \overline{\psi}_3 + \overline{\psi}_5 + \overline{\psi}_6 \right) \left\{ L(\omega_0, \tau_u) + 4L(2\omega_0, \tau_u) \right\}$$
(IV-54)

Avec :

$$\overline{\psi}_2 + \overline{\psi}_3 + \overline{\psi}_4 + \overline{\psi}_5 \cong 0.75$$
 (IV-55)

C)
$$\frac{1}{H} - T_{1p}$$
 (intra) DU CYANOADAMANTANE

a - Expression générale

De façon identique au T_{1z}, on obtient :

$$T_{1\rho}^{-1}(intra) = \frac{2}{3} \overline{M}_{2}(intra) \sum_{\alpha=1}^{6} \overline{\Psi}_{\alpha} \left[\frac{3}{2} H_{\alpha}^{0} L(2\omega_{1},\tau_{\alpha}) + \frac{5}{2} H_{\alpha}^{1} L(\omega_{0},\tau_{\alpha}) + H_{\alpha}^{2} L(2\omega_{0},\tau_{\alpha}) \right]$$
(IV-56)

b - Minimum observé à haute température sur un échantillon de poudre

Dans le cyanoadamantane, on observe (Fig.VI-4) un minimum pour $\rm T_{1z}$ et $\rm T_{1\rho}$ correspondant exclusivement au basculement du dipôle. Dans ce cas, on a :

$$\overline{T_{1z}^{-1}}(\text{intra}) = \frac{2}{3} \overline{M}_{2}(\text{intra}) \begin{bmatrix} 1,4 \\ \Sigma \\ \alpha \end{bmatrix} \overline{\Psi}_{\alpha} \left[L(\omega_{0},\tau_{\alpha}) + 4L(2\omega_{0},\tau_{\alpha}) \right]$$
(IV-57)
$$\overline{T_{1p}^{-1}}(\text{intra}) = \frac{2}{3} \overline{M}_{2}(\text{intra}) \begin{bmatrix} 1,4 \\ \Sigma \\ \alpha \end{bmatrix} \overline{\Psi}_{\alpha} \left[\frac{3}{2} L(2\omega_{1},\tau_{\alpha}) + \frac{5}{2} L(\omega_{0},\tau_{\alpha}) + L(2\omega_{0},\tau_{\alpha}) \right]$$
(IV-58)

-109-

BIBLIO GRAPHIE

- [1] Dieter WOLF "Spin-température and nuclear spin relaxation In Matter : Basic principles and applications" CLARENDON PRESS-OXFORD (1979).
- [2] MANGNESS R.C. and BLOCH F. J.Phys.Soc.Japan (1954), 9, 888
- A. ABRAGAM
 "Les principes du Magnétisme Nucléaire"
 Presses Universitaires de France (1961).
- |4| RUNNELS L.K.
 Phys.Rev.(1964), 134A, 392.
- |5| HUBBARD P.S. Phys.Rev. (1958), 109, 1153.
- |6| GOLDMAN M. "Spin temperature and nuclear magnetic resonance in solids" Oxford (1970)
- |7| RIGNY P. Physica (1972), 59, 707.
- |8| VIRLET J. Thèse Docteur ès Sciences Université de PARIS-SUD (1971)
- |9| QUIROGA L. Thèse Docteur 3ème Cycle Université Pierre et Marie CURIE (1982)
- [10] CHEZEAU J.M. and STRANGE J.H. Phys.Reports (1979), 53, 1.

- |11| RESING H.A. and TORREY H.C.
 Phys.Rev. (1963), 131, 1105.
- |12| Charles P. SLICHTER and David AILON
 Phys.Rev. (1964), 135, A1100
- |14| BODDENBERG B. and MORENO J.R. J. of Mag.Res. (1978), 29, 91.

<u>CHAPITRE</u> V

EFFET D'UNE DISTRIBUTION DE TEMPS DE RESIDENCE SUR LA FORME DES TEMPS DE RELAXATION T1

I - INTRODUCTION

II - DESCRIPTION ET CARACTERISTIQUES DE QUELQUES DISTRIBUTIONS EMPIRIQUES

- 1) Distribution Gaussienne
- 2) Log-Gaussienne
- 3) Cole et Cole
- 4) Fuoss et Kirkwood
- 5) Cole et Davidson

III - INFLUENCE DES DISTRIBUTIONS SUR LE T_{1z}

- 1) Gaussienne
- 2) Log-Gaussienne
- 3) Cole et Cole
- 4) Fuoss et Kirkwood
- 5) Cole et Davidson
- 6) Comparaison des différentes distributions

IV - INFLUENCE DES DISTRIBUTIONS SUR LE $T_{1\rho}$ (RMN) ET SUR F_c (RELAXATION DIELECTRIQUE)

- 1) Τ_{1ρ}
- 2) Relaxation diélectrique

· · · ·

·

.

I - INTRODUCTION

Toutes les théories précédentes de relaxation nucléaire que nous avons considérées(§ chapitre V) ont toujours utilisé l'hypothèse des temps de corrélation uniques. Dans la plupart des cristaux plastiques étudiés à ce jour, les résultats de mesure de temps de relaxation peuvent s'interprêter de façon satisfaisante dans le cadre de cette hypothèse. Seuls quelques exemples sont mentionnés tel que le 3-azabi-cyclo[3,2,2]nonane[1] où des déviations par rapport au modèle habituel sont observées, déviations que l'on a retrouvées de façon évidente dans le cas du CN-ADM vitreux.

En général, l'hypothèse d'un temps de corrélation unique est presque toujours en défaut dans les phases désordonnées solides (par exemple les polymères). Dans ce cas l'énergie d'activation déduite des temps de relaxation longitudinaux est le plus souvent inférieure à celle déduite de la relaxation diélectrique, pour le même mouvement étudié. Les courbes expérimentales de ces temps de relaxation ont généralement des pentes inférieures à celles théoriques |2|.

La première explication donnée à cette modification des temps de relaxation mesurés en RMN est de supposer que les temps de corrélations moléculaires sont distribués [3] : pour un mouvement moléculaire donné il n'existe pas un temps de résidence unique mais une infinité continue de temps de résidence. Physiquement, cette distribution signifie que dans le système moléculaire, l'environnement local perçu par les molécules n'est pas le même pour toutes, ce qui se traduit par une distribution des temps de résidence.

Dans la littérature, les différentes distributions considérées peuvent être classées en deux grandes catégories : celles linéaires et celles logarithmiques que nous noterons désormais respectivement par G et F pour les distinguer.

Lorsqu'on examine une grandeur physique quelconque $M(\tau)$ caractérisée par le temps de corrélation τ , ce que l'on observe expérimentalement, si ce temps τ devient distribué, est la grandeur :

$$M_{exp} = \int_{0}^{\infty} M(\tau) G(\tau) d\tau \quad avec \quad \int_{0}^{\infty} G(\tau) d\tau = 1 \quad (V-1)$$

ou

$$M_{exp} = \int_{-\infty}^{\infty} M(z) F(z) dz \quad avec \quad \int_{-\infty}^{\infty} F(z) dz = 1 \quad (V-2)$$

avec z = Ln $(\frac{\tau}{\tau_m})$; τ_m est le temps de corrélation correspondant à la valeur maximale de F(z)

II - DESCRIPTION ET CARACTERISTIQUES DE QUELQUES DISTRIBUTIONS EMPIRIQUES

Nous avons envisagé les 5 distributions les plus courantes suivantes : |4|

- G : Gaussienne
- F : Log-Gaussienne, Cole et Cole, Fuoss et Kirkwood, et Cole et Davidson

Toutes ces distributions sont symétriques (en τ ou en z) sauf celle de Cole et Davidson.

1) DISTRIBUTION GAUSSIENNE

$$G(\tau) = \frac{1}{\alpha\sqrt{2\pi}} \exp\left\{\frac{-(\tau - \tau_m)^2}{2\alpha^2}\right\}$$
(V-3)

 α = caractérise l'amplitude de la distribution ; l'absence de celle-ci correspond à α = 0. On peut calculer la largeur relative à mi-hauteur correspondant à cette distribution :

$$\Delta r = 2.35 \frac{\alpha}{\tau_{\rm m}} \tag{V-4}$$

Puisque cette distribution est symétrique, le temps de corrélation moyen est identique à τ_m : $\langle \tau \rangle = \tau_m$ (V-5) 2) LOG-GAUSSIENNE

$$F(z) = \frac{1}{\alpha' \sqrt{2\pi}} \exp\left\{\frac{-z^2}{2\alpha'^2}\right\}$$
(V-6)

 α^{\prime} = 0 correspond à l'absence de distribution

 $\Delta r = 2. \, \mathrm{Sh}\left(\alpha' \sqrt{2 \mathrm{Ln}(i)}\right) \tag{V-7}$

$$\langle \tau \rangle = \tau_{\rm m} \exp(\frac{\alpha'^2}{2})$$
 (V-8)

3) COLE ET COLE |5|

$$F(z) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin\gamma\pi}{Ch(\gamma z) + \cos\gamma\pi}$$
(V-9)

γ > 0

 γ = 1 correspond à l'absence de distribution

$$\Delta r = 2 \text{ Sh} \left\{ \frac{1}{\gamma} \text{ Arg Ch}(2 + \cos \gamma \pi) \right\}$$
 (V-10)

4) FUOSS ET KIRKWOOD |6|

$$F(z) = \frac{\beta}{\pi} \frac{\cos(\frac{\beta\pi}{2}) \operatorname{Ch}(\beta z)}{\cos^{2}(\frac{\beta\pi}{2}) + \operatorname{Sh}^{2}(\beta z)}$$
(V-11)

β > 0

L'absence de distribution correspond à $\beta = 1$

$$\Delta r = 2 \operatorname{Sh}\left[\frac{1}{\beta} \operatorname{Arg} \operatorname{Ch}(a)\right]$$
 (V-12)

avec
$$a = \cos^2(\beta \frac{\pi}{2}) + \sqrt{\left[\cos^2(\beta \frac{\pi}{2}) - \frac{1}{2}\right]^2 + \frac{3}{4}}$$
 (V-13)

5) COLE ET DAVIDSON [7]

$$F(z) = \frac{\sin \delta \pi}{\pi} (e^{-z} - 1)^{-\delta} \quad \text{si } z < 0$$
 (V-14)
$$F(z) = 0 \quad \text{si } z > 0$$

.117

 $\delta > 0$ $\delta = 1$ correspond à l'absence de distribution

III - INFLUENCE DES DISTRIBUTIONS SUR LE T_{1z}

Dans le cas d'une diffusion rotationnelle isotrope à temps de résidence unique $\tau_{\rm m},$ on a montré (§ chapitre IV) :

$$T_{1z}^{-1}(\tau) = \frac{2}{3} \Delta M_2 \left\{ \frac{\tau}{1+\omega^2 \tau_m^2} + \frac{4\tau}{1+4\omega^2 \tau_m^2} \right\}$$
(V-15)

Si on tient compte de la distribution des temps de résidence, on doit utiliser (V-1 ou 2) avec $M(\tau) = T_{1\tau}^{-1}(\tau)$.

Les figures (V-1 à 5) ont été tracées pour une fréquence de Larmor de 200 MHz en utilisant une valeur de ΔM_2 intramoléculaire correspondant à une rotation uniaxiale : $\Delta M_2 = 12.4 \text{ G}^2$ dans le cas du CN-ADM. Nous avons supposé que le temps de résidence τ_m , correspondant au maximum de la distribution suit une loi d'Arrhénius. Le facteur préexponentiel τ° et l'énergie d'activation ΔH de cette loi d'Arrhénius ont été déterminé par les valeurs de T_{1z} mesurées en phase plastique :

$$\tau_{m} = 3.9 \times 10^{-14} \exp(\frac{T_{o}}{T}) (s) \qquad (V-16)$$

$$\tau_{o} = -1206 \ K$$
1) GAUSSIENNE (Figure V-1)

 $T^{}_{1z}$ en extrême narrowing ($\omega\tau_{m}<<$ 1) est indépendant de α :

$$T_{1z}^{-1} = \frac{10}{3} \Delta M_2 \tau_m \quad \forall \alpha$$
 (V-17)

Le minimum du T_{1z} ainsi que sa valeur en basse température ($\omega \tau_m >> 1$) ne dépendent que très légèrement de α . Les énergies d'activation en haute et basse température restent identiques à To. 2) LOG-GAUSSIENNE (Figure V-2)

Les courbes Log T_{1z} = $f(\frac{10^3}{T})$ restent toujours des V symétriques de pente T₀, quel que soit α' :

$$\Gamma_{1z}^{-1} = \frac{4\Delta M_2}{3\omega^2 \tau_m} \exp(\frac{\alpha'^2}{2}) \quad \text{si } \omega \tau_m >> 1$$
 (V-18)

$$T_{1z}^{-1} = \frac{10}{3} \Delta M_2 \tau_m \exp(\frac{\alpha'^2}{2}) \quad \text{si} \quad \omega \tau_m << 1.$$
 (V-19)

3) COLE ET COLE (Figure V-3)

L'équation (V-2) peut être résolue analytiquement pour les 2 fonctions $M(\tau)$ intervenant en RMN et relaxation diélectrique :

$$\frac{\tau_{m}}{1+\omega^{2}\tau_{m}^{2}} \rightarrow \frac{0.5 \sin(\gamma \pi/2)/\omega}{Ch[\gamma \ln(\omega \tau_{m})]+\cos(\gamma \frac{\pi}{2})} \qquad (V-20)$$

$$\frac{1}{1+\omega^{2}\tau_{m}^{2}} \rightarrow \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{Sh\left[\gamma \ln(\omega \tau_{m})\right]}{Ch\left[\gamma \ln(\omega \tau_{m})\right] + cos(\gamma \frac{\pi}{2})} \right\}$$
(V-21)

Suivant que l'on est en longue corrélation ($\omega\tau_m>>$ 1) ou en courte corrélation ($\omega\tau_m<<$ 1) on obtient :

$$T_{1z}^{-1} = \frac{4\Delta M_2}{3\omega^2 \tau_m} (\omega \tau_m)^{1-\gamma} \sin(\gamma \frac{\pi}{2}) (\frac{1}{2} + \frac{1}{2^{\gamma}}) \quad \text{si} \quad \omega \tau_m >> 1$$
 (V-22)

$$T_{1z}^{-1} = \frac{10}{3} \Delta M_2 \tau_m (\omega \tau_m)^{\gamma - 1} \sin(\gamma \frac{\pi}{2}) \frac{1 + 2^{1 + \gamma}}{5} \quad \text{si} \quad \omega \tau_m << 1$$
 (V-23)

La courbe Log $(T_{1z}) = f(\frac{10^3}{T})$ est toujours un V symétrique de pente variable γT_0 .

4) FUOSS-KIRKWOOD (Figure V-4)

De même que pour la distribution de Cole et Cole, on peut obtenir des expressions analytiques simples :

$$\frac{\tau_{m}}{1+\omega^{2}\tau_{m}^{2}} \rightarrow \frac{\beta}{\omega} \frac{(\omega\tau_{m})\beta}{1+(\omega\tau_{m})^{2\beta}} \qquad (V-24)$$

$$\frac{1}{1+\omega^{2}\tau_{m}^{2}} \rightarrow \frac{\beta}{1+(\omega\tau_{m})^{2\beta}}$$
(V-25)

Suivant que l'on est en longue ou courte corrélation, on obtient :

$$T_{1z}^{-1} = \frac{4\Delta M_2}{3\omega^2 \tau_m} (\omega \tau_m)^{1-\beta} \beta(\frac{1}{2} + \frac{1}{2^{\beta}}) \qquad \text{si} \qquad \omega \tau_m >> 1$$
 (V-26)

$$T_{1z}^{-1} = \frac{10}{3} \Delta M_2 \tau_m (\omega \tau_m)^{\beta - 1} \beta \frac{1 + 2^{1 + \beta}}{5} si \omega \tau_m << 1$$
 (V-27)

La courbe Log T_{1z} = $f(\frac{10^3}{T})$ est toujours un V symétrique de pente variable β T₀.

5) COLE ET DAVIDSON (Figure V-5)

Comme précédemment, on obtient des expressions analytiques simples :

$$\frac{\tau_{m}}{1+\omega^{2}\tau_{m}^{2}} \rightarrow \frac{1}{\omega} (\cos \phi)^{\delta} \sin(\delta \phi) = \frac{\sin \left[\delta \operatorname{Arctg}(\omega \tau_{m})\right]}{\omega(1+\omega^{2}\tau_{m}^{2})^{\delta/2}} \qquad (V-28)$$

$$\frac{1}{1+\omega^{2}\tau_{m}^{2}} \rightarrow (\cos \phi)^{\delta} \cos(\delta \phi) = \frac{\cos \left[\delta \operatorname{Arctg}(\omega \tau_{m})\right]}{(1+\omega^{2}\tau_{m}^{2})^{\delta/2}} \qquad (V-29)$$

$$\operatorname{Avec} \phi = \operatorname{Arctg}(\omega \tau_{m})$$

La courbe Log $T_{1z} = f(\frac{10^3}{T})$ est comme F(z) une courbe dissymétrique (sauf pour $\delta = 1$) de pente δT_0 et T_0 respectivement en longue ou courte corrélation : $T_{1z}^{-1} = \frac{4\Delta M_2}{3\omega^2 \tau_m} (\omega \tau_m)^{1-\delta} \sin(\delta \frac{\pi}{2}) (\frac{1}{2} + \frac{1}{2^{\delta}}) \quad \text{si} \quad \omega \tau_m >> 1 \quad (V-30)$

 $T_{1z}^{-1} = \frac{10}{3} \Delta M_2 \tau_m \delta$ si $\omega \tau_m << 1$ (V-31)

6) COMPARAISON DES DIFFERENTES DISTRIBUTIONS

La distribution Gaussienne (Figure V-1) n'a que très peu d'effet sur le T_{1z} . De plus, en longue corrélation T_{1z} diminue légèrement jusqu'à $\alpha = 0.42$ (-20%) puis recroît et dépasse la valeur correspondant à l'absence de distribution. Ce comportement est tout à fait incapable d'expliquer l'évolution expérimentale du T_{1z} et cette distribution peut donc être écartée.

On peut de même écarter la distribution log Gaussienne car l'énergie d'activation du T_{17} reste constante, ce qui n'est pas le cas expérimentalement.

Les distributions de COLE ET COLE et FUOSS) et KIRKWOOD sont équivalentes, car elles ont la même forme $F(\tau/\tau_m)$ (Figure V-6) et elles donnent des évolutions en température de T_{1z} identiques à condition de prendre $\beta < \gamma < 1$ (Figure V-7).

Ceci est aussi visible sur la figure (V-7) représentant l'évolution de T_{17}^{min} en fonction des paramètres β , γ , δ .

Pour les trois distributions plausibles (COLE et COLE, FUOSS et KIRKWOOD et COLE ET DAVIDSON) en longues corrélations, T_{1z} n'est plus proportionnels à ω_0^2 . On obtient alors (x = β , γ ou δ) :

$$T_{1z} \propto \omega_0^{1+x}$$

Nous pouvons donc considérer que nous n'avons réellement que 2 types de distributions possibles, toutes deux logarithmiques, une non symétrique (COLE ET DAVIDSON) et une symétrique (COLE et COLE ou FUOSS et KIRKWOOD).

IV - INFLUENCE DES DISTRIBUTIONS SUR LE $T_{1\rho}$ (RMN) ET SUR F_c (RELAXATION DIELECTRIQUE)

1) <u>Τ</u>1ρ

.

Dans le cas où l'on considère la zone du minimum du $T_{1\rho}$ avec un champ de blocage $H_1 = \omega_1/\gamma$, si l'on utilise un modèle de diffusion rotation-nelle isotrope à temps de résidence unique, on obtient :

$$T_{1\rho}^{-1} \cong \Delta M_2 \frac{\tau}{1+4\omega_1^2 \tau^2}$$
 (V-32)

Dans le cas où une distribution existe, cette expression doit être moyennée à l'aide des équations (V-1 et 2).

On constate que l'évolution relative en température du $T_{1\rho}$ est presque identique à celle du T_{1z} (Figures V-1 à 5).

2) RELAXATION DIELECTRIQUE (ANNEXE I)

En relaxation diélectrique, on mesure la permittivité complexe $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega)$. Lorsque l'on utilise l'hypothèse d'une rotation diffusionnelle isotrope non distribuée, on obtient (Annexe I) :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{s} - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^{2} \tau^{2}}$$
 (V-33)

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_{s} - \varepsilon_{\infty}) \frac{\tau}{1 + \omega^{2} \tau^{2}}$$
(V-34)

 ε_{s} et ε_{∞} correspondent respectivement à la permittivité statique et à celle électronique induite à très haute fréquence. Lorsque le temps de résidence n'est pas unique, les 2 expressions précédentes doivent être moyennées par: (V-1 et 2).

Très souvent en relaxation diélectrique on mesure l'évolution en température de la fréquence critique F_c correspondant au maximum de $\varepsilon^{"}(\omega)$.

L'équation (V-34) montre que le maximum de $\varepsilon''(\omega)$ correspond au minimum du T₁ en RMN. On constate sur les figures (V-1 à 4) que quelles que soient les distributions utilisées ainsi que leur largeur, le minimum du T₁ est observé à une température et donc une fréquence critique, constantes. La fréquence critique F_c et donc l'énergie d'activation mesurée en relaxation diélectrique est indépendante de l'existence de distribution symétrique.

Lorsqu'il existe une distribution assymétrique la température du T_{1min} , donc F_c , varient (Figure V-5). Cependant la variation d'énergie d'activation correspondant en relaxation diélectrique est moindre que celle en RMN.











-127-









-131-

Biblio GRAPHIE

- |1| LARSEN D.W. et STRANGE J.H. J.Phys.Chem. (1980) 84, 1944
- |2| POWLES and MANSFIELD Polymer (1962) 3, 336 and 339.
- |3| GUTOWSKY, SAIKA, TAKEDA and WASSNER J.Chem.Physics (1957), 27, 534.
- |4| CONNOR T.H. Trans.Faraday Soc. (1964),60, 1574.
- [5] COLE K.S. and COLE R.H. J.Chem.Phys. (1941), 9, 341.
- |6| KIRKWOOD J.G. and FUOSS R.M. J.Chem.Phys. (1941), 9, 329.
- |7| DAVIDSON D.W. and COLE R.H. J.Chem.Phys. (1951) 19, 1484.

•

<u>CHAPITRE VI</u>

RESULTATS EXPERIMENTAUX

- I APPAREILLAGE UTILISE EN RMN
 - A) Caractéristiques générales des spectromètres
 - B) Variations thermiques
 - C) Utilisation des spectromètres mis à notre disposition
 - 1 CXP 100 et 200
 - 2 AM 400
- II RESULTATS EXPERIMENTAUX
 - 1) Relaxation nucléaire longitudinale dans les phases cubiques
 - A T_{1z} aux hautes températures (310 < T < T_f)
 - B Températures intermédiaires ($T_q < T < 310^{\circ}$ K)
 - C Phase vitreuse (I_g)
 - 2) T_{1z} dans la phase monoclinique (II) à ω_0 = 100 MHz
 - 3) T_{10}^{1-} dans la phase plastique (I)

I - APPAREILLAGE UTILISE EN RMN

Nous avons disposé de 3 spectromètres RMN à transformée de Fourier : CXP 100, CXP 200 et AM 400.

A) CARACTERISTIQUES GENERALES DES SPECTROMETRES

Dans ces 3 spectromètres, le champ statique \vec{H}_{o} est obtenu à l'aide d'une bobine supra-conductrice en alliage N_{b} - T_{i} plongée dans un bain d'hélium liquide (4.2 °K) et parcourue par un courant électrique constant dont la valeur varie de 30 à 50 Ampères suivant le spectromètre. Avec de telles bobines, on obtient des champs magnétiques très stables pouvant atteindre 14 Teslas. On diminue l'évaporation de l'hélium liquide en isolant celui-ci du milieu extérieur par 2 enceintes concentriques contenant l'une un vide très poussé (10⁻⁶ Torr) et l'autre un bain d'azote liquide (77 K). Le solénoïde reste supra-conducteur tant que sa température est inférieure à 17 K (Fig.VI-1).

L'onde radiofréquence est produite par un oscillateur à quartz programmable par pas de 0.1 Hz (Fig.VI-2). Cette onde radiofréquence sinusoïdale est envoyée dans un circuit déphaseur permettant de disposer à tout moment de 4 tensions sinusoïdales de même amplitude, déphasées de 0, 90, 180, 270°. Ces 4 tensions sont envoyées dans un ampli RF haute puissance par l'intermédiaire de 4 portes commandées par le "générateur d'impulsion" commandé lui-même par un ordinateur relié à une console de commande. Suivant que l'on ferme en même temps 1 ou 2 portes, on dispose donc à la sortie de l'ampli RF d'une tension ayant tous les déphasages compris entre 0 et 360° par pas de 90° ou de 45°.

Des programmes spéciaux (écrits suivant la nécessité de l'expérience) permettent de sélectionner le type de porte qui doit être ouverte ainsi que sa durée d'ouverture. Le passage de l'onde RF sélectionnée puis amplifiée dans une bobine d'émission contenant l'échantillon permet de créer dans celuici le champ RF \vec{H}_1 . La même bobine d'émission sert également à la réception du signal temporel s(t, ω_0) correpondent au F.I.D . Ce signal



- BU
- 1 : Orifice pour remplissage d'He
 2 : Orifice pour remplissage d'Azote
 3 : Azote Liquide
- 4 : Enceinte avec un vide très poussé
- 5 : Hélium liquide
- 6 : Bobine supraconductrice

FIGURE VI-1 : Schéma d'un aimant supraconducteur utilisé dans les spectromètres R.M.N. actuels.

-138 -



139-

RF d'intensité très faible est amplifié puis transformé en signal BF par une détection de phase synchrone sur ω : on multiplie le signal s(t, ω_0) par les signaux à 0° et 90° issus de l'oscillateur à quartz (ω) ce qui permet d'obtenir 4 signaux : S(t, ω_0^{\pm}) et S(t, $(\omega_0^{\pm})_{\rho}$ + $\frac{\pi}{2}$).

Après un filtrage BF passe-bas, les 2 signaux sont échantillonnés puis accumulés avant d'être convertis par transformée de Fourier en signaux de dispersion et d'absorption $U(\omega-\omega_0)$ et $V(\omega-\omega_0)$. Un oscilloscope permet de visualiser les signaux temporels ou fréquentiels.

B) VARIATIONS THERMIQUES

Nous avons utilisé le contrôleur de température BVT-1000 de Bruker qui fonctionne toujours par réchauffement d'un gaz. Suivant que la température désirée est supérieure ou inférieure à celle ambiante, le gaz est soit de l'air sec à 300 K, soit de l'azote vers 90 K. Dans les 2 cas la résistance de chauffage est placée dans le lule d'arrivée des gaz (Fig.VI-3). Dans le cas où on travaille en basse température une résistance d'un Ohm est placée au bout d'une tige métallique plongée dans un Dewar rempli d'azote liquide. Le passage d'un courant électrique dans cette résistance permet par effet Joule de transformer plus ou moins l'azote liquide en azote gazeux qui est acheminé vers l'échantillon. Avec ces dispositifs nous avons obtenu des températures comprises entre 110 et 430 K et des vitesses de refoidissement de l'ordre de 70°K/min.

C) UTILISATION DES SPECTROMETRES MIS A NOTRE DISPOSITION

1 - CXP 100 et 200

Les spectromètres CXP 100 et 200 Brucker offrent d'excellentes conditions expérimentales pour étudier la relaxation nucléaire dans les solides en général et dans le CN-ADM en particulier. En effet, les temps d'impulsions RF ajoutés aux temps morts électroniques sont toujours très courts devant le temps de relaxation spin-spin T_2 (voir tableau VI-1 et 2). Cela signifie que l'amplitude du champ H_1 RF généré dans la bobine d'émission est trés

supérieure à la largeur des raies de résonance exprimée en Gauss (§ Chapitre III). Ces deux spectromètres ont été donc utilisés pour étudier



FIGURE VI-3 : Contrôleur de température ; montage expérimental.

la relaxation spin-réseau T_{1z} du proton dans toutes les phases du cyanoada-mantane.

Toutes les mesures ont été faites exclusivement à l'aide de la séquence d'impulsions $(\frac{\pi}{2} - \Delta t - \frac{\pi}{2})$ décrites dans le chapitre III. Le CXP 100 a été également utilisé pour analyser la relaxation spin-réseau dans le trièdre tournant $T_{1\rho}$ dans la phase plastique. Le champ de blocage a été de 5, 10 et 20 Gauss et la méthode de mesure employée est celle décrite au chapitre III.

2 - AM 400

Cet appareil est conçu spécialement pour l'étude de la relaxation nucléaire dans l'état liquide.

Cependant, son utilisation s'est avérée possible pour mesurer le T_{1z} proton dans la phase plastique du CN-ADM en utilisant la séquence d'impulsions $(\frac{\pi}{2} - \Delta t - \frac{\pi}{2})$. La validité de nos mesures a été assurée d'une part par le fait que la courbe d'absorption enregistrée est identique à celle obtenue sur les spectromètres CXP et d'autre part par la cohérence des valeurs de T_{1z} issues de l'AM 400 et des CXP. Toutefois, les mesures de T_{1z} sur l'AM 400 n'ont pu être effectuées que dans un domaine de température limité : 240 < T < 400°K. En effet, cet appareil possède l'inconvénient d'avoir une capacité d'accord du "tunning" de la tête de mesure mal isolée thermiquement. Lorsque la température devient inférieure à 240°K, cette capacité se bloque et l'adaptation de la tête de mesure devient impossible. Ceci a pour conséquence d'augmenter exagérément les temps d'impulsion.

D'autre part, il n'est pas souhaitable - paraît-il - de faire des mesures à des températures situées au-delà de 400°K sur l'AM 400.

Mouvements	"Τ ₂ " μs	∆(G)
Endosphériques	30	2.3
Uniaxiaux	10	6.9
Absents	5	13.8

<u>TABLEAU VI-1</u>: Valeurs de T_2 dans le cas du CN-ADM. \triangle est la l'argeur lolule d'minhouteur.

- 143-

	CXP 100 et 200	AM 400
Puissance RF (w)	1000	100
H _{1,max} (G)	58	8
<i>temps</i> min du π/2(µs) ¹ H	1	7
Temps mort électro- nique (en ¹ H)µs	4	5

<u>TABLEAU VI-2</u> : Quelques caractéristiques principales des spectromètres CXP et AM 400.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons représenté sur la figure VI-4 les valeurs des temps de relaxation longitudinaux proton $T_{1\rho}$ et T_{1z} que nous avons mesurésà différents ω_0 : 100, 200 et 400 MHz. Les méthodes expérimentales utilisées ont été indiquées dans le paragraphe précédent. Nous y avons également reporté les anciennes mesures de T_{1z} relatives à la phase plastique faites par A. ARNAUD et M.L. SHOUTREETEN à 60 MHz. Nous y avons adjoint aussi quelques mesures de T_{1z} effectuées à 30 MHz par M. CASTELAIN et R. DECRESSAIN dans le Laboratoire de J. VIRLET*. Ces dernières mesures concernent les phases plastique (I) et monoclinique (II). Toutes ces séries de mesure sont représentées par des points différents sur la figure VI-4.

1) RELAXATION NUCLEAIRE LONGITUDINALE DANS LES PHASES CUBIQUES

A - T_{1z} aux hautes températures (310 < T < T_{f})

Dans ce domaine de température, le comportement de T_{1z} mesuré aux différentes fréquences a un aspect tout à fait classique : les minima que

^{*} Nous remercions le Docteur J. VIRLET de nous avoir permis l'accès à son Laboratoire.


dans le cyanoadamantane solide.

-144-

nous avons pu observer sont inversement proportionnels à H_0 et en bon accord avec les valeurs théoriques. Les valeurs en longue corrélation ($\omega_0 \tau >> 1$) sont approximativement proportionnelles à H_{σ}^{2} .

Tout ceci indique que la relaxation nucléaire dans ce domaine de température est due à la modulation de l'interaction dipôlaire par un mouvement dont la fonction de corrélation est décrite par une exponentielle. L'étude du second moment (§ chapitre III) a permis de mettre en évidence la nature de ce mouvement : il s'agit du basculement de l'axe dipôlaire C-C \equiv N. Celui-ci fait intervenir de l'empêchement stérique entre molécules 1^{ères} et 2^{èmes} voisines, ce qui correspond à l'importante valeur de l'énergie d'activation fournie par le comportement asymptotique de T_{1z} pour $\omega_0 \tau >> 1$.

B - Températures intermédiaires (T $_{g}$ < T < 310 °K)

A partir de T = 310°K, le temps de relaxation T_{1z} devient indépendant de la fréquence $\omega_0/2\pi$ (Figure VI-4), mais reste dépendant de la température avec une énergie d'activation très inférieure à celle observée à haute température. Ce changement de comportement de T_{1z} signifie que le mécanisme de relaxation nucléaire efficace dans cette gamme de température est différent de celui observé à haute température.

 $\exists \ell$ est du à l'intervention d'un autre type de mouvements dont le temps de corrélation est tel que : $\omega_0 \tau \ll 1$. Il s'agit certainement du mouvement de rotation uniaxiale suffisamment rapide pour être le seul mouvement encore visible en T₁₇ aux basses températures.

Les mesures de T_{1z} dans la zone de température comprise entre T_g et 240°K n'ont pas été faites par crainte que l'échantillon de CN-ADM recristallise (complètement ou partiellement) vers sa phase monoclinique.

 $C - Phase vitreuse (I_g)$

Avec une vitesse de descente en température (70°K/min) tolérée par notre système de refroidissement, nous avons réussi à passer de la température 300°K à 140°K en environ deux minutes. Cette vitesse de trempe a été suffisante pour éviter la recristallisation de l'échantillon de CN-ADM vers sa phase ordonnée (II) et passer vers l'état vitreux. La réussite de nos trempes a été à chaque fois vérifiée par le profil et la largeur de la raie de résonance nucléaire qui sont différents de ceux de la phase monoclinique (II).

Dans la phase vitreuse les valeurs de T_{1z} obtenues à T_g sont en bon accord avec l'extrapolation des valeurs expérimentales mesurées entre 310°K et 240°K. Le passage vers l'état vitreux n'est signalé par aucune discontinuité décelable sur la valeur de T_{1z}. On en déduit donc que dans la phase vitreuse, la relaxation nucléaire observée est liée au mouvement de rotation uniaxiale des phases (I) et (I'). Cependant, les valeurs de T_{1z} au-dessous de T_g présentent un aspect "anormal" inexplicable avec un modèle de mouvement à temps de corrélation unique obéissant à une loi d'Arrhénius. En effet (Fig.VI-4) les valeurs mesurées de T_{1z} varient très peu avec la température.

De plus la dépendance en champ de T_{1z} aux minima et en longue corrélation ($\omega_0 \tau >> 1$) n'est pas proportionnelle respectivement à ω_0 et ω_0^2 . On tentera d'interpréter ce comportement "anormal" par des distributions de temps de résidence moléculaires liées à l'inhomogénéité de l'ordre local dans la phase vitreuse.

2) <u>T_{1z}</u> DANS LA PHASE MONOCLINIQUE (II) A ω_0 = 100 MHz

A partir de la phase trempée, nous avons fait monter la température de l'échantillon jusqu'à 220 K. Nous l'y avons laissé pendant environ deux heures pour lui permettre une recristallisation complète vers sa phase monoclinique. La température a été ensuite remontée lentement jusqu'à 273°K. A cette température, nous nous sommes assurés que la transition II \rightarrow I n'a pas eu lieu et qu'on est toujours en phase monoclinique. Les mesures de T_{1Z} ont alors été effectuées en descendant en température par pas de 10°C environ. On s'était rendu compte qu'il est inutile de descendre trop bas en température car le T_{1Z} devient très vite trop long pour être mesuré avec une précision acceptable. Dans cette phase, le seul mouvement existant correspond à la rotation uniaxiale d'ordre 3 de la molécule. Les études structurales ont montré que l'encombrement stérique correspondant à ce mouvement est très important et par conséquent son temps de résidence doit être long. Nous sommes donc en longue corrélation ($\omega_0 \tau >> 1$) et le T_{1z} est alors proportionnel à ω_0^2 . Sur la figure VI-4 nous avons représenté les mesures faites par nos soins à 100 MHz et celles effectuées à 30 MHz par R. DECRESSAIN et M. CASTELAIN dans le Laboratoire de J. VIRLET.

Les mesures à 200 MHz n'ont pas été faites à cause des valeurs très longues que prend T_{1z} à cette fréquence.

3) $\underline{T}_{1\rho}$ DANS LA PHASE PLASTIQUE (I)

Entre 240°K et 385°K, la vitesse de relaxation de l'énergie Zeemann dans le référentiel tournant (T_{1p}) est exclusivement contrôlée par le mouvement de basculement de l'axe C-C \equiv N. Ce mouvement intervient sur le T_{1z} à plus haute température (T > 310°K). Les valeurs de T₁e représentées sur la figure VI-4 ont été mesurées uniquement sur le CXP 100, car le CXP 200 et l'AM 400 ne sont pas équipés pour effectuer de telles mesures. Nous avons alors utilisé des champs de blocage H₁ de 5, 10 et 20 Gauss. Les valeurs expérimentales de T_{1p} sont tout à fait cohérentes entre elles : identiques lorsque $\omega_1 \tau_c \ll 1$, proportionnelles à ω_1^2 lorsque $\omega_1 \tau_c \gg 1$ et les minima sont bien proportionnels à ω_1 . De plus, l'extrapolation de la zone linéaire de T₁e (280°K \lt T \lt 400°K) vers la fusion ($\omega_0 \tau_c \lll 1$) permet de retrouver les valeurs de T_{1z} au rapport classique 10/3 près.

Cependant les minima des T_{1z} et T_{1p} ne suivent pas la relation théorique (IV-10) : $\frac{T_{1z}^{\min}}{T_{1p}^{\min}} = \frac{\omega_0}{4\omega_1}$. Les minima du T_{1p} sont 1.6 fois trop

élevés par rapport à la théorie. Cette différence pourrait être consécutive à une sous-estimation dans un rapport 1.6 du champ de blocage H_1 . Dans ce cas, cette erreur aurait dû se répéter pour les 3 champs H_1 , ce qui semble difficilement admissible. Lorsqu'on regarde la littérature, on constate que ce phénomène est général et que le minimum de $T_{1\rho}$ obtenu expérimentalement est toujours trop élevé par rapport à la valeur théorique. Le rapport entre les minimas expérimentaux et théoriques est en général beaucoup plus élevé que le nôtre et il ne descend que rarement à la valeur 2. Ce décalage entre valeurs théoriques et expérimentales n'est pas non plus explicable par une distribution des temps de résidence du mouvement de basculement de l'axe C-C = N. En effet, l'étude par relaxation diélectrique de ce mouvement montre que le paramètre de distribution déduit de la représentation colecole vaut 0.92 aux températures où sont observés les minimas des $T_{1\rho}$. Or, il devrait être égal à 0.7 pour que les valeurs mesurées et calculées coïncident. De plus, on constate sur la figure VI-5 que l'énergie d'activation déduite du comportement assymptotique du $T_{1\rho}$ pour $\omega_1 \tau \ll 1$ ou >> 1 est identique à celle déduite du T_{1z} à plus haute température ; ceci est aussi difficilement conciliable avec l'hypothèse de distributions. Nous pensons plutôt que ce comportement anormal de $T_{1\rho}$ au niveau du minimum correspond véritablement à un problème de fond lequel nous ne disposons, à l'heure actuelle d'aucune solution satisfaisante.

Enfin, lorsque l'on approche de la fusion le T_{1p} redécroît brutalement (Fig.VI-4). Cette décroissance s'interprète par l'apparition de mouvements d'auto-diffusion

moléculaires.

<u>CHAPITRE VII</u>

INTERPRETATION QUANTITATIVE DES RESULTATS R.M.N. ET COMPARAISON AVEC CEUX OBTENUS PAR LES

AUTRES TECHNIQUES

I - PHASE MONOCLINIQUE

- II PHASE PLASTIQUE
 - A) Modèle utilisé
 - B) Première détermination de τ_{c3} et τ_{m12}
 - C) Affinement de τ_{c3} et de τ_{m12} sur les valeurs expérimentales de T_{1z} mesurées à ω_0 = 100 MHz.
 - D) Affinement de τ_{c3} sur le T₁₀ à ω_0 = 100 MHz
 - E) Autodiffusion (τ_D)
- III PHASE VITREUSE
- IV DISCUSSION ET COMPARAISON DES RESULTATS PRECEDENTS AVEC CEUX ISSUS DES AUTRES TECHNIQUES EXPERIMENTALES
 - A) τ_{c3} dans la phase plastique
 - B) τ_{m12} dans la phase plastique
 - C) $\tau_{m/3}$ dans la phase monoclinique
 - D) phase vitreuse
- V EXPERIENCE DE ¹H RMN SUR MONOCRISTAL

I - PHASE MONOCLINIQUE

Dans la phase monoclinique ordonnée, il n'existe qu'une seule position d'équilibre pour la molécule sur son site. Elle ne peut effectuer que des rotations uniaxiales d'ordre 3 entre positions indiscernables. Le temps de relaxation Zeeman T_{1z} est alors décrit par l'équation (IV-47) avec : $\tau_{n_1} = \tau_{n_2} = \frac{2\tau_{m_3}}{3}$.

Comme on est en longues corrélations : $\omega_0 \tau_{m3} >> 1$, cette équation se simplifie et devient :

$$T_{1z} = \frac{\omega_0^2 \tau_{m3}}{2(\overline{\psi}_2 + \overline{\psi}_3 + \overline{\psi}_5 + \overline{\psi}_6)} / \overline{M_2}(\text{intra})$$

avec $\overline{\psi}_2$ + $\overline{\psi}_3$ + $\overline{\psi}_5$ + $\overline{\psi}_6$ = 0.747 (Voir Tableau IV-4)

En affinant les valeurs de T_{17} obtenus à 30 MHz à l'aide de la relation précédente, nous avons obtenu :

 $\tau_{m3} = 1.6 \times 10^{-15} \exp(4962/T)(s)$

Les quelques valeurs expérimentales de T_{1z} mesurées à 100 MHz sont en bon accord avec ces valeurs de $\tau_{m3}^{} \cdot$

II - PHASE PLASTIQUE

A) MODELE UTILISE

Nous avons choisi d'interpréter nos résultats en ne tenant compte que du terme intramoléculaire dans T_{17} . On sait, en effet que l'introduction du terme inter-moléculaire ne fait varier, au maximum les temps de résidence que de 20% ; l'amplitude des minima des temps de relaxation ne varie pratiquement pas. En tenant compte de la structure (Chapitre II) et de l'hypothèse des forces centrales, nous avons effectué les affinements avec deux temps de résidence :

> $\tau_{c,3}$: temps de résidence de l'axe C-C = N sur un axe d'ordre 4 du réseau cubique, avant de sauter vers une autre position d'équilibre proche voisine.

 τ_{m12} : temps de résidence avant que la molécule effectue une rotation uniaxiale d'ordre 12 autour de son axe dipôlaire.

B) PREMIERE DETERMINATION DE τ_{c3} ET τ_{m12}

Une première estimation des 2 temps de résidence peut être donnée en utilisant les valeurs expérimentales des temps de relaxation $(T_{1z} et T_{1\rho})$ correspondant aux zones linéaires des figures VII-1 et 2.Ces zones correspondent suivant leur pente positive ou négative aux cas de longue ou courte corrélation. Il est évident que l'on a intérêt à utiliser les courbes expérimentales présentant les zones linéaires les plus étendues.

* Estimation de τ_{c3}

Dans la gamme de température : $2.5 < \frac{10^3}{T} < 3.5$ (Fig.VII-2),on trouve que :

$$T_{10} = 145 \times 10^3 \exp(-5567/T)(s)$$

Dans cette gamme de température, l'équation (IV-58) se simplifie $(\overline{\Psi}_{4} = o)$:

$$T_{1\rho}^{-1} \# \frac{1}{\eta} \overline{M_2(intra)} \overline{\psi}_4 L(2\omega_1, \tau_E)$$

avec $\overline{\Psi}_4 = 0.253$

Le terme $\eta \cong 1.6$ correspond au fait que le minimum de T_{1p} est environ 1.6 trop élevé par rapport à sa valeur théorique.

En "extrême narrowing" ($\omega_1 \tau_E << 1$; $\frac{10^3}{T} < 3.5$), cette équation se simplifie et devient :

$$T_{1\rho}^{-1} # \frac{2}{3\eta} \overline{M_2(intra)} \overline{\Psi}_4 \tau_{c3}$$

En utilisant la valeur théorique de $\overline{M_2(intra)} = 16.4G^2$ dans la relation précédente, on obtient une première estimation de $\tau_{c,3}$:

$$\tau_{c3} = 5.5 \times 10^{-15} \exp(5567/T)(s)$$



<u>FIGURE VII-1</u> : Temps de relaxation T_{1z} mesurés dans la phase plastique du CN-ADM.

+155-



<u>FIGURE VII-2</u> : Temps de relaxation $T_{1\rho}$ mesurés à la fréquence 100 MHz pour différentes valeurs de ${\rm H}_1$

-156-

.

* Estimation de τ_{m12}

Le comportement linéaire des points expérimentaux de T_{1z} obtenus sur l'AM 400 entre 240 et 320°K permet d'obtenir (Fig.VII-1) :

 $T_{1z} = 193 \exp(-1188/T)(s)$

Dans cette zone, on est en extrême narrowing et l'équation IV-4 s'écrit :

$$T_{1z}^{-1} = \frac{10}{3} \quad \overline{M_2(intra)} \left\{ (\bar{\psi}_2 + \bar{\psi}_5) \tau_{n1} + (\bar{\psi}_3 + \bar{\psi}_6) \tau_{n2} \right\}$$

avec :

$$\tau_{r,1} = \frac{2\tau_{m12}}{2 - \sqrt{3}}$$
 et $\tau_{r,2} = 2\tau_{m12}$

 $\overline{\psi}_2 = 0.337$; $\overline{\psi}_3 = 0.205$; $\overline{\psi}_5 = 0$; $\overline{\psi}_6 = 0.205$

En remplaçant de nouveau $\overline{M_2(intra)}$ = 16.4 G², dans la relation précédente, on obtient :

$$\tau_{m12} = 3.90 \times 10^{-14} \exp(1188/T)(s)$$

C) <u>AFFINEMENT DE $\tau_{c3} \equiv T DE \tau_{m12}$ SUR LES VALEURS EXPERIMENTALES DE T_{1z} </u> <u>MESUREES A $\omega_0 = 100 \text{ MHz}$.</u>

Nous avons décidé d'affiner le modèle dynamique décrit au chapitre IV sur les données obtenues à 100 MHz. En effet, c'est à cette fréquence que nous avons obtenu l'ensemble des mesures expérimentales les plus précises et les plus complètes pour déterminer τ_{c3} et τ_{m12} .

A priori, nous ne disposons que de trois paramètres dans ce modèle : $\overline{M_2(intra)}$, τ_{c3} et τ_{m12} . Le meilleur affinement des valeurs expérimentales a été obtenu pour :

$$\overline{M_2(intra)} = (14.7 \pm 0.3)G^2$$

$$\tau_{c3} = (3.4 \pm 1.9) \ 10^{-15} \ \exp(\frac{5470(200)}{T}) \ (s)$$

$$\tau_{m12} = (3.9 \pm .6) \ 10^{-14} \ \exp(\frac{1206(37)}{T}) \ (s)$$

- 157 -



 $(\tau_{c3} et \tau_{m12}).$

La valeur affinée du second moment (14.7 G^2) est en bon accord avec celle calculée (16.4 G^2). Cette légère différence provient probablement des librations moléculaires non prises en compte dans notre modèle et qui ont pour effet de réduire le second moment |1|.

Lorsqu'on utilise les valeurs précédemment obtenues, on obtient un accord très satisfaisant avec toutes les autres fréquences de mesure expérimentales (Fig.VII-3)

D) AFFINEMENT DE τ_{c3} SUR LE T_{10} A $\omega_0 = 100$ MHz

Nous avons affiné les valeurs de T_{1p} mesurées entre 240°K et 400°K en utilisant l'équation (IV-58). La valeur de $\overline{M_2(intra)}$ a été fixée à celle obtenue lors de l'affinement de T_{1z} à 100 MHz, c'est-à-dire 14.7 G². Le meilleur affinement a été obtenu pour les valeurs suivantes : (Fig.VII-4)

$$\eta = 1.58$$
 (1)
 $T_{c_3} = -1.92(2) \ 10^{-16} \ \exp(\frac{5941}{T}(34))$ (s)

E) <u>AUTODIFFUSION (τ_D) </u>

Aux températures élevées, proches de la fusion, la valeur de T_{1p} redécroît. Ceci est lié à l'apparition de la self-diffusion. Si on appelle T_{1p}(D) et T_{1p}(R) les contributions au T_{1p} dues à la self-diffusion et aux réorientations de l'axe dipôlaire, on peut écrire :

$$T_{1\rho}^{-1} = T_{1\rho}^{-1}(D) + T_{1\rho}^{-1}(R)$$

Puisque nous connaissons $T_{1\rho}^{exp}(R)$, nous pouvons déterminer $T_{1\rho}^{exp}(D)$ et donc τ_D en utilisant la formule (IV-21) que nous rappelons :

$$T_{1\rho}^{-1}$$
 (D) = $\frac{\omega_1^2 \tau_D}{1.5 \alpha M_{2i}}$

avec $M_{2i} = 0.7 \text{ G}^2$ (Fig.II-21) ; $\alpha = 0.2857$.

On trouve ainsi : $\tau_D = 2.4 \text{ mS}$ à T = 420 °K.



plastique par un modèle à un seul mouvement (τ_{c3})

- 160-

Etant donné la très faible zone de température où l'auto-diffusion a été observée, il est illusoire de vouloir affiner une loi d'Arrhénius pour τ_n .

III - PHASE VITREUSE

Dans la phase vitreuse du CN-ADM la relaxation de T_{1z} ne peut être liée qu'au mouvement de rotation uniaxiale des molécules, puisque le basculement de l'axe dipôlaire est bloqué comme l'ont montré les résultats de la relaxation diélectrique. Sur la figure VII-5, nous avons représenté les points expérimentaux de T_{1z} mesurés à 100 et 200 MHz. Sur la même figure, nous avons représenté également l'extrapolation dans la phase I_g de T_{1z} calculé avec un modèle de rotation uniaxiale d'ordre 12 à temps de résidence unique, identique à celui utilisé dans la phase I. On remarque très clairement le décalage qui existe entre ces valeurs théoriques et celles expérimentales. Le modèle de rotation uniaxiale d'ordre 12 à temps de résidence unique utilisé avec succès dans la phase plastique n'est donc plus valable dans la phase vitreuse.

Dans la phase I_g , ni la structure cristalline ni la position d'équilibre des axes dipôlaires n'ont changé par rapport à celles de la phase plastique. Etant donné que la symétrie moléculaire est C_{3v} , on peut ainsi envisager que le type de rotations uniaxiales ne soit plus le même en phase vitreuse que dans la phase I. Il serait en effet possible que dans la phase vitreuse la rotation uniaxiale devienne d'ordre 3 ou 6. Mais cette hypothèse est à exclure, car dans ce cas aussi, puisqu'on est en longues corrélations, on devrait observer des T_{1z} proportionnels au carré de la fréquence ω_0 ; ce qui n'a pas été observé.

Une autre hypothèse est de dire que dans cet état vitreux les molécules du CN-ADM ne sont pas toutes affectées par le même mouvement de rotation uniaxiale.

En effet, avec l'installation progressive de domaines antiferroélectriques (§ Chapitre II) en phase vitreuse, il est possible d'envisager que l'environnement perçu par les molécules n'est plus le même pour toutes. En relation avec la symétrie moléculaire (C_{3v}) et les résultats de la



structure de la phase I_g, il est possible d'imaginer que dans cette phase les molécules peuvent être affectées de mouvements de rotations uniaxiales d'ordre 3,6 et 12. Si on suppose que toutes ces rotations ont la même probabilité de se produire, on peut en première approximation traiter la relaxation due à ces mouvements avec un modèle de diffusion rotationnelle (équation IV-54). La valeur de τ_u qui intervient dans cette équation, peut être estimée à partir de celle de τ_{m12} par la relation suivante : $\tau_u = 4.5 \tau_{m12}$. Ce modèle donne les courbes de T_{1z} représentées sur la figure (VII-6). Maintenant, si l'on compare les valeurs de T_{1z} mesurées juste au voisinage de T_g, avec celles calculées on constate qu'il n'existe pas entre elles une différence notable. Cependant les points expérimentaux situés en-dessous de T_g sont nettement décalés par rapport à celles théoriques.

Il est maintenant clair que tous les modèles qui supposent un seul temps de résidence pour décrire la rotation uniaxiale dans la phase vitreuse sont inadéquats.

Ceci nous amène à considérer que dans l'état vitreux du CN-ADM les rotations uniaxiales correspondent à une distribution de temps de résidence, comme celà est souvent le cas dans les verres usuels | 2|.

Si on regarde les valeurs expérimentales de T_{1z} , on se rend compte que l'effet de la distribution reste relativement faible juste en-dessous de T_g . En effet, les amplitudes des minima de T_{1z} mesurés à 100 et 200 MHzs correspondant quasiment aux valeurs théoriques calculées avec le modèle B.P.P. à temps de résidence unique.

Lorsque la température décroît la largeur de cette distribution doit croître assez rapidement pour que les courbes de T_{1z} prennent l'allure observée.

Cependant, nous avons vu au chapitre V qu'en présence d'une distribution, la dépendance par rapport à ω_0 du T_{1z} à une température donnée est en : $(\omega_0)^{1+x}$ lorsqu'on est en longues corrélations : $\omega_0^{T} >> 1$. Dans ces conditions, les valeurs des T_{1z} mesurées à 100 et 200 MHz doivent se correspondre par la relation : $T_{1z}(200) = (2^{1+x}) T_{1z}(100)$. Or le rapport observé

-164-



expérimentalement vaut 1.3 de sorte qu'aucune des distributions envisagées dans le chapitre V ne peut rendre compte de ce rapport.

En conclusion, nous pouvons donc dire que :

- Dans la phase vitreuse du CN-ADM, la rotation uniaxiale des molécules ne peut être décrite par un modèle à temps de résidence unique. L'hypothèse d'une distribution de ces temps de résidence liée à l'inhomogénéité de l'ordre local a été envisagée. Cette distribution assez faible au voisinage de T_g croît rapidement lorsque la température décroît.

Cependant aucune des distributions envisagées n'a permis de décrire le comportement de la relaxation T_{1z} mesurée. En dépit de celà, nous pouvons dire que le comportement "anormal" de T_{1z} dans la phase vitreuse du CN-ADM traduit dans cette phase l'apparition de l'inhomogénéité locale observée par les différentes techniques.

IV - DISCUSSION ET COMPARAISON DES RESULTATS PRECEDENTS AVEC CEUX ISSUS DES

AUTRES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A) τ_{c3} DANS LA PHASE PLASTIQUE

Nous pouvons comparer les valeurs de τ_{c3} obtenues par le T_{1z} et le $T_{1\rho}$ à celles déduites des mesures de la relaxation diélectrique (§ chapitre II). Nous constatons sur la figure VII-7 que dans tous les cas les valeurs de τ_{c3} sont identiques aux barres d'erreurs près. Ceci était loin d'être le cas (Fig.II-15) lorsque l'on utilisait un modèle de diffusion rotationnelle en RMN.

B) τ_{m12} DANS LA PHASE PLASTIQUE

Les valeurs de τ_{m12} déduites de la diffusion neutronique cohérente et des valeurs de T_{1z} sont représentées sur la figure VII-8. Nous constatons là aussi un accord satisfaisant entre les deux résultats.







-167-

C) τ_{m3} DANS LA PHASE MONOCLINIQUE

Le spectre de diffusion incohérente neutronique obtenu dans la phase monoclinique à T = 275K (§ chapitre II) est représenté encore une fois sur la figure VII-9. Aucun élargissement n'est observé sur ce spectre ce qui signifie que la Lorentzienne quasi-élastique a une largeur (H.W.H.M.) inférieure à la résolution de l'appareil qui est de : 5 µev. Ce résultat est cohérent avec la valeur de τ_{m3} obtenue en RMN. En effet, à T = 275k, le τ_{m3} donné par la RMN est de l'ordre de: 10⁻⁷s, ce qui correspond à un mouvement dont l'élargissement quasi-élastique est bien in férieure à la résolution de l'appareil.

D) PHASE VITREUSE

Des mesures de diffusion incohérente des neutrons dans la phase vitreuse du CN-ADM ont été récemment effectuées à Grenoble à l'ILL |3|. Le spectromètre à rétrodiffusion (IN10) utilisé a permis d'obtenir une excellente résolution (F.W.H.M. \cong 0.4 µev) bien adaptée à la relative lenteur des phénomènes observés dans cette phase. La longueur d'onde des neutrons incidents est $\lambda = 6.28$ Å, et les spectres enregistrés correspondent à des vecteurs de diffusion en Q = 1.2 Å⁻¹, 1.55 Å⁻¹, 1.72 Å⁻¹ et 1.93 Å⁻¹.

La trempe de l'échantillon a été effectuée en plongeant directement l'échantillon dans l'azote liquide. Les températures de mesure : 138K, 145K, 149K et 159K sont obtenues en réchauffant lentement l'échantillon. On constate que l'EISF expérimental est très nettement supérieur à ceux théoriques correspondant à une rotation uniaxiale d'ordre 12 ou 3 (Fig.VII-10). La première hypothèse venant à l'esprit est que le CN-ADM aurait recristallisé vers sa phase monoclinique soit durant la trempe soit durant l'enregistrement des spectres. Ceci permettrait en effet d'obtenir un EISF aussi important que ceux observés expérimentalement. Mais cette hypothèse est à écarter pour les raisons essentielles suivantes :

- selon cette hypothèse les EISF les plus importants correspondent à ceux qui ont été enregistrés les derniers aux hautes températures. Or, ce qu'on observe est exactement le contraire : les EISF les plus importants (ceux à basse température) ont été enregistrés les premiers.



FIGURE VII-9 : Spectres de diffusion incohérente des neutrons.

- une étude détaillée de la transformée de Fourier F(Q,t) du signal $S(Q,\omega)$ déconvoluée par la fonction de l'appareil, montre que celle-ci est décrite <u>au moins</u> par 2 exponentielles. Ceci ne peut être dû à la recristallisation laquelle changerait les facteurs de structure mais conserverait pour F(Q,t) une seule exponentielle (Fig.VII-11).

L'hypothèse la plus plausible qui reste est celle d'une distribution de temps de résidence. Dans le cas d'une distribution l'équation de la fonction de diffusion incohérente s'écrit :

$$S_{inc}^{R}(\vec{Q},\omega) = A_{0}(\vec{Q}) \delta(\omega) + \frac{1}{\pi} \sum_{i=1}^{\ell} A_{i}(\vec{Q}) \int_{0}^{\infty} G(\tau,\tau_{m}^{i}) L(\omega,\tau) d\tau$$

 $G(\tau,\tau_m^i)$ est la distribution normée centrée sur la valeur moyenne τ_m^i .

D'après cette expression on remarque que le EISF ne dépend a priori pas de la distribution. Cependant, cette équation ne tient absolument pas compte de la résolution de l'appareil. Lorsque celle-ci est prise en compte, on constate que l'EISF croît avec la largeur de la distribution. En effet, une partie des Lorentziennes de l'équation précédente ont alors une largeur très faible, nettement inférieure à celle de la résolution et elles sont donc comptées comme de la diffusion élastique. Lorsque la largeur de la distribution augmente cette proportion de diffusion quasi-élastique comptée comme élastique augmente ainsi que l'EISF. On remarque donc que la largeur de distribution augmente lorsque la température diminue.

La largeur de la diffusion quasi-élastique confirme l'ordre de grandeur du temps de corrélation moyen observé en RMN.

V - EXPERIENCE DE ¹H RMN SUR MONOCRISTAL

Comme nous ne disposons pas de l'équipement nécessaire, ce type de mesure n'a pu être réalisé pour l'instant. Cependant, les résultats que nous avons obtenu sur poudre dans la phase plastique vont nous permettre d'évaluer à l'aide du modèle utilisé dans le chapitre VI ce que l'on obtiendrait sur un monocristal. Nous avons vu (équation IV-29) que la relaxation longitudinale $(T_{1z} \text{ et } T_{1\rho})$ d'un monocristal dépend de l'orientation du champ $\overrightarrow{H_0}$ par rapport au réseau cristallin.

Comme nous disposons d'un excellent laboratoire de cristallogénèse, notre intention était d'effectuer la mesure du temps de relaxation longitudinale T_{1z} en fonction de l'orientation de \vec{H}_0 par rapport au réseau cristallin de la phase plastique. Ceci nous aurait permis d'obtenir pour chaque fréquence ω_0 de mesure, différentes courbes de T_{1z} correspondant aux différentes orientations choisies pour le champ \vec{H}_0 .

Les mesures sur monocristal sont donc plus riches en renseignements sur la dynamique moléculaire que celles effectuées sur poudre où l'on se contente d'obtenir une courbe unique pour chaque fréquence de mesure.

Dans le cas du CN-ADM, si l'on veut tirer le maximum d'informations d'une étude de T_{1z} sur un monocristal, il est nécessaire de tenir compte des remarques suivantes :

1) - Il est obligatoire de ne pas se situer dans la zone de température correspondant aux "courtes corrélations". En effet, dans ce cas les valeurs de T_{1z} mesurées sur poudre ou sur monocristal sont identiques (Equation IV-42).

2) - A haute température le CN-ADM présente une très grande sublimation et en-dessous de 260°K, il recristallise vers sa phase monoclinique. Pour ces deux raisons, les mesures de T_{1z} sur monocristal doivent être effectuées dans la gamme de température comprise entre 260 et 360°K.

Sur la figure VII-13 nous avons représenté les courbes calculées à l'aide de l'équation (IV-38) en utilisant un modèle à deux mouvements (τ_{c3} et τ_{m12}) avec les paramètres déduits de l'affinement des T_{1z} mesurés sur poudre dans la phase plastique. Trois directions principales ont été choisies pour \vec{H}_0 :(001), (011) et (111), pour chacune des trois fréquences de mesure suivantes : 100, 30 et 20 MHz.

Tenant compte des deux remarques citées auparavant, on constate que l'étude de $T_{1Z} \operatorname{sur} C_{10}H_{15}CN$ monocristal doit être effectuée sur des spectromètres à bas champs, par exemple $\omega_0 = 20$ ou 10 MHz.

-171-

On remarque également que les valeurs de T_{1z} correspondant aux orientations <110> et <111> de \vec{H}_0 sont légèrement différentes. Si l'on tient compte de la contribution inter-moléculaire quasi-isotrope que nous avons négligée et de l'incertitude expérimentale sur les mesures des T_{1z}, les valeurs expérimentales correspondant à ces directions seraient identiques.

Cependant, il n'en est pas de même pour les valeurs de T_{1z} correspondant aux directions de \vec{H}_0 : <100> et <111>. En effet, en dehors de la zone du retrécissement extrême, il existe entre ces valeurs un rapport moyen de l'ordre de 1.8 ; ceci est expérimentalement facile à observer.

En conclusion, nous pouvons donc dire que l'étude du T_{1z} du $C_{10}H_{15}CN$ monocristal peut apporter des renseignements supplémentaires quand à la dynamique moléculaire de la phase plastique. Pour qu'une telle étude puisse se faire dans des conditions convenables, il faudrait disposer des spectromètres appropriés !



<u>FIGURE VII-10</u> : Points expérimentaux de l'E.S.F. mesurés dans la phase vitreuse du CN-ADM

----- courbes calculées à partir d'un modèle de rotation uniaxiale d'ordre N à temps de résidence unique 2174-



FIGURE VII-11 : Fonction de diffusion rotationnelle intermédiaire en fonction de temps : la décroissance n'est pas monoexponentielle.



FIGURE VII-12 : Temps de résidence moléculaire en fonction de la température obtenus par les différentes techniques.



BIBLIOGRAPHIE

- |1| J.P. AMOUREUX
 Thèse ès Sciences Physiques
 Université Lille I (1981)
- |2| D.W. Mc CALL, D.C. DOUGLASS et D.R. FALCONE J.Phys.(1969), 50, 3839.
- |3| M. BEE, M. FOULON, J.P. AMOUREUX, C. CAUCHETEUX and C. POINSIGNON J.Phys. (1986)(accepté pour publication).

<u>CHAPITRE VIII</u>

CONCLUSION


-181-

Le but de notre travail était l'étude quantitative en RMN impulsionnelle des mouvements moléculaires du cyanoadamantane.

Dans ces méthodes l'information concernant la dynamique moléculaire est fournie par l'étude des temps de relaxation spin-réseau (T_1) et spin-spin (T_2) des différents noyaux constituant la molécule.

Dans les expressions de ces temps T_1 et T_2 la dynamique moléculaire est prise en compte par les fonctions d'auto-corrélation des harmoniques sphériques d'ordre 2. En utilisant la théorie des groupes nous avons pu calculer les fonctions d'auto-corrélation intra-moléculaires correspondant aux réorientations moléculaires lorsque celles-ci sont descriptibles par le groupe produit $0_h \otimes C_{12}$. Quant à celles relatives aux mouvements d'autodiffusion, elles sont connues depuis longtemps et nous n'avons fait que les reprendre.

Nous avons interprété les valeurs expérimentales des temps de relaxation spin-réseau (T_{1z} et $T_{1\rho}$) du proton mesurées dans les différentes phases cristallines du cyanoadamantane en utilisant ces fonctions d'autocorrélation.

* Dans la phase plastique (I) l'analyse des temps de relaxation T_{1z} mesurés à 30, 60, 100, 200 et 400 MHz, nous a permis de mettre en évidence deux types de mouvements moléculaires : une rotation uniaxiale de la molécule autour de son axe dipôlaire et un basculement de ce dipôle entre les axes <001> du réseau cristallin cubique. L'interprétation des valeurs expérimentales des T_{1z} a grandement été facilitée par le fait que ces deux mouvements étant de fréquences très différentes apparaissent à des températures très différentes. Cette interprétation a été confirmée par les mesures de diffusion incohérente des neutrons et de relaxation diélectrique qui donnent les mêmes paramètres dynamiques. Dans cette même phase les mesures de $T_{1\rho}$ à 100 MHz nous ont permis d'observer deux mouvements. Le premier correspond au basculement de l'axe dipôlaire déjà mis en évidence par les mesures de T_{1z} et le second à un mouvement d'auto-diffusion très lent. Cependant ce dernier mouvement n'a pu être étudié de manière détaillée car il ne se manifeste que près de la fusion.

* Dans la phase basse température (II), les mesures de T_{1z} à 30 et 100 MHz ont permis de montrer l'existence d'une rotation uniaxiale d'ordre 3 très lente en accord avec les mesures de diffusion incohérente des neutrons.

* Dans la phase vitreuse, les mesures de T_{1z} à 100 et 200 MHz montrent la persistance d'une rotation uniaxiale des molécules autour de leur axe dipôlaire. Cependant, les courbes expérimentales $log(T_{1z}) = f(10^3/T)$ ne correspondent plus à ce qu'elles devraient être théoriquement dans le cas d'une rotation à temps de résidence unique. C'est pourquoi nous avons essayé d'interpréter nos mesures en introduisant l'hypothèse de temps de résidence distribués. Cette hypothèse, confirmée par la diffusion incohérente des neutrons, nous avait été suggérée par l'inhomogénéité de l'ordre local dans cette phase mis en évidence en diffusion neutronique cohérente, Raman et des rayons X.

Cependant contrairement à notre attente les distributions que nous avons utilisées n'ont permis de rendre compte que qualitativement des résultats expérimentaux. Ceci provient certainement du fait que les diverses mesures ont été effectuées sur un échantillon dont le passé thermique variait : vitesse de trempe, conditions de recuit. Les paramètres décrivant ce passé thermique sont très difficiles à maîtriser et ils influent sur ceux décrivant les distributions et donc les valeurs de T_{1z} . Dans l'avenir nous espérons poursuivre nos études en RMN dans deux directions :

- Nous analyserons tout d'abord la relaxation longitudinale $T_{1z}^{}$ du cyanoadamantane monocristallin suivant l'orientation de $\vec{H}_0^{}$ par rapport aux axes du réseau cristallin cubique dans la phase plastique. Ceci nous permettra de vérifier de façon plus précise le formalisme décrit au chapitre VI.

- Nous espérons élargir le champ d'investigation de la phase cristal vitreux dans la direction des mélanges $C_{10}H_{15}-CN_x-Cl_{1-x}$. En effet, l'introduction du chloroadamantane dans le cyanoadamantane permet d'obtenir une phase vitreuse pour x < 0.4 et entraîne une modification importante de la barrière de potentiel correspondant au basculement des dipôles. Dans ce sens une étude de ces mélanges permettrait d'observer l'influence du paramètre x sur l'existence ou non d'une phase cristal vitreux et la variation de la dynamique des

rotations moléculaires. Dans ces mélanges le basculement des dipôles CN est accéléré et ceux de *C*-(2ralentis. Cependant les valeurs des T₁ en proton ne nous donneront qu'une valeur moyennée des temps de résidences correspondants. En effet dans ces mesures une seule raie d'absorption sera observable et de plus la courbe $log(T_{1z}) = f(10^3/T)$ n'aura qu'un seul minimum en basse température, comme dans le chloroadamantane pur |1, 2|

La seule solution pour obtenir la dynamique détaillée de ces mélanges syncristallisés sera d'analyser le T_{1z} de l'azote, du chlore et des 9 carbones différents. Cependant ceci nécessite de disposer d'un MAS en température, d'un découpleur proton et de savoir traiter théoriquement la relaxation des carbones en présence de 2 quadrupôles : N et Cl.

BIBLIOGRAPHIE

/

- 1 J.P. AMOUREUX, J. VIRLET et A. ELMORCHAD Communication privée (1986)
- 2 | I. URSU, R. GROSESCU, M. LUPU et M. LAZARESCU Rev. Roum. Phys. (1983). Tome 28 n° 9, 789-814

ŧ

. ¹. 11.

ANNEXE I

RELAXATION DIELECTRIQUE

9 .

A - PERMITTIVITE COMPLEXE D'UN DOMAINE DE RELAXATION A TEMPS UNIQUE

1) ANALYSE A PARTIR DU FORMALISME PHENOMENOLOGIQUE

Considérons un diélectrique formé de molécules ayant des dipôles électriques permanents orientables. C'est le cas par exemple de la plupart des adamantanes substitués en phase plastique. En absence de champ électrique externe, les dipôles sont orientés de façon désordonnée dans toutes les directions avec une égale probabilité et par conséquent la polarisation du diélectrique est nulle.

En présence d'un champ électrique statique les dipôles tendent à s'orienter parallèlement au champ électrique donnant ainsi naissance à une polarisation $\overrightarrow{P_0}$.

Si à l'instant t = 0, on supprime le champ électrique, par suite des chocs moléculaires dus à la température, les dipôles vont s'orienter de façon de plus en plus aléatoire et pour un temps $t \rightarrow \infty$ P = 0 : c'est le phénomène de relaxation diélectrique. Si ce phénomène est à temps de relaxation unique, la loi de décroissance de la polarisation du diélectrique est :

$$P(t) = P_0 \exp(-\frac{t}{\tau_c}) \qquad A-I-1$$

et la constante diélectrique complexe : $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ pour un champ électrique sinusoïdal de pulsation ω est décrite par l'équation de Debye |1| :

$$\varepsilon^{*}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{s} - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau_{c}}$$
 A-I-2

- * $\epsilon^{*}(\omega)$ et $\epsilon^{*}(\omega)$ sont la constante diélectrique et le facteur de perte $e_{i\nu}$.fonction de la fréquence
- * ε_s et ε_{∞} sont les valeurs de la constante diélectrique pour $\omega = 0$ et $\omega = \infty$.

L'équation (A-I-2) conduit à l'expression :

$$(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty}}{2})^2 + {\varepsilon''}^2 = (\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{2})^2$$
 A-I-3

qui est l'équation du cercle de Debye. La fréquence F_c correspondant au maximum de $\varepsilon^{"}(\omega)$:

$$f_{c} = \frac{1}{2\pi \tau_{c}}$$
 A-I-4

est appelée fréquence critique.

L'étude de l'évolution de f_c en fonction de la température

$$f_c = A \exp(\frac{\Delta H}{T})$$
 (A-I-5

permet d'atteindre l'énergie d'activation ΔH du processus de relaxation.

2) ANALYSE A PARTIR DU FORMALISME THEORIQUE

De nombreux auteurs ont proposé différentes théories pour relier la permittivité complexe, qui est une grandeur macroscopique, directement accessible expérimentalement, à la fonction de corrélation dipôlaire microscopique |2,3|. Ces auteurs qui utilisent le formalisme de la réponse linéaire indiqué par TITULAER et DEUTCH |4| obtiennent une relation qui relie la permittivité complexe $\varepsilon^*(\omega)$ d'un système pôlaire anisotrope à la fonction de corrélation dipôlaire $\gamma(t)$ |5|



Le symbole $\langle \rangle_0$ désigne la valeur moyenne prise sur toutes les orientations possibles du dipôle $\vec{\mu}_1$ en l'absence de champ .w désigne une sphère macroscopique au centre de laquelle se situe le dipôle $\vec{\mu}_1$

Selon GLARUM et COLE, la relation entre $\epsilon^*(\omega)$ et $\gamma(t)$ est donnée par la relation suivante |6| :

$$L_{i\omega}[-\dot{\gamma}(t)] = \frac{3(\varepsilon^* - \varepsilon_{\infty})\varepsilon_{s}}{(\varepsilon_{s} - \varepsilon_{\infty})(2\varepsilon_{s} + \varepsilon^*)}$$
 A-I-7

FATUZO et MASON proposent la formule [7] :

$$L_{i\omega}[-\dot{\gamma}(t)] = \frac{(\varepsilon^{*}-\varepsilon_{\infty})(2\varepsilon^{*}+\varepsilon_{\infty})\varepsilon_{s}}{(\varepsilon_{s}-\varepsilon_{\infty})(2\varepsilon_{s}+\varepsilon_{\infty})\varepsilon^{*}}$$
 A-I-8

 $L_{i\omega}$ désigne la transformée de Laplace pour l'argument $i\omega$

$$L_{i\omega}[-\dot{\gamma}(t)] = \int_{0}^{\infty} [-\dot{\gamma}(t)] \exp(-i\omega t) dt \qquad A-I-9$$

 $\dot{\gamma}(t)$ est la dérivée de $\gamma(t)$.

Si $\gamma(t)$ est une exponentielle caractérisée par un seul temps de relaxation τ_{γ} , les équations (A-I-7 et A-I-8) donnent respectivement |8|:

$$\tau_{\gamma} = \frac{2\varepsilon_{s} + \varepsilon_{\infty}}{3\varepsilon_{s}} \times \frac{1}{2\pi f_{c}} \qquad (C.G) \qquad A-I-10$$

$$\tau_{\gamma} = \frac{1}{2\pi f_{c}} \qquad (F.M) \qquad A-I-11$$

La fonction de corrélation $\gamma(t)$ est généralement difficile à évaluer théoriquement. Une hypothèse simplificatrice très souvent admise pour interprêter les résultats expérimentaux, est de négliger la corrélation entre les moments dipôlaires des différentes molécules.

La relation (A-I-6) se réduit alors à la fonction d'autocorrélation d'une simple molécule :

$$C(t) = \frac{1}{\mu^2} \langle \vec{\mu}(0) | \vec{\mu}(t) \rangle_0$$
 A-I-12

on montre |9| que la décroissance initiale de C(t) est reliée au temps de relaxation τ_{γ} de $\gamma(t)$ par la relation suivante |9|:

$$\dot{C}(0) = -g/\tau_{\gamma} \qquad A-I-13$$

g est le facteur de corrélation diélectrique de Kirkwood ; il tient compte des corrélations entre les dipôles permanents des molécules dues aux interactions à courte portée |11|.Dans la théorie de Kirkwood-Fröhlich g est défini de la façon suivante |12| :

$$g = \frac{1}{\mu^2} < \vec{\mu_1} \qquad \sum_i \vec{\mu_i} >_0^{\infty} \qquad A-I-14$$

Si les molécules corrélées ont tendance à orienter leurs moments dipôlaires parallèlement entre eux, alors g>1, si l'ordre local est anti-parallèle : g<1; s'il n'y a pas de corrélations, ou bien des corrélations qui tendent à arranger les dipôles perpendiculairement entre eux alors g = 1 |13|. La formule de Kirkwood-Fröhlich 1141:

$$\varepsilon_{s}^{-}\varepsilon_{\infty} = \frac{3\varepsilon_{s}}{2\varepsilon_{s}^{+}\varepsilon_{\infty}} \left(\frac{\varepsilon_{\infty}^{+}2}{3}\right)^{2} \frac{4\pi N \mu_{v}^{2}}{V 3KT} g$$
 A-I-15

V : volume de l'échantillon

N : nombre de dipôles contenus dans l'échantillon

μ, : moment dipolaire de la molécule en phase gazeuse.

permet de déduire g à partir des valeurs ε_s et ε_∞ expérimentalement mesurables.

B - PERMITTIVITE COMPLEXE D'UN DOMAINE DE RELAXATION DISTRIBUE

Dans certains échantillons dipôlaires, les résultats des mesures diélectriques ne sont pas interprétables si on suppose que le phénomène de relaxation diélectrique est caractérisé par un temps de relaxation unique. En particulier, dans de tels cas, le diagramme Cole-Cole ($\varepsilon^{\prime\prime} = f(\varepsilon^{\prime})$) ne correspond pas à un demi-cercle (A-I-3) centré sur l'axe des abscisses. Un tel comportement est théoriquement interprété en supposant que la fonction de corrélation $\gamma(t)$ (ou d'auto corrélation C(t)) n'est pas une simple exponentielle. Ceci est formellement identique à l'hypothèse d'une distribution de temps de corrélation F(z) avec |15| ($eq [\sqrt{2}]$):

$$Y(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{Z}) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\gamma}}\right) d\mathbf{Z} \qquad A-I-16$$

telle que :

$$F(z) dz = 1$$
 A-I-17

Physiquement, cette distribution peut se concevoir de la façon suivante : le processus de relaxation est gouverné par une fonction de corrélation exponentielle, mais cette fonction n'est pas la même d'un point à un autre dans le milieu considéré.

Cette distribution peut être calculée en tenant compte des interactions atomiques et moléculaires [16,17].

Différentes expressions empiriques sont le plus souvent utilisées pour décrire les variations de la constante diélectrique complexe expérimentale [9].

Les deux plus connues sont :

* La relation de DAVIDSON et COLE |18| :

$$\varepsilon^{*}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{s} - \varepsilon_{\infty}}{(1 + i\omega\tau_{c})^{c}}$$
 A-I-18

* La relation de COLE-COLE |19| :

$$\varepsilon^{\star}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{s} - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau_{c})^{\star}}$$
 A-I-19

 $\mathcal{S}, \mathcal{V}:$ caractérise l'importance de la distribution.

C - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Expérimentalement la relaxation diélectrique d'un composé solide peut être mesurée sur deux types d'échantillon : monocristallin ou sur poudre.

- 193-

Dans le cas d'un réseau cristallin cubique, il a été montré |20| que les résultats obtenus avec ces deux types d'échantillon sont identiques à condition de tenir compte du coefficient de remplissage θ de la poudre par rapport au monocristal. Pour des coefficients de remplissage élevés ($\theta > 0.5$) Böttcher |21| propose la loi de correction suivante :

$$\frac{\varepsilon_{exp}^{*} - 1}{3\varepsilon_{exp}^{*}} = \theta \frac{\varepsilon^{*} - 1}{2\varepsilon_{exp}^{*} + \varepsilon^{*}}$$
 A-I-20

 ε_{exp}^* et ε^* sont respectivement les permittivités diélectriques complexes expérimentale (poudre) et corrigée (monocristal).

•

BIBLIOGRAPHIE

- |1| P. DEBYE, "Polar molecules" Dover Publications New-York (1945).
- |2| S.H. GLARUM J.Chem.Phys. (1960), 33, 1371
- |3| R.H. COLE J.Chem.Phys. (1965), 42, 637.
- [4] U.M. TITULAER et J.M. DEUTCH J.Chem. (1970), 52, 6353.
- |5| CHRISTIAN DRUON Thèse Docteur ès Sciences Université de Lille I (1984)
- |6| GLARUM S.H. Mol.Phys. (1972), 24, 1327.
- FATTUZO E. and MASON P.R.Proc.Phys.Soc.London (1967), 90, 741.
- [8] C.J.F. BOTTCHER and P. BORDEWIJK Theory of electric polarization (1978), Volume II
- 9 BCRDEWIJK P.Z. Naturforsch Teil (1980), A35, 1207-1217.
- 11 DESCAMPS M.
 Thèse Docteur ès Sciences
 Université Lille I (1978).
- |12| KIRKWOOD J. J.Chem.Phys. (1969), 7, 911.

- |13| FONTAINE H. Thèse Docteur ès Sciences Université Lille I (1973).
- |14| FROHLICH H. Theory of Dielectrics (Oxford, Clatendon Press) (1949).
- 15| CONNOR T.H. Trans. Faraday Soc. (1964), 60, 1574.
- |16| MAC DONALD J.P. J.Chem.Phys. (1962), 36, 345.
- |17| VAUGHAN W.E., LOWELL W.S. et SMYTH C.P. J.Chem.Phys. (1962), 36, 753.
- 18 DAVIDSON D.W. et COLE K.S. J.Chem.Phys. (1951), 18, 1484.
- |19| K.S. COLE et R.H. COLE
 J.Chem.Phys. (1941), 9, 341.
- |20| BENNADA D. Thèse de 3ème Cycle Université Lille I (1982).
- |21| BIRKS J.B.
 Progress in dielectrics (LOndon, Heywood books) (1967), V7

ANNEXE II

DIFFUSION INCOHERENTE DES NEUTRONS

.

. .

I - INTRODUCTION

Une propriété très importante des neutrons est d'avoir une longueur d'onde de l'ordre de grandeur des dimensions interatomiques et une énergie comparable à celle des excitations thermiques observées habituellement dans la matière.

Dans une expérience de diffusion neutronique, on analyse les variations de direction et d'énergie des neutrons ayant interagit avec l'échantillon. Les neutrons sont couplés avec la matière par interactions nucléaires avec les noyaux atomiques ou par interactions magnétiques avec les moments éventuellement présents.

Lors du premier type d'interaction (le seul qui nous intéressera désormais) le neutron échange une partie de son énergie et de son impulsion avec les noyaux contenus dans l'échantillon.

Cette variation d'énergie, peut être reliée aux différents mouvements des atomes constituant l'échantillon.

La diffusion inélastique des neutrons est donc une technique d'analyse permettant l'étude de la dynamique moléculaire au même titre que la R.M.N. ou la relaxation diélectrique. Son domaine de fréquence est très large. Il peut aller du μ ev (1 μ v \cong 8.10⁻³ cm⁻¹) à une fraction d'ev.

II - QUELQUES RAPPELS THEORIQUES SUR LA DIFFUSION NEUTRONIQUE

Lors d'une expérience de diffusion neutronique ce que l'on mesure

est la section efficace différentielle |1,2| : $\frac{\partial^2 \sigma(\vec{k},\vec{k}_0)}{\partial \Omega \partial \omega}$. Ce terme

correspond à la proportion des neutrons ayant un vecteur d'onde incident \vec{k}_0 qui sont diffusés à l'intérieur de l'angle d Ω autour du vecteur d'onde \vec{k} avec un échange d'énergie compris entre h ω et h(ω +d ω). On montre que |3| :

-200 -

$$\frac{\partial^2 \sigma(\vec{k}, \vec{k}_0)}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{k}{k_0} \left[\sigma_{\text{inc}} \cdot S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) + \sigma_{\text{coh}} \cdot S_{\text{coh}}(\vec{Q}, \omega) \right]$$
(A-II-1)

 $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ est le vecteur de diffusion et $\sigma_{inc}(\sigma_{coh})$ et $S_{inc}(S_{coh})$ sont respectivement la section efficace et la fonction de diffusion incohérente (ou cohérente).

Certains atomes présentent suivant leurs isotopes des sections efficaces incohérentes et cohérentes très différentes. Celle incohérente de l'hydrogène est très grandedevant toutes celles cohérentes ou incohérentes des autres éléments. Par conséquent, si le nombre d'hydrogènes dans une molécule est suffisamment grand (cas des adamantanes substitués) on peut négliger les autres atomes ainsi que le second membre de droite de l'expression (A-II-1). Dans ce cas, la diffusion est essentiellement incohérente sauf aux valeurs particulières de Q où apparaissent les réflexions de Bragg |4|.

Comme son nom l'indique la diffusion incohérente correspond à une diffusion dans laquelle chaque noyau intervient indépendamment des autres : il n'existe aucune relation de phase entre les ondes diffusées par les noyaux de l'échantillon.

De ce fait, la diffusion neutronique incohérente constitue un moyen adéquat pour étudier la dynamique d'un atome individuel et par là des mouvements monomoléculaires. Désormais, nous ne nous intérèsserons qu'à la diffusion incohérente, c'est-à-dire $S_{inc}(\vec{Q},\omega)$: fonction de diffusion incohérente neutronique.

D'une manière générale, on peut écrire [1,5] :

$$S_{inc}(\vec{Q},\omega) = e^{-Q^2 \langle u^2 \rangle} \left[S_{inc}^R(\vec{Q},\omega) + S_{inc}^I(\vec{Q},\omega) \right]$$
 A-II-2

Le terme $e^{-Q^2 < u^2}$ est un facteur de Debye-Waller qui tient compte des vibrations très rapides : intra-moléculaires et du réseau.

 $\langle u^2 \rangle$ est l'amplitude quadratique moyenne de la projection du déplacement du proton sur \vec{Q} .

 $S_{inc}^{I}(\vec{Q},\omega)$ est un terme inélastique relié à la densité d'état des vibrations moléculaires (phonons) |5|.

 $S_{inc}^{R}(\vec{Q},\omega)$ est le terme quasi-élastique décrivant les mouvements moléculaires lents (réorientations moléculaires) ; il correspond à un transfert d'énergie neutron-proton relativement faible (Fig.A-II-1).

Lorsqu'on étudie la dynamique des réorientations moléculaires on s'intéresse uniquement à la partie quasi-élastique des spectres et on écrit :

$$S_{inc}(\vec{Q},\omega) = e^{-Q^2 \langle u^2 \rangle} \cdot S_{inc}^{R}(\vec{Q},\omega)$$
 A-II-3

Un calcul détaillé de $S_{inc}^{R}(\dot{Q},\omega)$ se trouve dans les références |6,7|, nous nous contenterons de donner l'expression finale :

$$S_{inc}^{R}(\vec{Q},\omega) = A_{0}(\vec{Q})\delta(\omega) + \frac{1}{\pi} \sum_{i=1}^{\ell} A_{i}(\vec{Q})L(\omega,\tau_{i})$$
 A-II-4

Le premier terme de droite correspond à une diffusion purement élastique et le second à une diffusion quasi-élastique. Les fonctions $L(\omega,\tau_i)/\pi$ sont des Lorentziennes normalisées à l'unité. Leur nombre (ℓ) dépend du modèle considéré.

Le second membre de (A-II-4) contient donc toute l'information en ce qui concerne l'évolution dans le temps des réorientations moléculaires.

Les coefficients $A_i(\vec{Q})$ sont les facteurs de structure incohérents quasi-élastiques (i \neq 0) ou élastiques (i = 0). Ils sont reliés entre eux par la relation [5] :

$$\begin{array}{ccc}
\mathfrak{Q} \\
\mathfrak{i} \stackrel{\sim}{=} 0 \\
\mathfrak{i} \stackrel{\sim}{=} 0
\end{array} \quad A_{\mathfrak{i}}(\vec{Q}) = 1 \qquad \forall \vec{Q} \qquad A-II-5
\end{array}$$

Le facteur de structure incohérent élastique $A_0(\vec{Q})$ (EISF) contient toute l'information sur l'aspect statique du type de mouvements effectués par la molécule. En effet, $A_0(\vec{Q})$ ne dépend que des positions moyennes (par rapport au temps) atteintes par le proton au cours des réorientations moléculaires |5|. L'EISF représente donc la proportion de neutrons diffusés dans chaque spectre de façon purement élastique. La diffusion quasi-élastique provient du second terme de la relation (A-II-4). Lorsque l'élargissement quasi-élastique est suffisant, les spectres obtenus expérimentalement présentent l'aspect d'un pic élastique étroit dont la largeur est celle de la fonction de l'appareil, superposé à une composante quasi-élastique beaucoup plus large d'allure Lorentzienne (Fig.A-II-2).

Dans ces conditions, on peut déterminer $A_0(\vec{Q})$ à partir de l'intégrale des spectres. En effet, on montre |5|:

$$A_{o}(\vec{Q}) = \frac{I_{e1}(\vec{Q})}{I_{e1}(\vec{Q}) + I_{q}(\vec{Q})}$$
 A-II-6

 $I_{el}(\vec{Q})$ et $I_{q}(\vec{Q})$ représentent respectivement les intensités diffusées élastiques et quasi-élastiques.

La comparaison de la courbe expérimentale de $A_0(\vec{Q})$ avec celle calculée théoriquement permet de tester la validité du modèle de réorientations moléculaires choisi.

La détermination des temps de corrélation τ_i (et par suite des temps de résidence moléculaire), se fait en affinant l'expression (A-II-5), convoluée avec la fonction de l'appareil sur les spectres expérimentaux [5].

III - FONCTION DE DIFFUSION INCOHERENTE RELATIVE A UNE ROTATION UNIAXIALE PURE

La fonction de diffusion rotationnelle incohérente $S_m^R(\vec{Q}, \omega)$ est la transformée de Fourrier par rapport au temps de la fonction de diffusion rotationnelle intermédiaire $I_{inc}^R(\vec{Q},t)$ donnée par |8|:

$$I_{inc}^{R}(\vec{Q},t) = \iint e^{-i\vec{Q}(\vec{R}(\Omega)-\vec{R}(\Omega_{0}))} P(\Omega,\Omega_{0},t)P(\Omega_{0})d\Omega d\Omega_{0} \qquad A-II-7$$

Les intégrales portent sur toutes les orientations possibles de la molécule Ω à l'instant t et Ω_{c} à l'instant initial t = 0

 $\stackrel{\tau}{R}(\Omega)$ est un vecteur définissant la position du proton, à partir du centre de gravité de la molécule dans l'orientation.

 $P(\Omega, \Omega_0, t)$ est la probabilité conditionnelle de trouver la molécule au temps t dans l'orientation Ω si elle était dans l'orientation Ω_0 à t = 0. $P(\Omega_0)$ est la fonction de distribution des orientations initiales |9|.

C'est dans la détermination de la probabilité conditionnelle $P(\Omega,\Omega_0,t)$ qu'interviennent les différents modèles qui décrivent les rotations moléculaires .

a - Modèle de saut pour une rotation uniaxiale pure

Ce modèle suppose que le nombre d'orientations accessibles à une molécule est fini. On suppose que la molécule saute d'une orientation d'équilibre à une autre en un temps suffisamment court devant le temps qui sépare deux sauts successifs. Dans ce cas, lorsqu'un proton décrit des rotations d'ordre ℓ sur un cercle de rayon r, les facteurs de structure et les temps de corrélation de l'équation (A-II-4) dans le cas d'un échantillon polycristallin s'écrivent |10,11| :

$$A_{i}(\vec{Q}) = \frac{1}{\ell} \sum_{j=1}^{\ell} \int_{0} \left[2Q.r \sin(\frac{\pi j}{\ell}) \right] \cos(\frac{2\pi i j}{\ell}) \qquad A-II-8$$

$$\frac{1}{\tau_j} = \frac{2}{\tau_{m\ell}} \quad \sin^2(\frac{\pi j}{\ell})$$
 A-II-9

 \int_0 est la fonction de Bessel sphérique d'ordre zéro et $\tau_{m\ell}$ est le temps que la molécule attend avant de sauter vers une position d'équilibre proche voisine par la rotation d'ordre ℓ .

b - Modèle de diffusion rotationnelle uniaxiaLe

Dans ce modèle, on suppose que la molécule effectue des sauts plus ou moins aléatoires entre deux orientations voisines réparties au hasard autour d'un are. Dans ce cas, on montre que $S_{inc}^{R}(\vec{Q},t)$ valable pour un monocristal s'écrit |3|:

$$S_{inc}^{R}(\vec{Q},t) = J_{0}^{2}(Qr \sin \beta) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} J_{m}^{2}(Qr \sin \beta)L(\omega,1/m^{2}Dr)$$
A-II-10

 J_m est la fonction de Bessel cylindrique de première espèce, Dr est la constante de diffusion rotationnelle et β est l'angle entre Q et l'axe de rotation moléculaire.

Dans le cas d'un échantillon de poudre, l'équation (A-II-10) doit être moyennée sur toutes les valeurs de β . Malheureusement aucune expression analytique de cette moyenne ne peut être donnée. En fait, pour les valeurs usuelles de Q (Qr \leq 3), on peut montrer |10,3| que (A-II-10) et (A-II-8) conduisent au même résultat pour un échantillon de poudre si le nombre de sauts $\ell \geq \mathbf{6}$.

Dans ce cas la constante de diffusion Dr peut être identifiée avec $\frac{1}{\tau_1}$:

$$Dr \# \frac{1}{\tau_1} = \frac{2}{\tau_{m\ell}} \sin^2 \frac{\pi}{\ell}$$
 A-II-11



FIGURE A-II-1 : Exemples de spectres en temps de vol montrant la séparation très nette entre le pic quasiélastique et la partie inélastique. L'échantillon est de la poudre de succinonitrile à une température de 302 K. On a indiqué pour chacun des spectres l'angle de diffusion correspondant (20). On remarque la très forte diminution de l'intensité du pic quasiélastique due à la fois au fecteur de Debye Waller et à la décroissance du facteur de structure élastique $a_{Q}(Q)$ avec $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$.

-205-



<u>FIGURE A-II-2</u> : Spectres transformés en énergie obtenus après les corrections habituelles d'absorption et d'auto-atténuation (self shielding). L'échantillon est de la poudre de cyanoadamantane aux températures T = 323 K, 373 K. On distingue nettement la séparation entre les deux parties élastique et quasiélastique.

-206-

- 207-

BIBLIDGRAPHIE

- LEADBETTER A.J. and LECHNER R.E."The plastic creptalline state"Ed. J.N. Sherwood, John Wiley and Sons (1979)
- |2| Cours de R. FOURET D.E.A. 3sciences des Matériaux" Université de Lille I
- |3| W. MARSHALL and S.W. LOVESEY "Theory of thermal neutron scattering" (0.U.P.) (1971)
- |4| M. MORE Thèse Docteur ès Sciences Université Lille I (1982)
- [5] M. BEE Thèse Docteur ès Sciences Université Lille I (1981)
- |6| THIBAUDIER C. et VOLINO F. Mol. Phys. (1973), 26, 1281.
- |7| THIBAUDIER C. and VOLINO F. Mol. Phys. (1975), 30, 1159.
- [8] M. YVNEC and R.M. PICK Physics Abstract 02-20-61-50E-G1-50K.
- |9| K.E. LARSSON
 J.Chem.Phys. (1973), 59, 4612.
- [10] DIANOUX A.J., VOLINO F. and HERVET H. Mol.Phys. (1975), 30, 1181.
- |11| HERVET H., VOLINO F., DIANOUX A.J. and LECHNER R.E. J.Phys.Letters (1974), 35, 151.

